

RUI LUIS GONÇALVES DOS REIS

COMPORTAMENTO SOB ESFORÇOS CÍCLICOS DE FADIGA  
EM AMBIENTES FISIOLÓGICOS SIMULADOS DE BIOMATERIAIS  
COM REVESTIMENTO BIO-REACTIVO

FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO

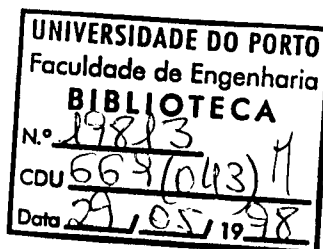
1994

RUI LUÍS GONÇALVES DOS REIS

COMPORTAMENTO SOB ESFORÇOS CÍCLICOS DE FADIGA EM  
AMBIENTES FISIOLÓGICOS SIMULADOS DE BIOMATERIAIS  
COM REVESTIMENTO BIO-REACTIVO

Dissertação submetida à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto  
para obtenção do grau de  
Mestre em Engenharia de Materiais

669(043)  
R212/057  
Test  
Biomaterials



FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO

1994

*ao meu Pai e à Olga*

*"I have yet to see any problem, however complicated,  
which, when you looked at it in the right way, did not  
become still more complicated."*

*Paul Anderson,*

*New Scientist, 25, Sep., (1969), 638*

## **NOTA PRÉVIA**

Esta tese é submetida à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais.

O Mestrado é organizado por cinco Universidades Portuguesas: U.Porto, U.Minho, U.Aveiro, U.Técnica de Lisboa, U.Nova de Lisboa. Na parte escolar do mestrado Rui Luis Gonçalves dos Reis obteve as seguintes classificações:

- Microestrutura e Propriedades dos Materiais - 19 valores
- Processamento de Materiais - 16 valores
- Técnicas Experimentais de Investigação em Materiais - 18 valores
  - ☐ Técnicas baseadas em Raios X - 19 valores
  - ☐ Microscopia Electrónica de Transmissão - 16 valores
- Tecnologia de Materiais - Monografia: "Revestimentos Cerâmicos sobre Substratos Metálicos para Biomateriais Ortopédicos e Dentários"- 17 valores

A que corresponde uma classificação final ponderada da parte escolar do Mestrado de 18 valores.

## **CURRICULUM VITAE**

Rui Luís Gonçalves dos Reis nasceu em Cedofeita, Porto em 1967. Licenciou-se em Engenharia Metalúrgica pela FEUP, em 1990, com 17 valores. Concluiu, em finais de 1992, a parte escolar do Mestrado em Eng<sup>a</sup> de Materiais com 18 valores.

Foi sucessivamente bolseiro COMETT II Bat-Hip numa empresa de biomateriais em Leiden, Holanda por 6 meses, bolseiro de Mestrado da JNICT por 10 meses, Assistente Estagiário no Dep. Eng<sup>a</sup> de Polímeros da U.Minho por 6 meses, e Assistente Estagiário no Dep. Eng<sup>a</sup> Metalúrgica da FEUP, lugar que ocupa desde Abril de 1992. Tem vindo a leccionar diversas disciplinas da licenciatura em Eng<sup>a</sup> Metalúrgica e de Materiais, tendo assumido responsabilidades de regência e orientado seminários de fim de curso.

É membro do Conselho do Departamento e de diversas Sociedades Científicas Portuguesas e Internacionais. Frequentou diversos cursos Europeus avançados e efectou estágios Universitários no Reino Unido.

É co-autor de 6 artigos com referee, 4 em revistas de divulgação internacional, e de 23 comunicações a congressos, dos quais 10 em conferências internacionais.

## **PUBLICAÇÕES**

A presente tese enquadra-se num projecto Brite/Euram "Surface Coatings for Biomaterials" liderado pelo Prof. G.W. Hastings do I.R.C. in Biomedical Materials, Queen Mary & Westfield College, Universidade de Londres. Parte dos resultados apresentados nesta tese foram, já, alvo de publicação nas seguintes revistas e livros de proceedings:

- 1. Rui L. Reis, F.J.Monteiro, G.W. Hastings, "Stability of Hydroxylapatite Plasma-Sprayed Coated Ti-6Al-4V under Cyclic Bending in Simulated Physiological Solutions", Journal of Materials Science: Materials in Medicine, aceite para publicação**
- 2. Rui L. Reis, Olga C. Paiva, F.J.Monteiro, "Caracterização Estrutural de Revestimentos de Hidroxiapatite", 5º Encontro Nacional da SPM, Lisboa, Nov., 1991, 319-326**
- 3. Rui L. Reis, F. J. Monteiro, A. Garrido, " A Method to Test Corrosion-Fatigue Behaviour of Ceramic Coated Biomaterials ", Bioceramics 5, Kyoto, Japão, Nov., 1992, Ed. T. Yamamuro, T. Kokubo, Kobunshi Kankokai, 259-266**
- 4. Rui L. Reis, F.J.Monteiro, "Stability of Hydroxylapatite Plasma-Sprayed Coated Ti-6Al-4V under Cyclic Bending in Simulated Physiological Solutions", 10th European Society for Biomaterials Meeting, Davos, Suíça, Set., 1993, 119**
- 5. Rui L. Reis, A.Garrido, F. J. Monteiro, " Caracterização Electroquímica de Biomateriais Metálicos Revestidos sob Acção de Esforços Cíclicos", 6º Encontro Nacional da SPM, Porto, Nov., 1993, 895-902**
- 6. Rui L. Reis, F.J.Monteiro, "A Method to Test Corrosion-Fatigue Behaviour of Ceramic Coated Biomaterials II: Open Circuit Experiments for Assessing Corrosion-Fatigue Susceptibility", Bioceramics 6, Philadelphia, E.U.A, Nov., 1993, Ed. P. Ducheyne, D. Christiansen, Butterworth-Heinemann, 413-418**

Nota: As publicações mais relevantes são apresentadas no Apêndice 1.

# **ÍNDICE DE MATÉRIAS**

**AGRADECIMENTOS**

**RESUMO**

## **SÍNTESE BIBLIOGRÁFICA**

|                                                                    |           |
|--------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>I. INTRODUÇÃO.....</b>                                          | <b>1</b>  |
| I.1. Biomateriais - Alguns Dados Históricos.....                   | 1         |
| I.2. Materiais de Implante .....                                   | 2         |
| I.3. Algumas Propriedades Exigidas aos Materiais de Implante ..... | 4         |
| I.4. Revestimentos Bio-reactivos sobre Substratos Metálicos.....   | 5         |
| <br><b>II REVESTIMENTOS DE HIDROXIAPATITE SOBRE SUBSTRATOS</b>     |           |
| <b>METÁLICOS. PLASMA-SPRAYING.....</b>                             | <b>8</b>  |
| II.1. Generalidades .....                                          | 8         |
| II.2. Apatites, Hidroxiapatite e Outros Fosfatos de Cálcio.....    | 9         |
| II.3 Preparação de Pós de Hidroxiapatite.....                      | 12        |
| II.4 Métodos de Caracterização de Pós de Hidroxiapatite. ....      | 16        |
| II.5. Substratos Metálicos. Preparação para a deposição. ....      | 24        |
| II.6. Processo de Deposição por Plasma-Spraying.....               | 29        |
| II.7. Caracterização dos Produtos Obtidos. ....                    | 32        |
| <br><b>III. FADIGA E FADIGA-CORROSÃO EM BIOMATERIAIS.....</b>      | <b>40</b> |
| III.1 Estado da Arte.....                                          | 40        |
| III.2. Esforços de Fadiga. ....                                    | 42        |
| III.3. Fadiga de Implantes Metálicos.....                          | 43        |
| III.4 Fadiga-Corrosão em Implantes Metálicos. ....                 | 46        |

## **PARTE EXPERIMENTAL**

|                                                               |           |
|---------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>IV. DESENVOLVIMENTO DE EQUIPAMENTOS E IMPLEMENTAÇÃO DE</b> |           |
| <b>METODOLOGIAS DE TESTE.....</b>                             | <b>53</b> |
| IV.1. Introdução .....                                        | 53        |
| IV.2. Objectivos .....                                        | 53        |
| IV.3. Equipamentos e Metodologias de Teste. ....              | 54        |
| IV.3.1. Componente Mecânica do Sistema .....                  | 54        |

|                                                                                                                  |            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| IV.3.2. Componente Electroquímica do Sistema.....                                                                | 58         |
| IV.3.3 - Sistema de Aquisição de Dados.....                                                                      | 60         |
| <b>V. MATERIAIS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....</b>                                                                | <b>65</b>  |
| V.1. Materiais.....                                                                                              | 65         |
| V.2. Experiências de Fadiga-Corrosão. ....                                                                       | 66         |
| V.3 Técnicas Electroquímicas D.C. ....                                                                           | 68         |
| V.4 Técnicas Electroquímicas A.C. ....                                                                           | 69         |
| V.5 Caracterização morfológica e química das superfícies. Microscopia electrónica e microanálise.....            | 73         |
| V.6 Caracterização estrutural por difracção de raios-X e cálculo da cristalinidade dos revestimentos.....        | 73         |
| V.7. Medição de rugosidades.....                                                                                 | 77         |
| V.8 Ensaio de envelhecimento.....                                                                                | 78         |
| V.9 Libertação iónica e pH das soluções.....                                                                     | 78         |
| <b>VI. RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....</b>                                                                         | <b>80</b>  |
| VI.1. Experiências de Fadiga ao Ar.....                                                                          | 80         |
| VI.2. Experiências de Fadiga-Corrosão em Circuito Aberto. ....                                                   | 81         |
| VI.3.Experiências de Fadiga-Corrosão Potenciostáticas.....                                                       | 86         |
| VI.4. Ensaio de Corrosão D.C.....                                                                                | 86         |
| VI.4.1. Ensaio Potenciodinâmico.....                                                                             | 86         |
| VI.4.2. Ensaio Potenciostático.....                                                                              | 89         |
| VI.5. Ensaio de Corrosão A.C.....                                                                                | 91         |
| VI.6. Degradação dos RevestimentosEspessura e Dissolução.....                                                    | 94         |
| VI.7. Degradação do SubstratoNíveis de Libertação Iónica. ....                                                   | 95         |
| VI.8. Caracterização Estrutural dos Revestimentos. Cristalinidade antes e após os Ensaio de Fadiga-Corrosão..... | 97         |
| VI.9. Caracterização Morfológica e Química das Superfícies.....                                                  | 107        |
| VI.10. Rugosidades.....                                                                                          | 118        |
| VI.11. Ensaio de Envelhecimento.....                                                                             | 120        |
| <b>VII. DISCUSSÃO DE RESULTADOS.....</b>                                                                         | <b>124</b> |
| VII.1. Ensaio de Fadiga-Corrosão. ....                                                                           | 124        |
| VII.2. Ensaio Electroquímico A.C e D.C.....                                                                      | 127        |
| VII.3. Degradação do Revestimento e do Substrato. ....                                                           | 132        |
| VII.4. Caracterização Estrutural.....                                                                            | 134        |
| VII.5. Cristalinidades e Topografia dos Revestimentos.....                                                       | 136        |

|                       |     |
|-----------------------|-----|
| VIII. CONCLUSÕES..... | 139 |
|-----------------------|-----|

|                                           |     |
|-------------------------------------------|-----|
| IX. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS..... | 140 |
|-------------------------------------------|-----|

|                                 |     |
|---------------------------------|-----|
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 142 |
|---------------------------------|-----|

ÍNDICE DE FIGURAS

ÍNDICE DE TABELAS

Apêndice 1 - Publicações mais relevantes

## AGRADECIMENTOS

Devo, antes de mais, agradecer ao Prof. Fernando Jorge Monteiro, meu orientador, por me ter proposto este trabalho e me ter procurado dar as melhores condições possíveis para a sua execução. Agradeço-lhe também as correcções que me aconselhou a introduzir neste texto, que sem dúvida o melhoraram consideravelmente.

O apoio do Prof. Garth Hastings e do Dr. Jonhatan Knowles, do IRC in Biomedical Materials, Queen Mary & Westfield College, University of London, e a disponibilização de equipamentos por parte desta instituição foi indispensável para os estudos estruturais por difracção de raios X.

O Eng<sup>o</sup> António Garrido foi imprescindível no desenvolvimento de equipamentos, selecção de equipamentos electrónicos e sua instalação. Sem a sua colaboração não teria sido possível o desenvolvimento do software BIOFATCOR, para gerir os ensaios e tratar os resultados obtidos.

Agradeço também aos Eng<sup>os</sup> Fernando Oliveira e António Magalhães do LET/DEMEGI da FEUP pela construção da máquina de fadiga por deslocamento imposto e pelo apoio na calibração dos transdutores sempre que tal foi necessário.

A forma como os Doutor Carlos Sá e o Sr. Manuel Mendes, do CEMUP, me ajudaram nos estudos de microscopia electrónica de varrimento não pode, também deixar de ser referida.

Gostaria de expressar a minha mais profunda gratidão às seguintes instituições: FLAD, Fundação Calouste Gulbenkian, Fundação Oriente, CMUP e INEB. Sem o seu suporte financeiro não me teria sido possível apresentar o meu trabalho em algumas das conferências mais importantes no domínio dos Biomateriais e mais particularmente dos Biocerâmicos. A minha presença no Bioceramics 5, Kyoto, Japão, no Bioceramics 6, Philadelphia, E.U.A, e no 10<sup>th</sup> Meeting of the European Society for Biomaterials, Davos, Suíça, contribuíram fortemente para a minha formação, divulgação do meu trabalho e apontaram muitas novas pistas a seguir. Durante os primeiros tempos de trabalho fui bolseiro do Programa Ciência da JNICT pelo que estou reconhecido a esta instituição por ter financiado os meus estudos.

A disponibilização de equipamentos e espaços laboratoriais quer pelo Dep. Eng<sup>a</sup> Metalúrgica da FEUP, quer pelo CIEB, deve também ser agradecida. Devo também

agradecer à Universidade do Porto, e particularmente à FEUP, por me dar o privilégio de ser seu docente e investigador.

Beneficiei também imenso da ajuda que o Prof. Mário Barbosa me deu enquanto responsável local pelo projecto BRITE/EURAM em que esta dissertação se insere, disponibilizando-me verbas para aquisição de equipamentos sem os quais este trabalho não seria possível. O apoio financeiro da comunidade europeia através do contrato BREU 0172C deve também ser reconhecido.

Durante parte do período de tempo em que preparava esta dissertação fui Assistente do Prof. Carlos Bernardo no Dep. Eng<sup>a</sup> de Polímeros da U.Minho. Não posso deixar de lhe agradecer não só a forma como ele sempre me procurou libertar para as minhas actividades de investigação, mas principalmente por ele ter sido, e ser, para mim um exemplo de postura académica e um modelo humano que procuro seguir na minha actividade.

Por último, porque os últimos são os primeiros gostaria de agradecer o incentivo e encorajamento que todos os meus familiares, amigos e colegas sempre me deram ao longo do trabalho. Em particular, tremem-me as palavras ao agradecer ao meu pai que perdi no meio desta dissertação. Ele foi, também, o meu pai científico. Ensinou-me a amar a FEUP, a docência e a investigação desde muito pequeno, e fez crescer em mim a vontade e desejo de "fazer ciência". Infelizmente não está presente para me ver apresentar este trabalho, e sentir que de algum modo desenvolveu em mim algum do seu espírito científico. Obrigado Prof. Alves dos Reis!

Sem o apoio da minha Olga não teria chegado ao fim. Ela foi uma companheira de todos os momentos e motivou-me continuamente. Além de tudo deu-me inúmeras sugestões e ajudou-me num grande número de ensaios. Para o leitor atento o seu toque surge de forma indelével em todas estas páginas.

## RESUMO

A utilização de implantes metálicos revestidos com hidroxiapatite, por plasma-spraying, em aplicações ortopédicas e dentárias é, nos nossos dias, corrente. No entanto, os revestimentos de hidroxiapatite são propositadamente porosos com o objectivo aproveitar a afinidade deste material com o osso humano, facilitando-se assim a ósseo-integração das próteses. Esta estrutura porosa dos revestimentos pode condicionar o comportamento passivo do substrato metálico quando o material, em serviço, se encontrar sujeito a esforços fisiológicos cíclicos. A eventual perda de passividade, mesmo que local, do substrato poderia induzir libertações iónicas extremamente prejudiciais, originando complicações várias ao paciente.

Neste estudo apresenta-se um método de teste deste tipo de sistemas, em que se simula a situação na qual estes se encontram sob acção de cargas cíclicas, em soluções fisiológicas simuladas. Aplica-se uma filosofia de teste distinta da usual. As cargas impostas pretendem apenas fissurar o cerâmico de revestimento, sendo o metal caracterizado electroquimicamente ao longo do tempo. Analisa-se, assim, a possível contribuição da fractura do revestimento, sob acção de cargas cíclicas, para a ocorrência de fenómenos de corrosão localizada.

A primeira parte do trabalho é constituída por uma síntese bibliográfica com a qual se procura definir o estado da arte do problema em estudo. Faz-se uma introdução breve ao campo dos biomateriais, sendo também referidas as formas de produção e caracterização dos revestimentos de hidroxiapatite obtidos por plasma-spraying. Procura-se uma perspectiva não só científica como, sempre que tal se torne relevante, tecnológica. Por último faz-se uma abordagem dos diversos trabalhos publicados sobre a caracterização deste tipo de sistemas, em condições de ocorrência de fadiga e fadiga-corrosão. Discute-se o tipo de abordagem mais típico servindo esta análise de ponto de partida para a parte experimental do trabalho.

Descreve-se, seguidamente, a componente experimental do trabalho, relatando-se o desenvolvimento e implementação de métodos de teste, e respectivos equipamentos, que permitem caracterizar o comportamento de materiais metálicos revestidos com hidroxiapatite, submetidos a esforços de flexão cíclica na presença de ambientes potencialmente agressivos. Descreve-se ainda a concepção de uma máquina de fadiga por flexão pura, para trabalhar em condições de deslocamento imposto, da componente electroquímica do sistema de teste, e do respectivo sistema de aquisição de dados.

São posteriormente promenorizados os materiais e técnicas experimentais a que se recorreu ao longo da presente investigação. Segue-se a descrição dos resultados experimentais obtidos, inicialmente nas experiências de fadiga a seco e depois em duas soluções fisiológicas simuladas. Complementa-se a caracterização electroquímica dos materiais, antes e após a acção de cargas cíclicas, com ensaios de corrosão a.c e d.c. Descreve-se a utilização de técnicas experimentais complementares para caracterizar a degradação dos revestimentos e do substrato, e proceder à sua caracterização morfológica e estrutural, bem como determinar os perfis de rugosidade e a cristalinidade dos revestimentos.

Finalmente discutem-se os resultados obtidos, enumeram-se as principais conclusões do trabalho, e apresentam-se algumas sugestões para futuros trabalhos.

## I. INTRODUÇÃO

### I.1. Biomateriais - Alguns Dados Históricos.

Hoje em dia a importância dos biomateriais é reconhecida mundialmente. Segundo Muster [1] pode-se mesmo dizer que os biomateriais são a raiz da maior revolução terapêutica do último terço do século XX. Não só o seu campo de aplicação se tem vindo a alargar, deixando de estar restrito a situações relativamente críticas, como o seu mercado, em termos de consumo mundial, tem vindo a aumentar constantemente. Ainda segundo aquele autor o crescimento estimado para o consumo de biomateriais é de cerca de 15% por ano até ao fim do século. É previsível que, por volta do ano 2020, nos países mais desenvolvidos da Europa, nos E.U.A, e no Japão, as somas dispendidas com os biomateriais possam chegar a igualar as utilizadas no grande mercado dos produtos farmacêuticos.

A possibilidade de substituir partes do corpo humano por materiais artificiais é um sonho desde há muito acalentado pelos cirurgiões. Actualmente esse tipo de operação começa a ser prática comum [2]. A primeira tentativa ocorreu em 1775, com a fixação de ossos fracturados com recurso a um arame de ferro [3]. Imediatamente surgiram problemas de infecção, sendo as culpas atribuídas ao implante.

Em 1880, Lister suturou com sucesso, uma rótula do joelho fracturada com fio de prata recorrendo à cirurgia "antiséptica". Observou que as feridas dos seus pacientes saravam sem que qualquer infecção ocorresse [3]. A partir daí foi possível começar a fazer a distinção entre uma resposta do organismo que reage ao implante formando um tecido na sua vizinhança e a inflamação provocada por uma possível infecção.

Ao estudar a utilização de materiais metálicos implantados em cães, Zierold, em 1924, deu início ao que se denomina a era moderna da ciência dos biomateriais [3]. Em 1952 Blunt, Hudack e Murray recomendaram a utilização do aço inoxidável 316. A partir dessa data este material tem vindo a ser utilizado em grandes quantidades, particularmente a liga de baixo carbono, 316L. Esta liga é fácil de produzir, relativamente barata (para as aplicações em causa), pode ser obtida com diferentes graus de propriedades mecânicas e apresenta uma resistência à corrosão razoável [4].

O titânio e suas ligas, especialmente o Ti-6Al-4V, têm também sido extensamente utilizadas, desde 1951, quando Jergessen, e Leventhal ao aplicá-lo concluíram que este associava propriedades mecânicas aceitáveis com boa resistência à corrosão [3].

Em 1946 Judet aplicou polimetacrilato de metilo (PMMA) na prótese do cólo do fêmur, iniciando a utilização de polímeros como materiais de implante [3]. No entanto, as fracas propriedades mecânicas e a baixa resistência ao desgaste fizeram com que este tipo de material fosse, muito cedo, abandonado (conquistando para si o campo dos cimentos poliméricos de polimerização *in situ*) e substituído por polietileno de muito alto peso molecular (UHMWPE), o qual tem vindo a ser bastante utilizado em arterioplastia [3].

Já a utilização de cerâmicos é relativamente recente, remontando ao início dos anos 60. Um produto formado por uma alumina ( $Al_2O_3$ ) porosa impregnada com resina epoxi constituiu a primeira utilização com elevada taxa de experimentação clínica. Desde então foram desenvolvidos diversos materiais à base de alumina, titânia, zircónia, misturas destes óxidos com óxido de cálcio [3], fosfatos de cálcio (dos quais se destaca a hidroxiapatite) [5,6,7], etc.

### **1.2. Materiais de Implante.**

Os materiais artificiais correntemente utilizados como biomateriais, em aplicações ortopédicas ou dentárias, são, essencialmente, compostos por metais, compósitos à base de carbono, polímeros e cerâmicos [5,8-12].

No caso particular dos implantes ortopédicos colocam-se basicamente duas alternativas quer em termos de concepção, quer em termos de método de fixação mecânica. De facto, tanto é possível a utilização de implantes metálicos "per si" [7] como de implantes metálicos revestidos com um material cerâmico [13-16]. Em ambos os casos poder-se-á recorrer à fixação mecânica por acção de um cimento, por exemplo polimetacrilato de metilo (PMMA, ou em linguagem menos técnica acrílico) [7], ou à fixação mecânica sem cimento em que se promove a denominada ósseo-integração [7].

De entre os materiais metálicos tem sido vulgar a utilização, essencialmente, de três tipos de ligas: aços inoxidáveis austeníticos de muito baixo carbono (sendo a mais vulgar a liga ASTM 316L), ligas de cobalto-crómio-molibdénio (sendo a mais

vulgar o Vitallium) e ligas de titânio-alumínio-vanádio (sendo a composição mais vulgarizada Ti-6Al-4V) [17]. Apesar desta classe de materiais ser ainda hoje a mais largamente utilizada, verificações diversas têm demonstrado a fraca adequabilidade destes materiais, se usados isoladamente, para aplicações que exijam implantação. Tal facto conjugado com a expansão do campo de aplicação dos materiais biocerâmicos em aplicações dentárias, particularmente em cirurgia maxilo-facial, levou ao desenvolvimento de um novo conceito de biomaterial [7], o biomaterial metálico revestido com um material cerâmico [13-16].

Dentro dos materiais cerâmicos podem distinguir-se três importantes grupos de materiais:

- ☐ óxidos metálicos (de que a alumina é o exemplo típico) [16];
- ☐ cerâmicos à base de fibra de carbono nas suas mais variadas formas [17];
- ☐ fosfatos de cálcio [18].

Uma outra forma de classificar estes materiais, bastante vulgarizada, deve-se a Osborn (1979) [19], e tem em conta o seu comportamento biológico. Desta classificação resultam dois grandes tipos de materiais:

- ☐ cerâmicos bioinertes;
- ☐ cerâmicos bio-reactivos .

Os cerâmicos implantáveis, como revestimento de materiais metálicos, pertencem a estas duas categorias. De entre os materiais bio-reactivos, são de salientar, os fosfatos de cálcio tipo hidroxiapatite. Estes, embora apresentem fracas características mecânicas, são porosos (sob a forma de revestimento) e permitem o crescimento do tecido ósseo através dos seus poros, dada a sua grande semelhança química com este. Fácil será de prever que este material se encontra especialmente indicado para implantes ortopédicos e dentários em que se pretenda promover a ósseo-integração.

Esta solução, que parece aceitável, em termos de compromisso entre a resistência mecânica do implante e o seu comportamento biológico, tem vindo a ser aplicada sobre substratos diversos, donde se destacam as ligas de titânio, em próteses ortopédicas e dentárias [19-21]. Os tecidos parecem integrar-se completamente com a hidroxiapatite, mesmo sob a perigosa acção das cargas funcionais,

particularmente nos primeiros tempos após a implantação. Por outro lado parece confirmar-se que quando o revestimento perturba a biomecânica local do osso o cerâmico é absorvido por macrófagos e novos tecidos crescem nos locais vagos, reaproximando-se do comportamento "ideal" [19].

Uma importante questão que continua a colocar-se, relativamente a estes revestimentos relaciona-se com a sua duração como barreira que impede o contacto dos tecidos com o substrato metálico. Não existem dados conclusivos quanto à influência de possíveis libertações metálicas sobre a degradação da hidroxiapatite e a sua velocidade de dissolução. Alguns estudos começam, no entanto, a preocupar-se com este aspecto do problema [22]. A acção destes iões sobre o processo de reconstrução óssea poderá também ser importante.

Dos materiais bioinertes destacam-se a alumina e a zircónia estabilizada. O seu campo de utilização é bastante distinto já que se procura aproveitar as suas elevadas dureza e resistência ao desgaste associadas à sua alta estabilidade química, que não origina reacções de rejeição. Os biomateriais transmissores de esforço, tipo prótese integral do joelho, são o seu domínio ideal de aplicação.

Os materiais bioinertes são assim designados por, quando expostos a meios fisiológicos, sofrerem apenas pequenas variações químicas, comportando-se de forma quase inerte. A resposta dos tecidos duros à sua presença é a formação de uma membrana fibrosa muito fina (alguns microns), que rodeia o implante [4]. Além da alumina, são exemplos típicos de cerâmicos bioinertes a zircónia e a titânia. Estes cerâmicos são estáveis, exibem elevada biocompatibilidade e capacidade de adesão aos tecidos, e são mais resistentes que os cerâmicos bio-reactivos [23]. O uso deste tipo de materiais como revestimento tem como principal vantagem a elevada resistência ao desgaste obtida. Por outro lado a grande estabilidade, quer química, quer mecânica, mesmo após largos períodos de implantação, permite a utilização de designs complexos.

### **1.3. Propriedades Exigidas aos Materiais de Implante.**

Para que um implante artificial possa ter um comportamento aceitável são necessárias algumas propriedades específicas, das quais se podem citar a título apenas exemplificativo, abstraíndo das especificidades inerentes à aplicação realmente em discussão, as seguintes:

- ❑ resistência mecânica - capacidade de suportar as solicitações funcionais. No corpo humano o implante pode ser sujeito a esforços de tracção, compressão, flexão, torsão e abrasão. Conforme a zona, ou elemento considerado predominará um ou outro tipo de carga, mas em geral a solicitação será uma complexa combinação de esforços. À complexidade das cargas deve ainda ser adicionado, para efeito de análise ou estudo, as suas características dinâmicas [24];
- ❑ biocompatibilidade - características biológicas tais que não induzam fenómenos de rejeição, toxicidade ou alteração local da formação de tecidos [2];
- ❑ bioestabilidade - estabilidade química num dado meio fisiológico [7];
- ❑ baixa velocidade de degradação - resistência à corrosão na presença do meio fisiológico, e à possível ocorrência de fadiga-corrosão ou corrosão sob tensão [25],

entre muitas outras.

### **1.4. Revestimentos Bio-reactivos sobre Substratos Metálicos.**

O desenvolvimento de novos materiais e a optimização de algumas propriedades dos biomateriais usados correntemente assume uma importância crescente. Na tentativa de se obter um material capaz de conjugar todos estes requisitos, foi proposta a aplicação de revestimentos cerâmicos sobre substratos metálicos. Para tal adaptou-se uma técnica, essencialmente, utilizada nas indústrias aeronáutica e automóvel, o plasma-spraying.

A utilização simultânea de materiais metálicos (como substrato) e materiais cerâmicos (como material de revestimento) permite a associação das propriedades mais interessantes de cada um destes materiais. Assim o biocerâmico localizar-se-á na interface directa com o corpo, sendo a substância que este sentirá em primeira instância, e o metal base assegurará a resistência mecânica [7]. Aproveita-se desta forma a biocompatibilidade e resistência à corrosão do cerâmico actuando o metal como suporte mecânico [6]. A  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e a  $\text{ZrO}_2$  foram os primeiros materiais a ser considerados como possíveis revestimentos cerâmicos, sendo os revestimentos bio-reactivos apenas considerados numa fase posterior de desenvolvimento da ciência dos biomateriais [6]. Neste estudo lidaremos com este

último tipo de materiais, que além das características citadas possuem a capacidade de se ósseo-integrarem [7], permitindo a sua utilização como próteses não-cimentadas.

Dados recentemente publicados por Pfaff et al. [26] permitiram saber que implantes revestidos com hidroxiapatite foram já utilizados com sucesso mais de 500.000 vezes, 150.000 das quais em aplicações ortopédicas. A quase totalidade destes revestimentos foram produzidos por plasma-spraying. Embora a utilização deste tipo de materiais esteja a vulgarizar-se diversos aspectos com eles relacionados continuam por estudar, de tal forma que grande parte dos trabalhos apresentados em reuniões internacionais sobre biomateriais, respeitam a este tipo de sistemas revestidos.

Esta não é, no entanto, a única alternativa a considerar ao selecionar um material para fazer uma substituição total do colo do fémur. Diversas estimativas indicam que mais de 2.5 milhões de pessoas, em todo o mundo, vivem com implantes femurais [7]. A substituição total serve simultaneamente para restaurar os movimentos da junta e para permitir a transferência das forças da junta para o osso. Obviamente que grande parte dos problemas gerados se vão situar na interface entre o implante e o osso, pelo que a fixação inicial da prótese se torna primordial. Isto pode ser conseguido, basicamente, de duas formas distintas:

- ☐ recorrendo a um cimento de fixação [27 ],
- ☐ não utilizando qualquer cimento sendo a fixação conseguida por ósseo-integração [28].

No caso das próteses cimentadas, utiliza-se um cimento acrílico (PMMA, polimetacrilato de metilo), que serve de material de enchimento do espaço entre a prótese e o osso circundante. O cimento polimeriza no próprio local, garantindo a fixação da prótese. Os resultados obtidos são excelentes, no curto prazo, mas a longo prazo este conjunto osso/cimento perde rigidez e a prótese solta-se [29].

Quando não se utiliza qualquer cimento a fixação é conseguida por ósseo-integração [28, 30]. A utilização de implantes metálicos porosos permite uma aproximação íntima entre implante e osso, crescendo novo osso na estrutura porosa do implante, que será responsável pela fixação da prótese. Embora este tipo de técnica seja ainda muito utilizado, parece ser possível melhorar os resultados obtidos se se revestir o implante metálico com um cerâmico bio-reactivo, nomeadamente de hidroxiapatite. Aproveita-se desta forma não só o crescimento

de novo osso nas porosidades do revestimento, como também a afinidade química da hidroxiapatite para com o osso, gerando-se um efeito de ósseo-condução [26,30], que permite a fixação do implante. Obviamente que muitos factores afectam o comportamento deste tipo de sistemas. Neste estudo serão analisadas algumas formas de caracterização deste tipo de revestimentos, analisando-se com particular detalhe a resistência à corrosão, em ambientes fisiológicos simulados, sob acção de esforços cíclicos de fadiga.

## II. REVESTIMENTOS DE HIDROXIAPATITE SOBRE SUBSTRATOS METÁLICOS. PLASMA-SPRAYING.

### II.1. Generalidades.

Diversos materiais de revestimento podem ser depositados sobre substratos metálicos de forma a associar a excelente biocompatibilidade dos primeiros, com a resistência mecânica e alguma ductilidade dos segundos. Apesar do grande esforço de investigação que tem sido levado a cabo nos últimos anos, o número de composições e combinações de materiais realmente em utilização é ainda bastante reduzido [31]. Distinguem-se essencialmente os revestimentos de:

- ☐ hidroxiapatite sintética, obtida por reacção em meio aquoso; um dos produtos de utilização mais generalizada;
- ☐ fosfato tricálcico, com muito reduzida expressão comercial devido à sua demasiado elevada velocidade de absorção pelo organismo;
- ☐ biovidros sílico-aluminosos contendo  $P_2O_5$ , com divulgação crescente, particularmente no Japão;
- ☐ alumina, o mais utilizado dos revestimentos bioinertes;
- ☐ zircónia estabilizada, uma das alternativas à alumina, ainda em fase de estudo.

As modificações introduzidas nos diversos materiais situam-se basicamente ao nível da estrutura, microporosidade e macroporosidade no caso dos materiais bioreactivos [31], da composição química nos biovidros [31], e dos tratamentos após deposição nos materiais bioinertes[32].

O método de deposição mais utilizado é, a larga distância dos restantes, o plasma-spraying, quer para os revestimentos bioreactivos, quer para os revestimentos duros bioinertes. A obtenção de revestimentos à base de biovidros sílico-aluminosos não será aqui tratada. Discutir-se-ão, de seguida, as características exigíveis a um cerâmico para que este possa ser depositado por plasma-spraying originando um revestimento com boas características.

Devido às altas temperaturas do plasma é possível depositar quase todos os materiais, com excepção de alguns polímeros, quer metálicos, quer não metálicos, recorrendo à técnica de plasma-spraying. São exemplos, metais refractários, óxidos diversos, carbonetos, boretos, metais de baixo ponto de fusão, ligas diversas, e misturas de metais, quer com cerâmicos, quer com polímeros [33].

A possibilidade de executar, ou não, um dado revestimento em condições que originem um produto final com boas características depende de factores que vão desde uma selecção correcta dos pós, até à sua granulometria, passando obviamente pelos diversos parâmetros de deposição, preparação superficial do substrato, rugosidade da superfície a revestir, espessura necessária para o revestimento, entre muitos outros. A selecção cuidada dos parâmetros de deposição assume particular importância, mas como é lógico as características dos pós a depositar determinam, por si só, a qualidade do produto a obter após optimização das restantes variáveis. Mateijka e Benko [33], por exemplo, apresentaram uma cuidada tabela que permite seleccionar pós, de entre os comercialmente existentes, para que se obtenham depósitos com propriedades específicas que podem ir desde boa resistência ao desgaste, a resistência à corrosão ou a propriedades eléctricas ou térmicas particulares.

No caso particular dos depósitos para biomateriais as especificações, têm como é lógico, de ser bastante restritivas, o que obriga a um apertado controlo das características dos pós utilizados. A produção, propriedades e ensaios mais relevantes para os materiais cerâmicos depositados por plasma-spraying para aplicações no domínio dos biomateriais serão discutidas seguidamente.

### II.2. Apatites, Hidroxiapatite e Outros Fosfatos de Cálcio.

O grupo das apatites é constituído por substâncias de formula química  $M_{10}(XO_4)_6Z_2$ . Existe uma grande diversidade de compostos com esta estrutura base [34]. A hidroxiapatite,  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  tem a particularidade de ser o componente inorgânico em maior teor na estrutura do osso [34]. No entanto, embora felizmente seja fácil de sintetizar, a simples substituição iónica de alguns dos seus elementos por impurezas, de Ba, Pb, Sr, Cd, entre outros, pode originar grandes alterações nas suas propriedades. A Tabela II.1 compara as características estruturais das apatites de Ca, com as apatites que contêm os elementos atrás referidos. Assim, é importante controlar, o melhor possível, quer o processo de síntese, quer as características finais dos grânulos obtidos, de forma a

procurar evitar estas alterações. Na fig.II.1 representa-se a estrutura típica de uma hidroxiapatite.

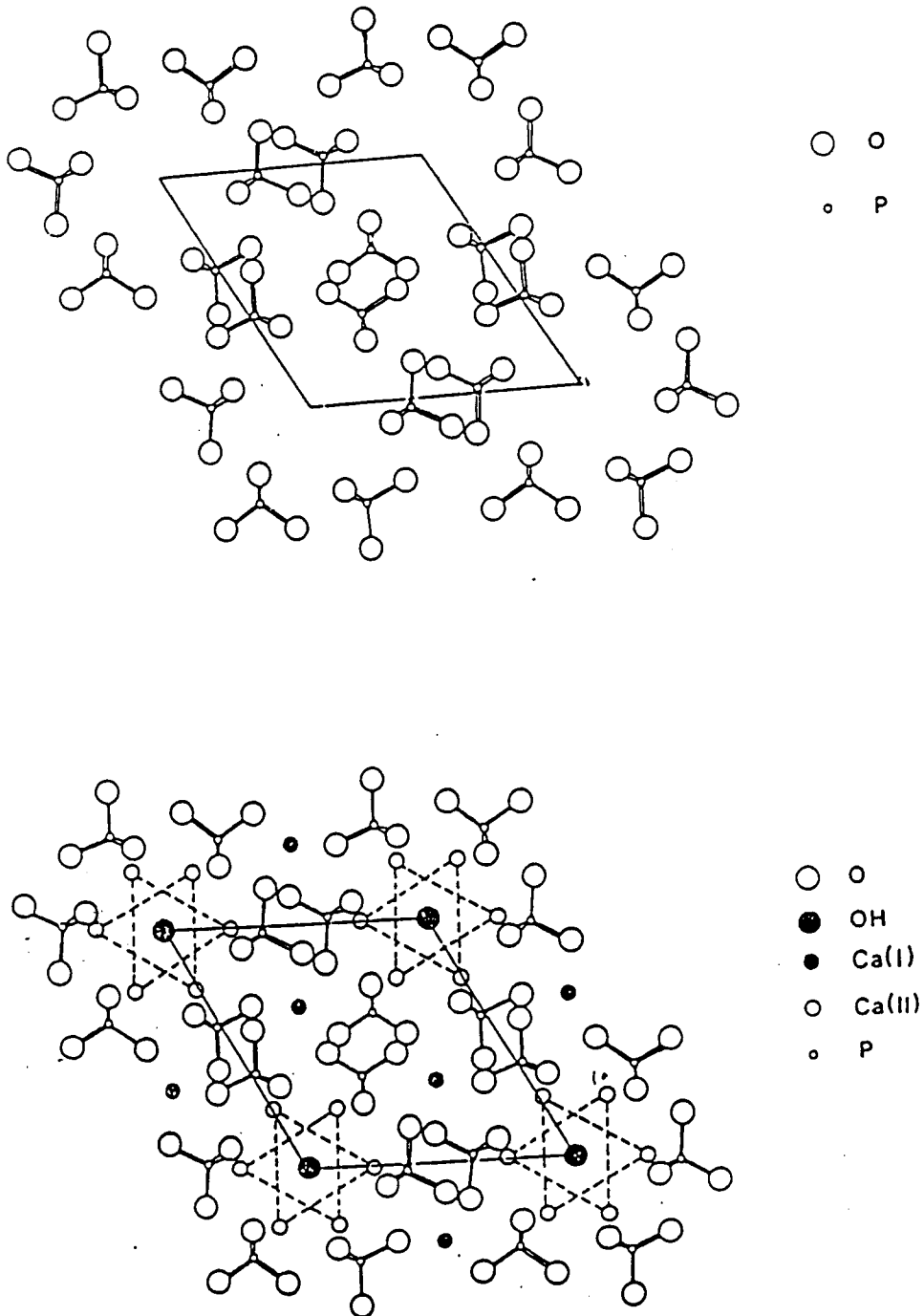


Fig.II.1 - a) Projecção dos grupos  $PO_4$  da hidroxiapatite segundo o plano basal (001);  
b) Projecção dos diversos iões constituintes da hidroxiapatite segundo o mesmo plano.

Tabela II.1 - Características estruturais de diversas apatites de forma genérica  $[M_{10} (PO_4)_6 (OH)_2]$ . Adaptada de [35].

| CATIAO<br>PREDOMINANTE (X) | CARACTERISTICAS<br>ESTRUTURAIS                                                                |
|----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ba <sup>2+</sup>           | grupo espacial: P63/m<br>a <sub>0</sub> = 10,191 Å°<br>c <sub>0</sub> = 7,747 Å°<br>ρ = 4,712 |
| Pb <sup>2+</sup>           | grupo espacial: P63/m<br>a <sub>0</sub> = 9,877 Å°<br>c <sub>0</sub> = 7,428 Å°<br>ρ = 7,079  |
| Sr <sup>2+</sup>           | grupo espacial: P63/m<br>a <sub>0</sub> = 9,766 Å°<br>c <sub>0</sub> = 7,276 Å°<br>ρ = 4,090  |
| Ca <sup>2+</sup>           | grupo espacial: P63/m<br>a <sub>0</sub> = 9,418 Å°<br>c <sub>0</sub> = 6,884 Å°<br>ρ = 3,160  |
| Cd <sup>2+</sup>           | grupo espacial: P63/m<br>a <sub>0</sub> = 7,830 Å°<br>c <sub>0</sub> = 6,630 Å°<br>ρ = 5,840  |

ρ - massa volúmica em g/cm<sup>3</sup>

a<sub>0</sub> ; c<sub>0</sub> - parâmetros da rede hexagonal

Não se deve ficar com a ideia de que as aplicações dos fosfatos de cálcio se cingem apenas aos biomateriais. Na tabela seguinte podemos ficar com uma noção do esforço de investigação desenvolvido no tema dos fosfatos de cálcio, no período compreendido entre 1974 e 1987, medido pela número de referências citadas no Ceramic Abstracts [36].

Apesar de esta tabela não atribuir a importância esperada aos biomateriais, não será de esquecer que a grande maioria das publicações no campo dos biocerâmicos se fazem em revistas da especialidade que não surgem listadas no Ceramics Abstracts. Por outro lado, quer alguns estudos fundamentais, quer estudos relacionados com a síntese e preparação destes materiais têm, ou poderão vir a ter, uma relação directa com as aplicações dos cerâmicos à base de fosfatos de cálcio como biomateriais.

**Tabela II.2** - Esforço de investigação desenvolvido no campo dos fosfatos de cálcio no período compreendido entre 1974-1987, medido pelas publicações citadas no Ceramics Abstracts [36].

|                                                                 |                             | MATERIAL AMORFO  | MATERIAL CRISTAL. | TOTAL      |
|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------|------------------|-------------------|------------|
| <b>INVESTIGAÇÃO FUNDAMENTAL</b>                                 |                             | 103              | 315               | 418        |
| <b>I<br/>N<br/>V<br/>E<br/>S<br/>T<br/>I<br/>D<br/>G.<br/>A</b> | <b>MATÉRIAS-PRIMAS</b>      | 19               | 2                 | 21         |
|                                                                 | <b>SÍNTESE E PREPARAÇÃO</b> | 98               | 70                | 168        |
|                                                                 | <b>PRODUTOS ESTRUTURAIS</b> | 30               | 5                 | 35         |
|                                                                 | <b>BIOMATERIAIS</b>         | 24 (7,5%)        | 4 (1,7%)          | 28 (3,2%)  |
|                                                                 | <b>CERÂMICOS FUNCIONAIS</b> | 33               | 147               | 180        |
|                                                                 | <b>OUTROS</b>               | 13               | 11                | 24         |
|                                                                 | <b>SUB-TOTAL</b>            | 217              | 239               | 456        |
| <b>TOTAL</b>                                                    |                             | <b>320 (37%)</b> | <b>554 (63%)</b>  | <b>874</b> |

A razão de se ter indicado estes valores nesta parte do trabalho tem, ainda, por objectivo alertar para o facto das técnicas de síntese e preparação de pós serem, usualmente estudadas independentemente das utilizações posteriores. Sendo, desta forma, a principal função dos fabricantes de pós para utilização em depósitos sobre substratos metálicos, a selecção, optimização e ajuste das técnicas que permitam obter pós com baixíssimos teores de impurezas, boas características granulométricas, relações Ca/P reproduzíveis, alta cristalinidade, aptidão para a sinterização e regranulação, etc. Outro valor interessante a destacar, é a grande importância dos fosfatos de cálcio amorfos, quando consideramos a globalidade das suas aplicações, ao contrário do que se passa relativamente aos pós para deposição em que se exige, como veremos, quase sempre uma elevada cristalinidade.

### II.3 Preparação de Pós de Hidroxiapatite.

Os pós de hidroxiapatite podem ser preparados a partir de sistemas aquosos ou de sistemas não-aquosos [34]. Nos sistemas aquosos promove-se a precipitação ou hidrólise da brushite ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ou do fosfato tricálcico ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ), a temperaturas inferiores a 100 °C [29]. Na reacção de precipitação, são utilizadas soluções de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . Estas soluções são levadas para pH's entre 11 e 12, por adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (solução concentrada), adicionada

lentamente à solução resultante da mistura anterior que é agitada continuamente. Outro método consiste na adição de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; o pH varia de 12,4 a 8,7 acompanhando o evoluir da reacção. A hidrólise do  $\text{CaHPO}_4$  é em seguida promovida numa solução pouco concentrada de  $\text{NaOH}$  e dura várias horas, a temperaturas entre 25 °C e 100 °C, ou cerca de 20 h num destilador com água fervente. A hidrólise de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , a temperaturas entre 40 e 80 °C e a pH's entre 3 e 7,5, resulta na formação de uma hidroxiapatite deficiente em cálcio [34]. Como resultado destes métodos de fabrico tão distintos, resultam óbvias variações quer estruturais, quer de composição nas hidroxiapatites obtidas. Parâmetros bastante relevantes são [34,37]:

- ☐ caudal de alimentação dos reagentes, que controla o tamanho de grão das apatites;
- ☐ o valor de pH a que se promove a precipitação;
- ☐ a presença de impurezas que se podem facilmente incorporar na estrutura.

Quanto às apatites obtidas a partir de sistemas não aquosos elas são preparadas por reacção no estado sólido a temperaturas superiores a 900 °C. Este tipo de apatites não tem, que se conheça, campo de aplicação no domínio dos biomateriais [34,37].

Conforme o método de produção obtemos grandes diferenças nas morfologias dos pós. No caso dos métodos que mais nos interessam, os em fase aquosa, a morfologia é afectada não só pelo método de síntese, mas também pelo processo de secagem e extracção dos pós das dispersões [36]. Estas morfologias poderão ter grande influência na maior ou menor aptidão de um pó para, por exemplo, a deposição por plasma-spraying.

Após se extraírem os pós das dispersões, e se promover a sua secagem torna-se necessário proceder á sua sinterização, de forma a que estes posteriormente possam vir a ser depositados. Esta fase é bastante crítica e inúmeros ciclos de sinterização têm vindo a ser testados, infelizmente alguns deles são patenteados, e portanto, desconhecidos ou de utilização interdita. Inicialmente preparam-se pequenos compactos, em verde, por compactação, geralmente uniaxial, utilizando-se pressões da ordem dos 80 MPa [38]. Controlando-se convenientemente o processo é possível obter hidroxiapatites densas [37] ou, propositadamente, hidroxiapatites porosas [34]. Entendendo-se, aqui, porosidade como

macroporosidade que facilitará o crescimento do tecido ósseo [34]. Compreende-se facilmente que é possível obter cerâmicos bem sinterizados (com baixa microporosidade, bem densificados) com elevada macroporosidade [38]. Numa sinterização em que se pretenda uma hidroxiapatite densa obtem--se uma microporosidade de apenas 1-5%, com diâmetros dos microporos da ordem dos 1 a 5  $\mu\text{m}$  [7]. O método mais vulgar de obter materiais porosos consiste na adição de uma solução com 0,3-1% de peróxido de hidrogénio, ao pó, antes da sinterização. Obtêm-se desta forma uma grande quantidade de poros, com cerca de 100-300  $\mu\text{m}$ , no sinterizado final [9]. A produção de grânulos porosos já exige um sistema de fabrico específico [38].

A sinterização pode ser conduzida a temperaturas entre os 1000-1300 °C [37]. Para aplicação da hidroxiapatite como biomaterial, sinterizado ou como revestimento de metais, as temperaturas mais aconselháveis situam-se na gama dos 1200-1350 °C [39], com velocidades de aquecimento lentas até à temperatura de estágio, 3-5 °C/min, e devendo-se proceder ao arrefecimento dentro do forno [34,39]. Os tempos de estágio são muito variáveis podendo ir das 4 às 60 horas. A estas temperaturas a densificação dá-se rapidamente, mas a utilização de uma atmosfera de  $\text{H}_2\text{O}$  torna-se necessária para evitar a libertação de algum ( $\text{OH}^-$ ) que se verifica repetidamente [37]. Alguns estudos têm utilizado outras atmosferas com o objectivo de evitar a incorporação de impurezas na rede da hidroxiapatite, que lhe alteram as características e a cor [35]. Pelos mesmos motivos tem vindo a mostrar-se necessário executar uma calcinação prévia à sinterização [37]. A utilização de atmosferas isentas de oxigénio tem também sido proposta [38]. Por exemplo Reis et al. [40] conseguiu bons resultados, partindo de pós precipitados, com o seguinte ciclo de sinterização:

- ☐ aquecimento - (20-1280 °C) a uma velocidade de 5,25 °C/min;
- ☐ estágio - a 1280 °C durante 10 horas;
- ☐ arrefecimento - (1280-20 °C) a uma velocidade de 2,1 °C/min.

Com este ciclo foi possível obter uma hidroxiapatite de alta cristalinidade e excelente comportamento na pulverização por plasma [40]. Bons resultados são também conseguidos recorrendo à compactação isostática a quente [35].

Na fig.II.2 apresenta-se um fluxograma que representa um outro ciclo possível de produção e sinterização de um pó de hidroxiapatite. Na fig.II.3 representa-se uma

curva típica de densificação de uma hidroxiapatite como função da temperatura de sinterização.

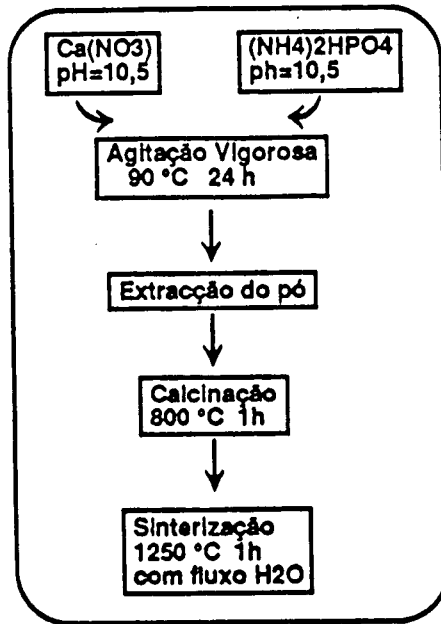


Fig.II.2 - Fluxograma representando um processo simples de sinterização para obter uma hidroxiapatite densa [37].

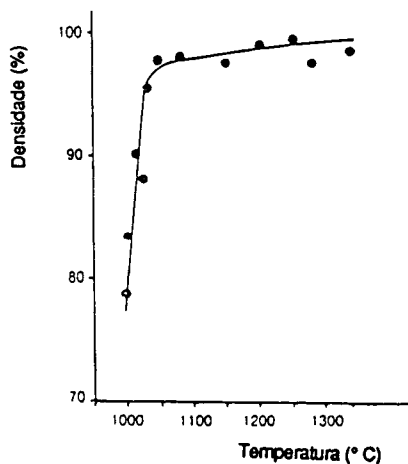


Fig.II.3 - Curva de densificação/temperatura para uma hidroxiapatite [35].

### II.4 Métodos de Caracterização de Pós de Hidroxiapatite.

Neste ponto referir-se-ão às diversas técnicas disponíveis para caracterizar os pós a utilizar como revestimento de materiais metálicos. Toda a ênfase será posta na caracterização de pós a depositar por plasma-spraying, o mais utilizado dos métodos de deposição. Serão abordados métodos de caracterização vulgarmente

utilizados nas indústrias de deposição por plasma-spraying, mas alguma atenção será também dada a técnicas que são usadas na maioria das vezes em trabalhos de investigação.

A caracterização de pós a pulverizar por plasma é particularmente importante se se pretender obter bons resultados na deposição. O conhecimento de diversas características dos pós permite ajustar características de deposição e seleccionar convenientemente os pós a utilizar. Listam-se de seguida algumas das características e propriedades a ter em conta no estudo de um dado pó:

- ☐ granulometria;
- ☐ caracterização estrutural;
- ☐ análise química;
- ☐ propriedades mecânicas;
- ☐ densidade;
- ☐ ângulo de contacto;
- ☐ superfície específica;
- ☐ comportamento térmico;
- ☐ solubilidade;
- ☐ morfologia.

A granulometria dos pós influencia quer as propriedades finais dos revestimentos, quer o próprio processo de deposição. Após a sinterização deve-se moer o compacto de forma a obter pós com pelo menos 90% das partículas abaixo de 50  $\mu\text{m}$  [7]. Este valor é, geralmente, suficiente para evitar qualquer entupimento dos alimentadores de pó, e assegura um compromisso entre o grau de coesão das partículas e a porosidade final. O tamanho de grão dos pós a utilizar é a propriedade mais importante a considerar na análise da adequação (ou não) de um dado pó para o plasma-spraying [33]. Com efeito o diâmetro das partículas condiciona não só o processo de fusão como também a velocidade das partículas no jacto de plasma [41]. No caso de pós de hidroxiapatite, apenas a utilização de uma estreita distribuição granulométrica, situada entre os 40 e os 90  $\mu\text{m}$  proporcionará a obtenção de revestimentos coesos, de baixa porosidade e

consequentemente com boas propriedades mecânicas. Para se obterem revestimentos porosos a selecção de gamas granulométricas e de parâmetros de deposição adequados tem de ser ainda mais cuidada. A determinação da distribuição granulométrica das partículas costuma ser feita ou pela tradicional crivagem [31], ou recorrendo a um granulómetro laser [31,39]. Estes métodos são, por vezes, complementares, dadas os seus distintas gamas de trabalho [31]. Técnicas de análise de imagem associadas a um microscópio electrónico de varrimento são uma técnica alternativa [38], raramente utilizada.

A caracterização estrutural dos pós torna-se extremamente importante se pensarmos que uma das características dos processos de plasma-spraying é a elevada velocidade de arrefecimento a que as partículas depositadas estão sujeitas, podendo haver lugar a grandes transformações estruturais dos pós de partida. É lógico que do mesmo modo teremos que caracterizar estruturalmente os revestimentos produzidos. É vulgar o recurso a duas técnicas, geralmente associadas, a difracção de raios X (DRX) [31,338,40,42-43] e a espectroscopia de infravermelhos (IRS) [39,42,43]. As empresas que produzem revestimentos de hidroxiapatite procuram, basicamente, determinar as quantidades de hidroxiapatite, fosfato tricálcico e óxido de cálcio presentes num dado pó. Considera-se que um pó deve ter no mínimo 97% de hidroxiapatite para poder ser utilizado. Este tipo de análise serve, ainda, para estudar a reprodutibilidade do método de produção de pós e de termo de comparação para estudar a cristalinidade dos revestimentos [14,40]. Possíveis transformações cristalográficas durante a sinterização podem ser determinadas se se compararem os espectros dos pós, antes e depois da operação. A espectroscopia de infravermelhos (IRS) quando combinada com a DRX leva a que seja possível conhecer com exactidão a estrutura da apatite em causa. A IRS permite determinar se os grupos  $\text{OH}^-$ , ou grupos  $\text{CO}_3^{2-}$  nas apatites carbonatadas, ainda estão presentes, ou se se perderam durante a sinterização [39], ajudando assim a otimizar os processos de sinterização e as respectivas atmosferas. Nas figuras II.4 e II.5 apresenta-se um exemplo de um DRX e um FTIR típicos de uma hidroxiapatite. A presença de grupos  $(\text{PO}_4)^{3-}$  e  $\text{H}_2\text{O}$  pode também ser detectada por FTIR [39].

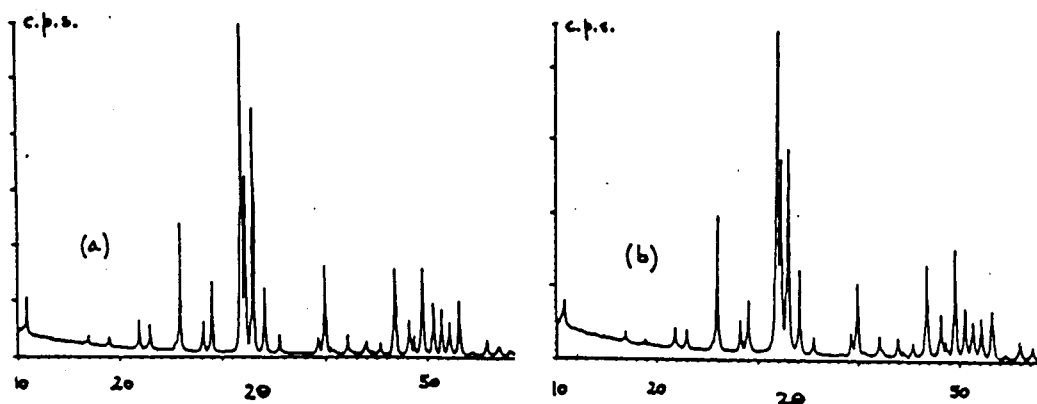


Fig.II.4 - Espectro de difracção de raios X de uma hidroxiapatite de alta pureza:

a) Pó após produção; b) Pó após sinterização [39].

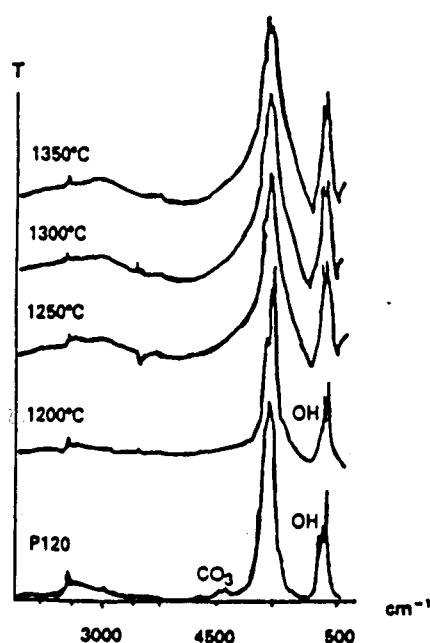


Fig.II.5 - Espectro de espectroscopia de infravermelhos (FTIR) de uma hidroxiapatite [39].

Como já foi dito anteriormente, a existência de impurezas pode alterar fortemente as propriedades dos materiais a depositar. No caso particular das hidroxiapatites acentua-se a necessidade de proceder à análise química dos pós, já que muito baixos teores de impurezas são suficientes para alterar a estrutura, aspecto e comportamento dos depósitos. Os teores em elementos residuais são frequentemente determinados por espectroscopia de absorção atômica (A.A.S) [34,39], ou por espectroscopia de emissão de plasma (ICP) [38].

A determinação das relações Ca/P assume, também, grande importância, visto que é sabido que relações afastadas de 1,67 (relação estequiométrica) são indesejáveis [34]. Esta determinação pode ser feita com base em análises

gravimétricas [34,39], fotolorimétricas [31,39] e por espectroscopia de absorção atômica [31,39]. As normas ASTM e as normas da FDA (Food and Drug Administration, E.U.A) impõem os teores máximos listados na Tabela II.3, para que uma hidroxiapatite possa ser utilizada como biomaterial. Aparecem também, frequentemente, elementos tais como o Fe, Cr, Cu, S, Zn, Na, Mg, Mn, Al, Si [35,38], para os quais não se têm vindo a fixar níveis críticos.

**Tabela II.3** - Teores máximos de impurezas permitidos numa hidroxiapatite para aplicações clínicas [44].

| ELEMENTO             | TEOR MÁXIMO (ppm) |
|----------------------|-------------------|
| As                   | 3                 |
| Hg                   | 5                 |
| Cd                   | 5                 |
| Pb                   | 30                |
| Mn                   | não fixado        |
| Total metais pesados | 50                |

As propriedades mecânicas dos pós condicionam fortemente o comportamento deste durante o processo de revestimento bem como as propriedades finais do depósito. As propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos dependem de um grande número de factores [45]. Sem se entrar, neste trabalho, em grande detalhe, serão descritas algumas propriedades importantes e apresentados valores típicos.

A resistência à compressão aumenta com o decréscimo da porosidade, e portanto, com o elevar da temperatura de sinterização. A relação entre a resistência à compressão e porosidade total obedece segundo Ryshekewitch [46] à expressão:

$$\ln \sigma_c = \ln \sigma_{c0} - \alpha V \quad (2.1)$$

sendo:

$\sigma_c$  - resist. compressão;  $\alpha$ - contante;

$\sigma_{c0}$  - resist. compressão do material sem poros;

V - fracção relativa de poros.

Esta expressão foi deduzida por [46] para cerâmicos de  $Al_2O_3$ , sendo, portanto, especialmente indicada para estes. No entanto, os fosfatos de cálcio apresentam, também, um comportamento deste tipo [45], sendo  $\sigma_{c0}$  cerca de 5000 MPa e  $\alpha$

rondando os 5. Este último valor é característico de muitos materiais cerâmicos [47] Xingdong et al. [38] determinaram a resistência à compressão de pós de hidroxiapatite densos e porosos. Verificaram que os valores obtidos dependem fortemente da gama granulométrica. Os seus resultados são reproduzidos na Tabela II.4.

**Tabela II.4 - Resistência à compressão de grânulos porosos de hidroxiapatite, comparação com os valores típicos determinados para grânulos densos [38].**

| <b>Tamanho Grânulos Porosos (mm)</b> | <b>Resistência Compressão (N/grânulo)</b> |
|--------------------------------------|-------------------------------------------|
| 0,5-1                                | 34                                        |
| 1-1,5                                | 52                                        |
| 1,5-2                                | 65                                        |
| <b>Grânulos densos</b>               | <b>57-87</b>                              |

Apenas para efeitos comparativos deve-se referir que a pressão de mastigação transmitida para a membrana periondotal por um implante é apenas de 0,084 MN/m<sup>2</sup> para a mandíbula inferior e 0,177 MN/m<sup>2</sup> para a superior [38]. Basta pois, que os grânulos (geralmente após o revestimento, devido à coesão entre as partículas, as resistências são superiores) resistam a cargas desta ordem de grandeza, se pensarmos em aplicações dentárias. Valores da ordem de 100 MN/m<sup>2</sup> são vulgares para estes materiais [45]. Na Tabela II.5 sumarizam-se alguns valores de resistência à compressão e à tracção para diversos tecidos duros e seus possíveis substitutos. Os valores de resistência à tracção são sempre bastante menores que os de resistência à compressão, o que pode induzir fissurações de um dado revestimento quando este se encontrar sob esforços de tracção. Como veremos, estudos mecânicos deste tipo devem ser conduzidos em condições estáticas e dinâmicas, se possível em meios fisiológicos simulados [21]. Quanto a determinações de microdureza, promovidas também sobre sinterizados, elas devem ser conduzidos com cargas baixas, 9,8 N é uma hipótese [39], e baseados nos valores médios de um número elevado de indentações. A tenacidade à fractura pode também ser calculada com base nestas indentações [39]. Estes autores encontraram microdurezas crescentes com o aumento da temperatura de sinterização. No entanto a partir dos 1350 °C a tenacidade à fractura começava a baixar devido à excessiva densificação.

Tabela II.5 - Comparação entre as resistências à compressão e à tracção de tecidos duros e fosfatos de cálcio. Adaptado de [45].

| Cerâmicos/Tecidos duros | Resistência Compressão (MPa) | Resistência Tracção (MPa) | Referência |
|-------------------------|------------------------------|---------------------------|------------|
| Osso cortical           | 135-160                      | 69-110                    | [48]       |
| Dentina                 | 295                          | 51,7                      | [49] [50]  |
| Esmalte dentário        | 270                          | 70                        | [51]       |
|                         | 384                          | 130                       | [49] [50]  |
| Fosfatos cálcio porosos | 30-170                       | 4,8                       | [52] [53]  |
|                         | 6,9-20                       | -----                     | [53]       |
| Fosfatos cálcio densos  | 917                          | 78-196                    | [54]       |
|                         | 120                          | 61-113                    | [55] [56]  |
|                         | 308-509                      | 38-48                     | [51] [56]  |
|                         | 390-430                      | 115                       | [51] [57]  |
|                         | 800                          | -----                     | [57]       |

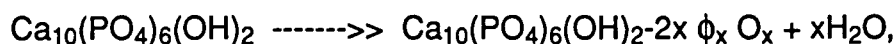
A densidade dos pós pode ser determinada por imersão em mercúrio, recorrendo ao princípio de Arquímedes [39]. As percentagens de densificação, são então calculadas em relação à densidade teórica da hidroxiapatite, 3,156 g/cm<sup>3</sup> [38-39]. Em hidroxiapatites modificadas podem-se obter densidades superiores à prevista teóricamente [31], pelo que este método de cálculo deixa de ser válido. A densidade obtida é tanto maior quanto maior for a temperatura de sinterização selecionada, tal como já se discutiu anteriormente. As pressões de compactação, e o tempo e método de secagem são outros factores que influenciam as densidades dos pós. Valores de 92-98% foram obtidos, variando a temperatura de sinterização [39]. Outros autores [38] referem ter obtido 88% para hidroxiapatites porosas.

A medição dos ângulos de contacto entre os pós e, por exemplo, soro fisiológico ou saliva, mede a molhabilidade destes, e dá-nos uma indicação quanto à facilidade com que ocorrerá o ingresso de fluídos do corpo humano nos tecidos [38]. Segundo estes autores são de desejar altas molhabilidades de forma a que esta migração dos fluídos seja facilitada. Ângulos de 15-20° são já considerados satisfatórios.

A superfície específica das partículas a utilizar para o revestimento é importante visto que a transferência de calor é tanto melhor quanto mais baixa for a superfície específica. Com efeito para os aglomerados, a difusão de calor de uma cristalite para outra é mais difícil. Geralmente, as medidas de área superficial são realizadas por absorção gasosa seguindo o método de Brunauer et al. (processo BET). Neste método determina-se o volume (de gás) necessário para revestir um pó com uma camada de gás adsorvida e relaciona-se esse valor com o diâmetro molecular,

obtendo-se a área superficial do pó [66]. Nos fosfatos de cálcio, dados bibliográficos [33] e [34] apontam, respectivamente para superfícies específicas de 16,2 m<sup>2</sup>/g e 16,9 m<sup>2</sup>/g.

As técnicas de análise térmica permitem obter informações relativas a: actividade dos pós, espécies adsorvidas superficialmente nos pós, possíveis transformações de fase e quanto à tendência para a volatilização. Os métodos a que se recorre mais frequentemente são a análise térmica diferencial (DTA) e a análise termogravimétrica (TGA) [58]. Um exemplo de resultados possíveis de obter é apresentado na fig.II.6, para um pó de hidroxiapatite [39]. Detectam-se, claramente duas zonas em que há perda significativa de massa, uma entre os 100 e os 400 °C e outra acima dos 850° C. A primeira corresponde à libertação do H<sub>2</sub>O adsorvido na superfície da amostra. Acima dos 850° C a perda de peso costuma [39] ser atribuída à ocorrência da seguinte reacção:



para  $x < 1$ , sendo  $\phi_x$  uma posição lacunar.

O produto final denomina-se oxihidroxiapatite. Se um pó contiver CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> este radical será libertado (e detectado) também nesta gama de temperaturas. Os aumentos de peso que se detectaram no arrefecimento, promovido dentro do forno, podem ser devidos à readsorção de H<sub>2</sub>O, presente na atmosfera.

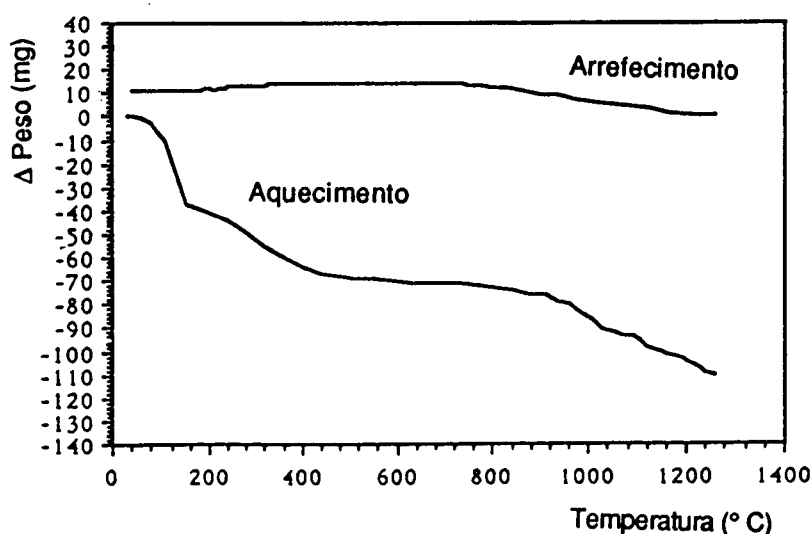


Fig.II.6 - Análise termogravimétrica de um pó de hidroxiapatite durante o seu aquecimento até à temperatura de sinterização e no posterior arrefecimento [39].

As apatites sintéticas, apresentam uma certa solubilidade, embora muito baixa em soluções aquosas a pH neutro, oscilando as constantes de solubilidade entre os  $10^{-49}$  e os  $10^{-58}$  [31]. A comparação de resultados clínicos de recuperação de tecidos com enchimento por granulados de hidroxiapatite sintética, demonstrou que a taxa de remodelação do tecido ósseo é muito menor que a obtida com materiais mais solúveis, tais como os biovidros [31]. Uma forma de resolver o problema será utilizar fosfato tricálcico em lugar de hidroxiapatite, com as desvantagens inerentes. Outra será procurar aumentar a reactividade superficial da hidroxiapatite. Cavalheiro [31] preparou uma hidroxiapatite modificada de alta reactividade e testou este pãrametro medindo a velocidade de dissolução do sódio em água destilada e o pH da hidroxiapatite numa solução isotónica de cloreto de sódio (NaCl) a 37 °C. Os resultados obtidos reproduzem-se na Tabela II.6.

**Tabela II.6** - Libertação de sódio e valor do pH, para duas hidroxiapatites, medidos ao fim de 12 meses [31].

| DISSOLUÇÃO           | Libertação de Na<br>em H <sub>2</sub> O ; 2h<br>(ppm) | pH<br>em solução de NaCl<br>0.15 M ; 18h |
|----------------------|-------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| HIDROXIAPATITE       |                                                       |                                          |
| HA sintética (Merck) | -----                                                 | 6,7                                      |
| Osteoapatite ® [31]  | 1,2                                                   | 10,5                                     |

A morfologia e microestrutura dos pós é bastante relevante para o seu comportamento na deposição, definindo por exemplo os graus de compactação possíveis no revestimento final. A técnica utilizada é a microscopia electrónica de varrimento associada à microanálise por dispersão de energias (SEM/EDS) ou à dispersão de comprimentos de onda (SEM/WDS). Na fig.II.7 apresenta-se um exemplo de uma microestrutura de um pó de hidroxiapatite. As técnicas de microscopia são a forma mais directa de se obter informação quanto à forma das partículas [58].

Por vezes, particularmente em investigação e desenvolvimento, recorre-se a técnicas de análise de superfície (XPS ou AES) para caracterizar de forma mais precisa os pós. O recurso à microscopia electrónica de transmissão (TEM) pode ser uma alternativa particularmente útil para caracterizar estruturalmente os pós.



Fig.II.7 - Microestrutura de um pó de hidroxiapatite [44].

### **II.5. Substratos Metálicos. Preparação para a deposição.**

Neste ponto procurar-se-á fazer uma breve descrição das propriedades das ligas mais utilizadas como substrato para materiais metálicos revestidos com cerâmicos. A nossa atenção centrar-se-á nas duas ligas mais utilizadas: aço inoxidável 316L e liga Ti-6Al-4V. A discussão será deliberadamente mais sumária do que a feita para caracterização dos materiais de revestimento. Isto deve-se a que, não havendo possibilidade de tratar todos os assuntos com a mesma profundidade, nos parecer que a caracterização dos materiais metálicos é, por razões históricas e da nossa própria formação, muito mais conhecida que a dos pós cerâmicos. Centraremos a nossa atenção nos passos de preparação de superfície indispensáveis à obtenção de revestimentos com boas características.

As composições químicas do aço inoxidável AISI 316L, segundo a norma ASTM F138-86 [59], e do Ti-6Al-4V, segundo a norma ASTM F136-84 [60] são apresentadas na Tabela II.7.

Os aços inoxidáveis AISI 316L apresentam, à temperatura ambiente, uma estrutura austenítica, sendo, na maioria dos casos, os implantes obtidos por fusão (por arco em vácuo ou por electro-escória) [61]. Os lingotes vazados são depois deformados a quente por laminagem, extrusão ou embutidura, para formar as barras ou chapas a que serão depois dadas as formas finais correspondentes ao implante [61].

**Tabela II.7** - Composição química do aço inoxidável AISI 316L segundo a norma ASTM F138-86 [59] e da liga Ti-6Al-4V segundo a norma ASTM F136-84 [60].

| ELEMENTO | AÇO AISI 316L<br>TEOR (%) | LIGA Ti-6Al-4V<br>TEOR (%) |
|----------|---------------------------|----------------------------|
| C        | 0,03 máx                  | 0,08                       |
| Mn       | 2,000 máx                 | --                         |
| P        | 0,0025 máx                | --                         |
| Si       | 0,75                      | --                         |
| Cr       | 17-19                     | --                         |
| Ni       | 13-15,5                   | --                         |
| Mo       | 2-3                       | 2-3                        |
| N        | 0,1                       | 0,05 máx                   |
| S        | 0,01                      | --                         |
| Fe       | restante                  | 0,25                       |
| H        | --                        | 0,012                      |
| O        | --                        | 0,13                       |
| Al       | --                        | 5,5-6,5                    |
| V        | --                        | 3,5-4,5                    |
| Ti       | --                        | restante                   |

O aumento de resistência mecânica é obtido por processos de endurecimento por deformação. Para que a deformação resulte em aumento de resistência mecânica, deve ser realizada a uma temperatura inferior à temperatura de recristalização ou restauração (embora a temperatura dependa da velocidade e tipo de deformação imposto, será sempre menor que 500 °C). Para que não ocorra fissuração recorre-se, frequentemente, a tratamentos térmicos de recozimento intermédios [4]. O uso de materiais de baixo carbono reduz, mas não elimina totalmente, o risco de sensibilização. Na selecção e execução dos tratamentos térmicos este facto deve ser sempre considerado. Assim, o recozimento intermédio deve efectuar-se a temperaturas superiores a 850 °C. A esta temperatura a fase  $M_{23}C_6$  não é estável e os átomos de crómio e carbono mantêm-se em solução. A forma final das próteses articulares é dada por operações de forjamento, a temperaturas entre 950 e 1150°C [61], e de maquinagem. O estágio a alta temperatura deve ser reduzido para que não ocorra, nem crescimento de grão, nem formação de óxidos superficiais.

Para que o aço não se torne susceptível à corrosão intergranular é importante que não ocorra carburação pelo que a atmosfera do forno deve ser controlada [4]. A limpeza das peças obtidas é realizada mecânicamente, por granalhagem,

utilizando alumina. O uso de aço para a operação de granalhagem não é recomendado (a menos que se realize em seguida um procedimento de limpeza com ácido) devido à possível contaminação da superfície, o que resultaria na formação de células galvânicas "in vivo" [61]. Após a operação de limpeza as peças devem ser passivadas de acordo com um dos procedimentos standard [59], o que assegurará a formação de um filme de óxido denso e coerente à superfície do implante [61]. As duas formas de corrosão mais susceptíveis de ocorrerem no aço inoxidável austenítico AISI 316L, quando utilizado em biomateriais, são a corrosão intersticial e a corrosão por picadas [4]. O filme passivo formado no aço inoxidável foi identificado como um óxido-hidróxido de crómio [62]. As inclusões de sulfuretos são os locais preferenciais de ataque. Os tratamentos de passivação em  $\text{HNO}_3$  têm, assim, a vantagem, não só de aumentar o teor em crómio do filme e o potencial de picada, como também de dissolver estas inclusões [62].

A liga Ti-6Al-4V é, das ligas de titânio bifásicas ( $\alpha+\beta$ ), a mais utilizada representando cerca de 55% da sua produção total [63]. A estrutura obtida à temperatura ambiente depende do tratamento térmico utilizado e dos elementos de adição. Os elementos que formam soluções sólidas intersticiais com o titânio (ex: oxigénio e alumínio) favorecem a estabilidade da fase  $\alpha$  e aumentam a temperatura de transição  $\alpha$  a  $\alpha+\beta$ . Todos os outros elementos têm um efeito estabilizador de  $\beta$  [64]. O método mais utilizado para obtenção desta liga é o processo de fusão, por arco eléctrico com eléctrodo consumível. Utilizando este método a contaminação por elementos residuais é mínima [61]. A temperaturas menores que  $990^\circ\text{C}$ , a liga possui campo bifásico  $\alpha+\beta$ . A deformação é obtida por trabalho a quente, com temperaturas de forjamento recomendadas variando entre  $50$  a  $150^\circ\text{C}$ , sempre abaixo da temperatura transição  $\alpha+\beta \rightarrow \beta$ . A deformação do material pode ser realizada até aproximadamente  $760^\circ\text{C}$ , mas abaixo desta temperatura ocorre perigo de fissuração superficial. O forjamento a quente é também possível a temperaturas superiores a  $990^\circ\text{C}$  (campo monofásico  $\beta$ ). No entanto, para que sejam obtidas as microestruturas mais desejáveis, deve ocorrer uma redução de pelo menos 50%, durante forjamento, após arrefecimento das peças abaixo da temperatura de transição [61]. A estrutura ideal consiste em 15 a 30%, em volume, de fase  $\alpha$  primária com uma matriz transformada de  $\beta$ . Para que sejam obtidas propriedades de fadiga razoáveis deve ser evitada a ocorrência de longas fronteiras de grão  $\alpha/\beta$  [61].

A limpeza mecânica, é realizada por granalhagem com esferas de vidro, alumina ou mais raramente  $\text{ZrO}_2$  (a utilização de zircónia é justificada pela natureza reactiva do titânio; a utilização de partículas menos estáveis promoverá a sua

redução). A limpeza química, utilizando ácido nítrico ou fluorídrico, é também utilizada. Sendo o titânio um elemento instável, as boas propriedades de resistência à corrosão são devidas ao filme de óxido [65]. Embora a natureza do filme de óxido seja controversa, parecendo que, em condições de oxidação mais severas surge  $TiO_2$ , em condições mais suaves  $3Ti_2O \cdot 4TiO_2$ , e em condições ainda mais suaves  $TiO$  [66], qualquer que seja a natureza do filme óxido as suas propriedades protectoras são mantidas. Assim, e ao contrário do aço inoxidável 316L, estas ligas têm excelente resistência à corrosão por picadas e intersticial [4].

Na Tabela II.8 comparam-se algumas das principais propriedades do aço inoxidável AISI 316L e da liga Ti-6Al-4V.

Tabela II.8 - Algumas propriedades do aço inoxidável 316L e da liga Ti-6Al-4V [67-68].

| PROPRIEDADE                    | 316L      | TI-6Al-4V |
|--------------------------------|-----------|-----------|
| Resistência à Tracção (MPa)    | 500-600   | 930-960   |
| Resistência à Compressão (MPa) | 800       | 1300-1400 |
| Modulo Elástico (GPa)          | 200       | 100       |
| Alongamento à rotura (%)       | 40        | 10-15     |
| Dureza (MPa)                   | 1400-1800 | 2500      |
| Densidade (g/cm <sup>3</sup> ) | 7,8       | 4.7       |

Brown [69], ao tentar determinar quais os factores mais relevantes na adesão de revestimentos cerâmicos a substratos metálicos, concluiu que a rugosidade do substrato era o factor determinante. De facto, a adesão dos revestimentos parece variar quase linearmente com a rugosidade da superfície, dependendo também da não oxidação do substrato após granalhagem [70]. A rugosidade do substrato (obtida por granalhagem), possibilita a ligação do revestimento cerâmico ao substrato metálico. Apesar de existir alguma evidência quanto à possibilidade de uma contribuição química e/ou metalúrgica na ligação deste tipo de revestimentos [71], a ligação parece ser essencialmente mecânica. A rugosidade do substrato actua por forma a confinar o espalhamento lateral tornando mais eficaz a ligação [71]. A rugosidade obtida depende fortemente quer da pressão de granalhagem, quer da distância peça-jacto de alumina, sendo extremamente importante otimizar os valores destes parâmetros. A granalhagem costuma ser levada a cabo em equipamentos semelhantes ao da fig.II.8. No caso dos revestimentos de hidroxiapatite, utiliza-se uma granalha de  $Al_2O_3$  com granulometrias, idealmente,

variáveis entre 40 e 70  $\mu\text{m}$ . O jacto de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  deve ser aplicado com uma pressão de 3,5 a 4,2 bar. O objectivo final é obter uma superfície com uma rugosidade média final (medida pelo parâmetro  $R_A$ ) de 3 a 4,5  $\mu\text{m}$ , considerada ideal para deposição [44]. Na fig.II.9 apresenta-se um exemplo de uma superfície de um implante dentário após a operação de granalhagem.

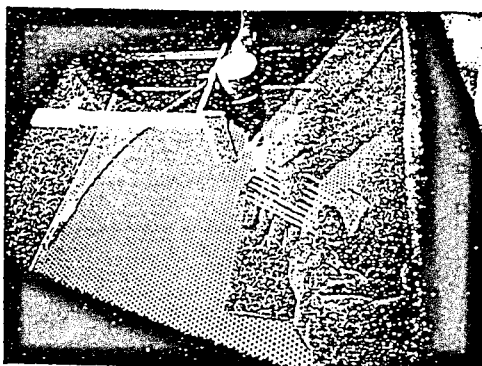


Fig.II.8 - Aspecto de uma câmara de granalhagem mostrando o operador executar a operação sobre implantes dentários [44].



Fig.II.9 - Fotografia obtida em microscopia electrónica de varrimento mostrando o aspecto superficial de um implante dentário após granalhagem [44].

Um factor igualmente importante é a forma como são protegidas as zonas polidas do implante, que não podem ser danificadas de nenhuma forma, durante a granalhagem. Este facto exige o design cuidadoso de suportes de protecção para as peças a revestir. Torna-se, também, extremamente importante garantir a substituição periódica da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sempre que esta perca a sua agressividade devido

ao arredondar das suas arestas. Além de um alto grau de pureza será de garantir que a granulometria da granalha seja tal que pelo menos 90% das partículas se situam na gama 0,354-0,500 mm.

A limpeza e passivação das próteses após a granalhagem, à primeira vista de pouca importância, é determinante nas características finais dos revestimentos. Se em laboratório é costume fazer-se apenas um ou dois passos de limpeza, geralmente ultrasons e uma lavagem com um solvente orgânico, industrialmente os processos podem ser bastante mais complexos e constituídos por inúmeras etapas. Um exemplo de processo de limpeza será: banho tensoactivo, lavagem em água, banho de passivação ( $\text{HNO}_3$ ), lavagem em água, banho alcalino ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), lavagem em água desionizada, banho de propanol (10%), dupla imersão rápida em propanol, secagem em ar quente (85 °C). Um esquema de lavagem ainda mais rigoroso incluiria além do que se referiu na primeira sequência, uma lavagem por ultrasons em dicloreto de etileno, uma lavagem catódica (ex: -5 V, 95 °C, em 90% NaOH) seguida de um "teste" à limpeza numa solução de 10% HCl [44].

### II.6. Processo de Deposição por Plasma-Spraying.

O processo de plasma spraying consiste na introdução do pó a depositar numa mistura gasosa ionizada a temperatura elevada e pressão geralmente atmosférica [33]. A ionização dos gases é provocada pela passagem dos mesmos num arco eléctrico criado entre um cátodo de tungsténio e um ânodo de cobre electrolítico. Estes eléctrodos são arrefecidos por circulação de água. O pó é introduzido, na vizinhança da saída da agulheta, no jacto de plasma sendo assim acelerado, aquecido e projectado a elevada velocidade (50 a 300 m/s) sobre o material a revestir [41] A fig.II.10 apresenta uma vista de um equipamento de plasma-spraying.

O revestimento é produzido partícula a partícula, com choque de uma partícula sobre a partícula anterior todos os  $10^{-2}$  -  $10^{-1}$  s [70]. À medida que as partículas sofrem impacto com o substrato, tornando-se mais planas, este comporta-se como um "ancoradouro" de calor e ocorre a propagação de uma frente de calor através da partícula. Forma-se então uma pequena elevação de material solidificado e o restante fundido espalha-se lateralmente, endurecendo como um rebordo [72] (ver fig.II.11). A repetição deste processo muitos milhões de vezes, resulta na formação de um depósito que pode ter de 10  $\mu\text{m}$  a muitos centímetros de espessura.

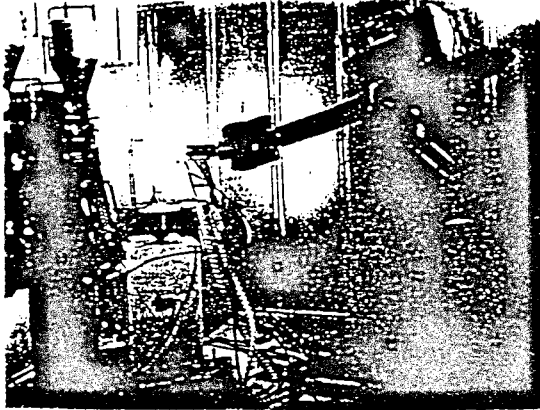


Fig.II.10 - Vista geral de um equipamento de plasma spraying [7].

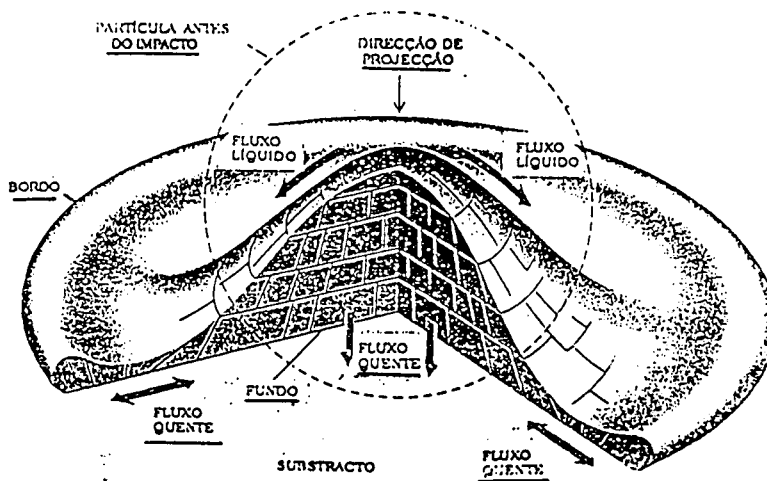


Fig.II.11 - Representação esquemática da formação de um revestimento pulverizado por plasma [72].

Apesar de se utilizarem métodos de revestimento por plasma spraying há cerca de 30 anos, para depositar uma grande quantidade de materiais, a física do processo continua a não ser bem compreendida [73].

Os parâmetros de deposição continuam a ser ajustados por métodos empíricos [73]. Embora a tecnologia dos revestimentos por plasma spraying venha lentamente a ser abordada por um número crescente de entidades e

investigadores, em todo o mundo, verifica-se ainda uma inaceitável dose de secretismo sobre as condições de deposição, ligadas a questões de mercado e não a motivações de ordem técnica ou científica. São, assim raras as referências bibliográficas sobre as condições de projecção que melhor se adaptam aos diversos materiais.

Alguns trabalhos, como por exemplo os de Dykhuizen e Smith [73], têm procurado desenvolver modelos matemáticos que simulem as condições de projecção, procurando correlacionar a resposta térmica das partículas com os diversos parâmetros de deposição. Os resultados obtidos têm sido encorajadores mas um aumento da massa crítica neste campo torna-se premente. A possibilidade de prever se uma dada partícula de um dado material, projectada com determinados parâmetros, fundirá ou não é afinal o que definirá se o processo decorrerá correctamente. Este tipo de modelos permite fazer tal de previsão [73].

Os diversos parâmetros relevantes para a deposição de hidroxiapatite (lista não exaustiva) [44], e alguns valores aconselháveis para estes (Tabela II.9) são referidos seguidamente:

- |                                                      |                                                          |
|------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> tipo de pistola             | <input type="checkbox"/> tipo de porta de saída do pó    |
| <input type="checkbox"/> tipo de alimentador de pó   | <input type="checkbox"/> fluxo de gás transportador      |
| <input type="checkbox"/> pressão de ar               | <input type="checkbox"/> gás primário utilizado          |
| <input type="checkbox"/> gás secundário utilizado    | <input type="checkbox"/> pressão de gás primário         |
| <input type="checkbox"/> fluxo de gás primário       | <input type="checkbox"/> fluxo de gás secundário         |
| <input type="checkbox"/> corrente do arco            | <input type="checkbox"/> voltagem do arco                |
| <input type="checkbox"/> distância de arrefecimento  | <input type="checkbox"/> pressão de ar do vibrador       |
| <input type="checkbox"/> distância de projecção      | <input type="checkbox"/> velocidade da pistola (x, y, z) |
| <input type="checkbox"/> passagem de pré-aquecimento | <input type="checkbox"/> tempo de projecção              |
| <input type="checkbox"/> numero de passagens         | <input type="checkbox"/> vel. de órbita do suporte       |

**Tabela II.9** - Parâmetros de deposição que permitem obter um revestimento de hidroxiapatite sobre um substrato metálico ( Ti-6Al-4V, ou aço inoxidável 316L, com uma rugosidade média inicial de 4  $\mu\text{m}$  ( $R_A$ ) ) com 50  $\mu\text{m}$  de espessura, 60% de cristalinidade e uma adesão de 60 MPa [44].

| PARÂMETRO DE PROJECCÃO                               | VALORES ACONSELHÁVEIS |
|------------------------------------------------------|-----------------------|
| Fluxo de gás transportador (mol/s $\times 10^{-6}$ ) | 38-42                 |
| Pressão ar (psi)                                     | 90-110                |
| Pressão gás primário (psi)                           | 50-60                 |
| Fluxo gás primário (mol/s $\times 10^{-6}$ )         | 170-200               |
| Voltagem arco (V)                                    | 50-60                 |
| Corrente (A)                                         | 300-350               |
| Pressão vibrador (bar)                               | 3-4                   |
| Distância do jacto de ar de arrefecimento (cm)       | 12-14                 |
| Distância de projecção (cm)                          | 7-8                   |
| Velocidade da pistola (cm/s)                         | 0,8-1,0               |
| Fluxo de pó (mol/s $\times 10^{-6}$ )                | 30-50                 |
| Fluxo de gás secundário                              | 0                     |

## **II.7. Caracterização dos Produtos Obtidos.**

A caracterização dos revestimentos obtidos é de importância relevante, tal como seria de esperar para uma operação de controlo de qualidade de um produto com especificações bastante exigentes. Se o controlo nos produtores de revestimentos não é, nem pode ser, exaustivo, é necessário que esse facto seja compensado. Assim, o melhor conhecimento e caracterização dos sistemas torna-se primordial e o recurso aos trabalhos mais recentes fundamental. Os grupos de I&D têm aqui uma grande responsabilidade, caracterizando revestimentos, definindo métodos, relacionando resultados, e aconselhando testes, de forma a que por um lado se consiga controlar os produtos com recurso a um pequeno número de ensaios, e por outro, haja uma evolução constante de revestimentos e métodos de teste. A definição de especificações precisas, referindo concretamente testes e valores necessários para um dado revestimento e aplicação, tem aqui o papel principal, necessitando também de evoluir permanentemente. Neste ponto tratar-se-á da caracterização de revestimentos bio-reactivos obtidos por plasma spraying. Da mesma forma que no caso da caracterização dos pós não se será exaustivo e procurar-se-á, apenas, referir alguns dos ensaios mais importantes.

Os revestimentos devem possuir uma adesão aos substratos suficiente para lhes permitir suportar os esforços produzidos pelo movimento e o peso do corpo humano. No caso das próteses do cólo do fêmur, uma das aplicações mais exigentes em termos de adesão do revestimento, estima-se ser necessária uma resistencia da ordem dos 20 a 30 MPa [24]. De um ponto de vista prático, podemos dizer que a adesão é o valor (expresso em termos de força/unidade de área, força/unidade de comprimento, ou trabalho/unidade área) necessário para que ocorra separação entre os dois materiais [74]. Vários tipos de ensaios foram propostos para avaliação da adesão de revestimentos cerâmicos a substratos metálicos, obtidos por plasma spraying. Domingos et al. [4], utilizou o método indicado pela norma ASTM C633-79 - Pull-test - para avaliação da adesão de revestimentos de alumina sobre aço inoxidável 316L. Este é o método mais utilizado para avaliar a adesão deste tipo de revestimentos. O procedimento consiste em revestir um lado do provete, colar a parte revestida a outra parte não revestida, e exercer uma força de tracção sobre o conjunto. É medida a força à qual ocorre a separação dos provetes e a adesão é obtida pela seguinte expressão:

$$G = \frac{4F}{\pi D^2} \quad (2.2)$$

sendo:

G = Adesão (MPa)

F = Força máxima atingida

D = Diâmetro da amostra com o revestimento (mm)

A adesão pode também ser obtida através de forças de compressão [75], utilizando o procedimento proposto na norma DIN 50160. A escolha de cada tipo de ensaio deve ser baseada no tipo de tensões a que o sistema vai estar sujeito quando em serviço [76]. De qualquer forma, os resultados obtidos nos diferentes ensaios mencionados parecem garantir o sucesso destes sistemas para as aplicações em causa, já que as resistências obtidas parecem ser suficientes para suportar os esforços das solicitações do corpo humano.

Para o tipo de teste proposto pela norma ASTM C633-79 considera-se como valor mínimo aceitável segundo [44], para revestimentos de fosfato de cálcio, 60 MPa. Estes valores são difíceis de conseguir e dependem em grande escala da preparação do substrato e dos parâmetros de deposição. Uma variação destes no sentido de melhorar a adesão tem geralmente associada uma alteração, que pode ser bastante prejudicial, da estrutura do revestimento, pelo que é necessário

procurar um compromisso. Geesink [7], testou revestimentos de hidroxiapatite, em condições de tracção e corte puros, obtendo os seguintes valores:

**Tabela II.10** - Valores de adesão em tracção e corte puros para revestimentos de hidroxiapatite ( $50 \pm 20 \mu\text{m}$ ) sobre Ti-6Al-4V [7].

|                  | Resistência (MPa) |
|------------------|-------------------|
| Tracção Uniaxial | > 6-7             |
| Corte Puro       | > 2-2,5           |

Reis et al. [44] realizou o mesmo tipo de testes e obteve valores da ordem dos 50 a 60 MPa. Tal como para Geesink [7] a rotura aconteceu sempre na interface revestimento/cola epoxi. Luggscheider [77] encontrou, apenas, valores de cerca de 35 MPa, independentemente do substrato usado, Ti-6Al-4V, Co-Cr ou aço inoxidável 316L, tanto para revestimentos de hidroxiapatite como de fluorapatite.

No caso dos revestimentos bio-reactivos, não devemos esquecer que a deposição por plasma pode induzir a decomposição parcial da hidroxiapatite a numerosas outras fases. São exemplos os fosfatos amorfos de alta temperatura, óxidos de cálcio, tetrafosfatos de cálcio e fosfatos tricálcicos [40]. Os iões  $\text{OH}^-$  podem também decompor-se parcialmente originando oxi-hidroxiapatite. A presença destas fases, que pode não alterar a composição química global, influencia as propriedades biológicas dos implantes, e tem de ser levada em consideração [42]. Torna-se assim extremamente importante caracterizar estruturalmente os revestimentos obtidos.

Dependendo das várias condicionantes do processo de deposição, ocorrem em diferentes quantidades misturas de duas fases, de hidroxiapatite amorfa e cristalina. Uma vez que a velocidade de crescimento de tecido ósseo e a velocidade de degradação por dissolução no organismo parecem ser favorecidas pela presença da fase cristalina, enquanto que a resistência mecânica do revestimento parece ser favorecida pela ocorrência da fase amorfa, é necessário procurar um valor de compromisso para a taxa de cristalinidade [40]. A importância da determinação quer das fases presentes num dado revestimento quer da sua cristalinidade é, assim, evidente. A Difracção de raios-X surge como método ideal para o fazer, já que é vulgarmente usada na caracterização deste tipo de revestimentos [77-80]. A determinação dos teores em  $\text{OH}^-$ , faz-se tal como se viu para os pós, por espectroscopia de infravermelhos.

A resistência mecânica dos revestimentos é avaliada por testes de compressão, flexão e tracção [33]. A resistência à compressão é normalmente obtida pela força máxima que a amostra suporta antes de partir. Uma boa estimativa da resistência à flexão pode ser obtida através de ensaios de flexão em quatro pontos [74]. O ensaio de dureza é um dos mais simples que se podem efectuar [74] e mede a capacidade de uma superfície para resistir à deformação plástica. São usualmente utilizadas pirâmides de diamante como penetradores. A dureza dos revestimentos de hidroxiapatite não sendo um factor primordial, ao contrário do que se passa nos revestimentos de alumina resistentes ao desgaste, não é vulgarmente determinada, sendo apenas usual o recurso aos testes de "scratch" para determinação da adesão dos revestimentos [81-82].

A porosidade de revestimentos obtidos por plasma spraying pode ir das décimas de micron às centenas de micron (dimensão dos poros), e pode ser aberta (ligada entre si e à superfície) ou simplesmente interna e fechada (sem comunicação entre os poros) [83]. Revestimentos de materiais duros e frágeis exibem porosidades elevadas [33]. Muitas vezes esta porosidade é intencional. Quando pretendemos obter um revestimento poroso para crescimento ósseo, devemos aumentar as distâncias de projecção ou utilizar pós mais grosseiros [33]. A fixação, por crescimento ósseo, vai depender do tamanho e distribuição dos poros. Devemos obter porosidades suficientemente elevadas para que ocorra crescimento, mas não tão elevadas que ocorra invasão [24]. Segundo Hench [84], o crescimento mais rápido em próteses de titânio revestidas com alumina porosa, ocorreu para poros de diâmetro médio entre 500 e 525  $\mu\text{m}$ . Hench determinou também que a fracção preenchida por tecido ósseo diminui com o aumento do diâmetro dos poros, não sendo essencial, na cinética de crescimento, a presença de canais interligados. Em poros com 135 a 150  $\mu\text{m}$  foram observadas células até uma profundidade de 1.2 mm.

Na determinação da porosidade de revestimentos podem ser utilizados vários métodos, sendo exemplos: método picnométrico, permeabilidade gasosa, técnicas de imagem (utilizando o SEM) e técnicas de análise de imagem a ele associados. A determinação da porosidade assume uma grande importância para o caso dos revestimentos de hidroxiapatite. Estes podem ser obtidos mais ou menos porosos controlando quer a granulometria dos pós, quer os parâmetros de deposição. A cada porosidade corresponderá uma diferente velocidade de crescimento do tecido ósseo, mas também distintas propriedades mecânicas e biológicas.

O recurso á microscopia electrónica de varrimento (SEM) e à espectroscopia de dispersão de energias para proceder à caracterização morfológica dos revestimentos de HA é prática corrente [6,44,77]. Os autores preocupam-se basicamente com a rugosidade do revestimento (procurando classificá-los como rugosos ou planos), o seu grau de defeitos, espessura, grau de recobrimento, etc. O recurso a técnicas de transmissão, se as amostras forem convenientemente preparadas, poderá permitir, por difracção de electrões, caracterizar estruturalmente os revestimentos.

A biocompatibilidade de implantes metálicos é controlada pela interacção química, ou mais precisamente electroquímica, que origina a libertação de iões metálicos para os tecidos, e pelo grau de toxicidade dessas substâncias [85]. A superfície dos implantes, no interior ou no exterior do tecido ósseo, é exposta a concentrações diferenciais de oxigénio, valores de pH flutuantes e variações de concentração dos diversos elementos presentes no electrólito [85]. A superfície do implante é o ponto de possível actuação de todos estes efeitos, podendo-os "transferir" para o seu interior, causando corrosão e libertação iónica.

Zitter et al. [86], pensa que a biocompatibilidade não é apenas determinada pelos produtos de corrosão que se possam formar, mas essencialmente por todos os processos redox que envolvam os tecidos [87]. É, pois, fácil de concluir que a biocompatibilidade de um certo implante é função do seu estado superficial e, como consequência, do seu comportamento electroquímico. A aplicação de revestimentos sobre substratos metálicos pode ter um efeito pronunciado sobre o comportamento electroquímico deste, e portanto sobre as libertações iónicas originadas e a sua biocompatibilidade.

Um dos tipos de degradação a que os materiais introduzidos no corpo humano estão sujeitos é a corrosão [67]. Os processos de corrosão podem resultar na libertação de iões metálicos solúveis, sais insolúveis ou compostos organometálicos [88], bem como na alteração do pH e concentração de outras espécies químicas próximo da zona onde o processo ocorre [89]. Para igual quantidade de material libertado, os possíveis efeitos diferirão consoante as espécies químicas presentes. No entanto, é razoável supor que o perigo aumenta quando a concentração do produto de corrosão também se eleva [88]. A concentração de um elemento metálico em qualquer zona do organismo, e a maneira como ele se encontra distribuído nas suas diferentes formas químicas, é determinada pela velocidade relativa dos vários processos físicos, químicos e fisiológicos. De uma forma geral, a corrosão é mais severa em implantes

constituídos por mais do que um componente, como em combinações placa/parafuso. A corrosão uniforme poderá ocorrer, mas a evidência física primária sugere que as formas de ataque mais comuns são a corrosão por picadas e intersticial. Na fig.II.12, podem ser observados os tipos de ataque corrosivo que podem surgir nas próteses do cólo do fémur.

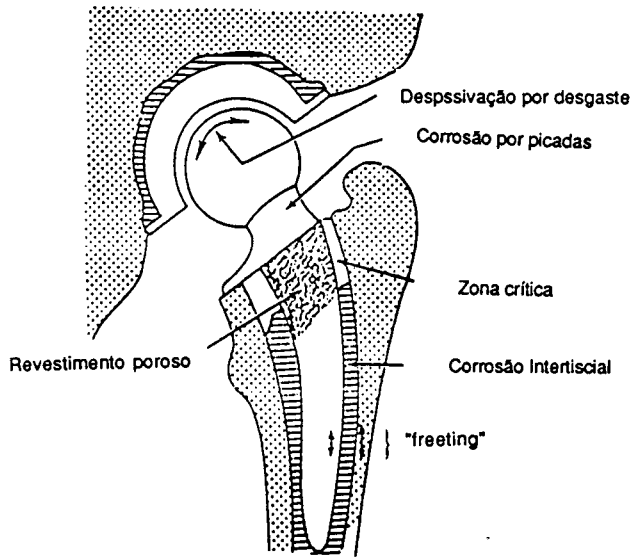


Fig.II.12 - Tipos de ataque corrosivo possíveis de ocorrer numa prótese do cólo fémur [89].

De um ponto de vista teórico o revestimento de metais com hidroxiapatite por plasma-spraying, pode ter quer um efeito benéfico (inibidor), quer um efeito adverso sobre os níveis de iões metálicos libertados por um implante. Nos seus estudos Ducheyne e Healy [87] analisaram o efeito de depositar HA sobre ligas de titânio e de Co-Cr. Puderam excluir, nas suas condições experimentais, qualquer efeito adverso originado pelo revestimento e pela técnica de deposição. De facto, revestimentos não uniformes não criaram áreas localizadas de libertação iónica, e fissuras na interface metal/cerâmico não afectaram de forma mensurável a libertação iónica, apesar do incremento da área metálica exposta. Por outro lado estes autores afirmam que este tipo de revestimentos tem um efeito benéfico que pode ser explicado por um de dois mecanismos:

- ☐ um efeito escudo, em que o cerâmico dificulta o acesso ao metal actuando como um filme protector;
- ☐ pela alteração dos mecanismos cinéticos de libertação iónica que pode ser originada pelo processo de revestimento.

Ducheyne et al. [87] mostrou, recorrendo a técnicas de SAEMS (Scanning Auger Microprobe Spectroscopy) e SEM que a primeira hipótese devia ser excluída. Algumas partes do metal encontram-se sempre expostas. O elemento chave, para explicar a redução da velocidade de libertação iónica originada pelos revestimentos de fosfato de cálcio, é provavelmente a alteração da estrutura e/ou composição do óxido metálico protector. Não se pode, no entanto, dizer, conclusivamente, que, por exemplo, a incorporação de Ca no filme de óxido de titânio seja o factor determinante. A observação sistemática deste fenómeno leva, no entanto, a suportar que a dissolução iónica e a migração através do filme óxido, que dependem da rede cristalina do óxido metálico, é um mecanismo muito importante.

Outros trabalhos [90-91] mostram claramente que os iões  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  (do revestimento) podem ser incorporados na superfície do titânio. Após deposição electroforética e sinterização a baixa temperatura de um revestimento de HA, o uso combinado de DRX, espectroscopia Auger e EDS, confirmou, inequivocamente, este facto. O processo de plasma-spraying, como já se disse, necessita de dissipação de energia térmica e cinética, no momento do impacto das partículas com o substrato. Esta energia é libertada, parcialmente, para o filme óxido, podendo promover a difusão de iões do cerâmico para a sua rede o que vai modificar a densidade de defeitos ou alterar a espessura do filme óxido.

A aplicação das técnicas electroquímicas mais conhecidas no campo dos biomateriais é, hoje em dia, já relativamente usual, mas a sua aplicação a sistemas revestidos não é muito vulgar, nem se encontra tão desenvolvida como o estudo de implantes metálicos "tal-qual". Algumas abordagens têm, no entanto, vindo a ser feitas. Hayashi et al. [92] mostrou que um revestimento HA aumentava a resistência à corrosão por picadas dos aços inoxidáveis (316L), mas que o mesmo revestimento causava um decréscimo do potencial de picada se aplicado sobre Ti-6Al-4V. Já um revestimento de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  praticamente não alterava o valor do potencial de picada do sistema. Estes testes foram executados a 37 °C numa solução salina isotónica.

Barbosa [93] recorreu a estudos de impedância electroquímica chegando a conclusões semelhantes às de Hayashi [92]. Reconhecendo a dificuldade de interpretar resultados em sistemas revestidos, devido à impossibilidade de avaliar com precisão a área exacta de metal em contacto com o electrólito, sendo portanto sempre inexactas as determinações cinéticas baseadas em densidades de corrente, Barbosa [93] optou por definir um esquema de ensaios que contornasse o

problema. Assim, utilizou amostras de aço inoxidável 316L e de titânio comercialmente puro e simulou a presença dos revestimentos na interface utilizando 3 soluções distintas: uma solução 0,154 M em NaCl (solução de controlo), uma solução 0,154 M em NaCl saturada com hidroxiapatite, uma solução 0,154 M em NaCl , com 1 mM de  $\text{CaCl}_2$  e 2,7 mM de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Os testes foram conduzidos à temperatura ambiente (aproximadamente 20 °C), sendo os resultados bastante concordantes com os de Hayashi [92].

### III. FADIGA E FADIGA-CORROSÃO EM BIOMATERIAIS.

#### III.1. Estado da Arte.

A aplicação clínica de implantes metálicos revestidos com materiais bio-reactivos, tipo hidroxiapatite (HA), é a solução preferida actualmente por um grande número de cirurgiões. Os revestimentos de HA sobre metais permitem associar as boas propriedades mecânicas dos segundos com o excelente comportamento biológico da HA [94]. Alguns autores [94-95] afirmam que a HA pode actuar como uma barreira, podendo reduzir as reacções provocadas pela libertação de iões metálicos do substrato para zonas adjacentes ao osso. Apesar disso mantêm-se grandes dúvidas quanto ao comportamento a longo prazo dos revestimentos [96].

A solução ideal seria a utilização de implantes densos de HA, mas infelizmente as propriedades da HA sinterizada são fracas e a sua resistência à fadiga e tenacidade à fractura são muito baixas [13]. As cargas cíclicas a que estão sujeitos os implantes ortopédicos, só para citar um exemplo, são suficientes para provocar a fractura por fadiga da HA densa num curto espaço de tempo [13]. O recurso a associações metal/cerâmico no domínio das próteses ortopédicas e dentárias é assim, como se descreveu no capítulo anterior, vulgar. A fractura por fadiga dos implantes é na maior parte dos casos muito improvável mas, os problemas inerentes à corrosão localizada dos implantes e a possíveis libertações iónicas são acentuados.

Os revestimentos de hidroxiapatite produzidos por plasma-spraying são porosos, o que facilita o crescimento ósseo [97], e podem facilmente fissurar sob a acção das cargas cíclicas que um implante tem que suportar em serviço [98]. A acção combinada da solicitação cíclica e das espécies agressivas, presentes nos fluidos extra-celulares, pode causar um efeito sinérgico.

Os iões agressivos têm tendência para se concentrar nas fracturas geradas, podendo o pH nesses locais descer para valores extremamente baixos. O comportamento electroquímico do substrato metálico pode ser fortemente alterado podendo ter lugar quebras de passividade bastante perigosas. A possível perda de passividade, mesmo que local, do substrato poderá provocar libertações iónicas extremamente prejudiciais, originando complicações várias ao paciente.

Torna-se, desta forma, importante estudar este tipo de sistemas sob acção de esforços cíclicos, avaliando a sua susceptibilidade à ocorrência de fadiga-corrosão

do substrato metálico, e procurando correlacionar os resultados com as características dos revestimentos. A influência de variáveis como os parâmetros de deposição e a espessura dos revestimentos, entre outras, deve ser estudada. Não devemos esquecer que a resistência dos revestimentos produzidos por pulverização térmica depende consideravelmente das condições de deposição [99]. O grau de defeitos do revestimento e a sua resistência mecânica estão directamente relacionados com a sua maior ou menor facilidade de fissuração, e portanto com a resistência do implante em condições de fadiga-corrosão.

Apesar da caracterização mecânica dos sistemas revestidos por plasma-spraying estar bem documentada na literatura [100-101], as referências a testes de fadiga-corrosão deste tipo de sistemas não são tão vulgares, particularmente no que se refere ao teste simultâneo dos fenómenos de degradação mecânica e electroquímica. Os estudos de fadiga referem-se essencialmente a implantes metálicos não revestidos [102-109], ou utilizam níveis de tensão nas solicitações que pretendem unicamente avaliar a resistência à fadiga dos metais de substrato. Ensaaios com solicitações de flexão são aplicados para avaliar a tolerância dos revestimentos à deformação [110] e a sua susceptibilidade à fissuração [111].

Nos estudos referenciados, aplicaram-se cargas que pretendiam levar o substrato metálico a ceder por fadiga, determinando-se curvas S-N típicas. Em diversos casos utilizaram-se como meios de teste soluções fisiológicas simuladas [103-104], mas não se centrou o estudo no comportamento electroquímico do substrato metálico. Estudos fundamentais quanto ao comportamento e estabilidade dos revestimentos neste tipo de condições são bastante raros [96,102,112-113], sendo usualmente conduzidos em condições estáticas [112-113] ou ao ar (a seco) [102]. Estudos recentes voltaram a mostrar que as propriedades de ligação ao osso de um dado implante estão directamente relacionadas com a dissolução em serviço da hidroxiapatite [114,115]. Este facto pode ser particularmente relevante se nos recordarmos que embora seja esperado que a HA actue como uma barreira, possíveis transferências iónicas podem influenciar a dissolução dos revestimentos [22].

Têm vindo a ser publicados diversos estudos referindo-se à caracterização electroquímica de implantes metálicos [86,93,116-118]. Vários tratam do seu comportamento em condições de ocorrência de fadiga-corrosão [25,96,108-109], mas apenas alguns [25,96] centram a sua atenção sobre sistemas revestidos com HA. O estudo da influência dos parâmetros de deposição e das características dos

revestimentos sobre a resistência à corrosão do substrato metálico é, no entanto, muito pouco usual.

### III.2. Esforços de Fadiga.

Quando um material é solicitado ciclicamente pode sofrer ruptura com uma carga muito inferior à que suportaria em condições estáticas [119-121]. Este fenómeno é conhecido por fadiga e resultará em cedência catastrófica ao fim de um determinado número de ciclos, se a tensão instalada tiver uma oscilação suficientemente grande e estiver acima de um valor característico denominado limite de fadiga. O número de ciclos que um dado material suporta até à fractura ( $N_f$ ) representa o somatório de duas fases distintas:

- a fase de iniciação da fissura;
- a fase de propagação da fissura até à ruptura.

Para valores de tensão inferiores ao limite de fadiga admite-se que o material terá uma vida infinita, suportando um número infinito de ciclos sem sofrer ruptura. Os resultados de fadiga são vulgarmente apresentados em curvas de Wohler, mais vulgarmente designadas curvas S-N (tensão imposta-número de ciclos) [120-121]. Estas curvas tendem, na maior parte dos casos, assintoticamente para um patamar, quando se aproximam do limite de fadiga. O seu nome deve-se a Wohler que há pouco mais de 100 anos publicou pela primeira vez o que hoje denominam experiências clássicas de fadiga [119]. Alguns materiais não apresentam limite de fadiga definindo-se um limite convencional de fadiga para, geralmente  $10^7$  ou  $10^8$  ciclos. A fig III.1 apresenta curvas S-N para materiais com limite de fadiga definido e convencional.

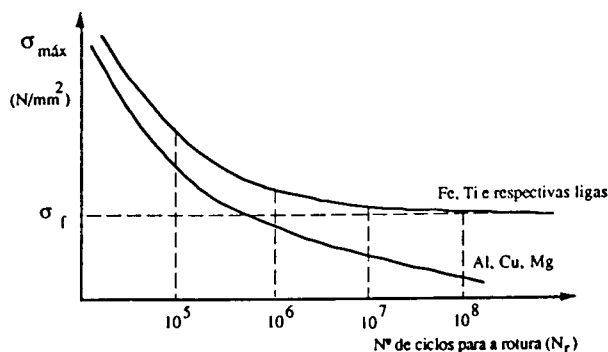


Fig.III.1 - Curvas S-N para materiais com limite de fadiga definido e (Ex: Fe, Ti e respectivas ligas) e materiais com limite de fadiga convencional (Al, Cu, Mg) [121].

A ruptura por fadiga é função de inúmeros factores entre os quais se podem indicar [120]: o estado superficial, a presença de concentradores de tensão, a temperatura, o tipo e frequência de solicitação, etc. A dispersão de resultados costuma ser grande o que obriga á utilização de critérios estatísticos na análise de resultados [122].

### **III.3. Fadiga de Implantes Metálicos.**

O conhecimento da resistência à fadiga de materiais a utilizar em implantologia é considerado, de forma quase unânime, de extrema importância pela comunidade científica e tecnológica que trabalha em biomateriais. No caso dos implantes metálicos, revestidos ou não, a previsão do tempo de vida de um dado implante deve ser o mais precisa possível de forma a evitar problemas e operações desnecessárias.

Num "draft" que se encontra em preparação [123] onde se pretende definir os testes que devem ser realizados sobre um dado sistema revestido, com qualquer fosfato de cálcio, para que um implante possa ser submetido para aprovação pela FDA, constam como obrigatórios os ensaios de fadiga. Como se sabe, a aprovação por esta entidade é obrigatória para que um dado implante possa entrar no mercado biomédico por excelência que são os E.U.A. Esta proposta aconselha que os produtores indiquem o comportamento à fadiga de amostras que tenham sofrido exactamente o mesmo tipo de processamento que os implantes a comercializar. Os testes devem ser conduzidos de forma a que se obtenham curvas S-N. No caso de implantes do fémur devem-se usar os seguintes parâmetros de teste: cargas 3 a 4 vezes superiores ao peso do corpo humano, razões de tensões  $R=0.1$ , duração de 10 milhões de ciclos. Deve-se analisar com particular detalhe o comportamento na interface substrato/revestimento.

A aplicação de cargas bastante superiores ao peso do corpo humano, como no caso referido anteriormente é o mais vulgar no ensaio de implantes ortopédicos metálicos (revestidos ou não). Tarr et al. [124] calcularam pelo método dos elementos finitos, a três dimensões, as cargas a que um implante de Ti-6Al-4V está sujeito em serviço. Para uma carga de 2000 N, aplicada na direcção fisiológica, isto é a 18° da vertical, os resultados indicaram que numa prótese bem fixa, de substituição total do fémur, as cargas são apenas 5 a 20% do valor geralmente indicado como resistência à fadiga do Ti-6Al-4V. Isto vem provar o que já anteriormente se afirmou a probabilidade de fractura deste tipo de sistemas não é

muito grande, sendo mais realista procurar estudar os efeitos de possíveis libertações iónicas e da degradação dos revestimentos sobre o comportamento do implante do que conduzir os testes com objectivo de levar os sistemas à cedência por fadiga.

O efeito da estrutura metalográfica do Ti-6Al-4V sobre a sua resistência à fadiga tem vindo a ser estudado por diversos autores [102,125-127]. Existe uma concordância geral no facto da estrutura ideal ser aquela que contém grãos de fase  $\alpha$  com um pequeno tamanho de grão. No entanto, o Ti-6Al-4V é vulgarmente revestido com uma camada porosa do próprio material que pretende facilitar o crescimento ósseo no interior dos poros gerados. Isto obriga a conduzir sinterizações a temperaturas acima da temperatura de transição  $\alpha \rightarrow \beta$  (992° C), o que pode transformar drasticamente a microestrutura do material alterando-lhe a suas características de resistência à fadiga [102]. A estrutura gerada é uma estrutura lamelar  $\alpha + \beta$  com péssimo comportamento à fadiga. Cook [102] estudou a influência da execução de tratamentos térmicos sobre a resistência à fadiga da liga Ti-6Al-4V. Os seus resultados são reproduzidos na Tabela III.1.

**Tabela III.1** - Resultados de testes de fadiga para diversos estados microestruturais de uma liga Ti-6Al-4V. De notar a grande degradação de propriedades provocada pelos revestimentos porosos. Adaptada de Cook et al. [102].

| Microestrutura                     | Tratamento Térmico                                                                                                                                      | Limite de Fadiga (MPa) |
|------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| Equiaxial (estado de fornecimento) | Sem qualquer tratamento térmico posterior                                                                                                               | 667.7                  |
| Lamelar *                          | Estágio a 1250° C; 2h<br>Arrefecimento lento                                                                                                            | 393.8                  |
| Acicular grosseira                 | Estágio a 1250° C; 2h<br>Arrefecimento lento próximo dos 992° C<br>Têmpera em Argon<br>Recozimento de 4h na região $\alpha + \beta$<br>Têmpera em Argon | 487.5                  |
| Acicular fina                      | Estágio a 1250° C; 2h<br>Têmpera em Argon<br>Recoz.de 4h imediatamente abaixo $\alpha \leftrightarrow \beta$<br>Têmpera em Argon                        | 494.4                  |
| Lamelar *                          | Mesmo tratamento<br>Revestimento poroso                                                                                                                 | 139.6                  |
| Acicular grosseira                 | Mesmo tratamento<br>Revestimento poroso                                                                                                                 | 160.6                  |
| Acicular fina                      | Mesmo tratamento<br>Revestimento poroso                                                                                                                 | 161.6                  |

\* O estado lamelar corresponde à situação após sinterização do revestimento de Ti-6Al-4V poroso.

Estes ensaios foram efectuados num equipamento de flexão rotativa usando provetes normalizados de Moore. Os testes foram conduzidos até à fractura, ou por

$10^7$  ciclos, a 167 Hz, com cargas variando entre os 800 e os 100 MPa. A fig.III.2 documenta os resultados obtidos por Cook et al. [102] sob a forma de curvas S-N.

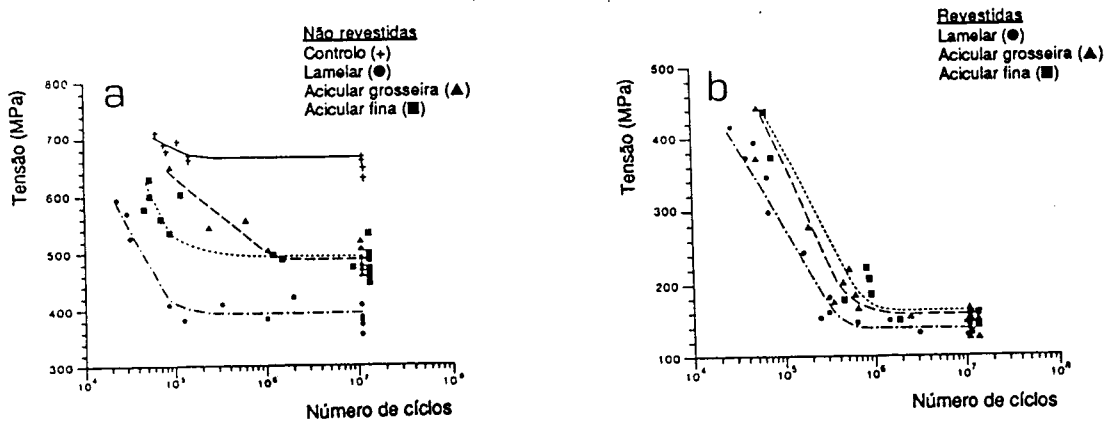


Fig.III.2- Curvas tensão vs. log ( $n^\circ$  ciclos) obtidas para amostras de Ti-6Al-4V para: a) provetes não revestidos e b) provetes com um revestimento metálico poroso de Ti-6Al-4V, em diversos estados microestruturais.

Saritas [128] procurou melhorar o comportamento à fadiga da liga Ti-6Al-4V recorrendo à implantação iónica. Verificou que, mesmo para níveis de implantação iónica da ordem dos  $2 \times 10^{17}$  iões  $\text{cm}^{-2}$  a 40 KeV, não se conseguia qualquer efeito sobre as curvas S-N obtidas, embora a resistência ao desgaste fossem fortemente incrementada. A Tabela III.2 resume alguns dos seus resultados. Não se conseguiu estabelecer qualquer correlação entre a microdureza e resistência à fadiga.

Tabela III.2 - Resultados de testes de fadiga para provetes de flexão rotativa ( $f=47$  Hz) de Ti-6Al-4V em diversos estados de tratamento, incluindo implantação iónica com boro e azoto [128].

| Tratamento                                                                     | Límite de Fadiga (MPa) | Dureza Superficial (HV) |
|--------------------------------------------------------------------------------|------------------------|-------------------------|
| Estado de fornecimento (polida)                                                | 600                    | 376                     |
| Oxidação ao ar a $600^\circ \text{C}$ ; 5h                                     | 520                    | 957                     |
| Recozimento em vácuo a $500^\circ \text{C}$ ; 5h                               | 540                    | 704                     |
| Implantação iónica a 40 KeV; $2 \times 10^{17}$ iões de boro $\text{cm}^{-2}$  | 620                    | 417                     |
| Implantação iónica a 40 KeV; $2 \times 10^{17}$ iões de azoto $\text{cm}^{-2}$ | 600                    | 444                     |

Neste capítulo vamos ainda referir alguns resultados obtidos por outros autores em ensaios de fadiga de provetes metálicos revestidos com cerâmicos. Resultados obtidos com ligas de Ti revestidas com HA têm vindo a demonstrar que, sob o

ponto de vista estritamente mecânico, não existe degradação da resistência à fadiga do substrato devido à presença do revestimento. Na Tabela III.3 reproduzem-se alguns resultados de Geesink [7] que confirmam o que atrás se afirmou. Este autor utilizou o método de Moore com flexão rotativa com cargas variando entre os 100 e os 600 N. Após 10 milhões de ciclos não houve cedência por fadiga dos revestimentos. Estes resultados parecem indicar que o método de revestimento não altera a microestrutura do substrato que mantém intacta a sua resistência à fadiga.

**Tabela III.3** - Resultados de testes de fadiga para 2 ligas de Ti revestidas e não revestidas [7].

| LIGA<br>(Ref. ASTM) | REVESTIMENTO | Nº PROVETES | RESISTÊNCIA<br>FADIGA (MPa) |
|---------------------|--------------|-------------|-----------------------------|
| Ti-F67              | Sim          | 5           | 243±29                      |
| Ti-F67              | Não          | 5           | 250±32                      |
| Ti-F136             | Sim          | 5           | 521±58                      |
| Ti-F136             | Não          | 5           | 556±54                      |

Infelizmente, não têm vindo a ser publicados estudos que procurem explicar os mecanismos envolvidos na fadiga de sistemas revestidos. Uma excepção parecem ser trabalhos relacionados com a redução da resistência à fadiga de aços galvanizados em que alguns mecanismos têm vindo a ser propostos [129-131].

#### III.4. Fadiga-Corrosão em Implantes Metálicos.

Os implantes metálicos, revestidos ou não, quando colocados no interior do corpo humano ficam sujeitos à acção combinada de tensões mecânicas cíclicas e dos fluídos extra-celulares, fortemente corrosivos [106]. A ocorrência de problemas de fadiga-corrosão é, pois, extremamente provável. Como consequência podem surgir fracturas catastróficas dos implantes [106], libertações iónicas totalmente indesejáveis [132] e/ou dissolução acelerada dos revestimentos [96].

Diversos métodos têm vindo a ser utilizados para estudos de fadiga corrosão de materiais de implante [106, 133-136]. Grande parte deles não são, no entanto, de índole fundamental nem apresentam hipóteses mecanicistas, ao contrário do que

se pode facilmente encontrar para outras ligas e aplicações na bibliografia da especialidade [137-140].

Uma percentagem da ordem dos 5 a 10% da falhas em serviço de implantes ortopédicos pode ser atribuída a fenómenos de fadiga ou fadiga-corrosão [104]. A procura de forma de teste *in vitro*, ou até *in vivo*, que procurem simular as condições reais de serviço e estudar estes fenómenos tem sido uma constante nos últimos anos. Nos estudos de fadiga corrosão sobre biomateriais usam-se frequentemente soluções fisiológicas simuladas [96, 103-105, 133-136], com ou sem proteínas, embora já tenham sido conduzidos testes em seres vivos [106].

Iman et al. [104] comparou o compartamento em condições de ocorrência de fadiga-corrosão das ligas metálicas mais frequentemente usadas em implantologia. Efectuou ensaios numa solução de Hank, a 37°C e pH=7.4, com esforços de torsão cíclica a uma frequência de 1 Hz. Trabalhou em condições de deformação constante, aplicando diversos níveis de deformações de corte. Durante os ensaios adquiriu o valor do potencial em circuito aberto em função do tempo. Concluiu que, para uma deformação aplicada, a liga Ti-6Al-4V era a que apresentava maior resistência à fadiga, seguida do aço inoxidável 316L, e só depois da liga Co-Cr-Mo. Os seus resultados são resumidos na Tabela III.4 e na fig.III.3.

**Tabela III.4** - Resultados de ensaios de fadiga-corrosão para diversas ligas metálicas frequentemente usadas em implantologia para dois níveis de amplitude de tensão. De notar que todos os testes foram conduzidos a deformação constante [104].

| Liga Metálica         | Deformação de Corte Aplicada | Amplitude de Tensão (MPa) | Tempo de Vida (nº ciclos) |
|-----------------------|------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Ti-6Al-4V (recozido)  | ± 0.018                      | 798                       | 3.5 x 10 <sup>4</sup>     |
|                       | ± 0.010                      | 427                       | 2.2 x 10 <sup>5</sup>     |
| Ti-6Al-4V (temperado) | ± 0.018                      | 798                       | 5.3 x 10 <sup>4</sup>     |
|                       | ---                          | ---                       | ---                       |
| Aço Inox. 316L        | ± 0.010                      | 798                       | 2.5 x 10 <sup>4</sup>     |
|                       | ± 0.0053                     | 427                       | não fracturou             |
| Liga de Co-Cr-Mo      | ± 0.0085                     | 798                       | 1.4 x 10 <sup>3</sup>     |
|                       | ± 0.0045                     | 427                       | 9.5 x 10 <sup>5</sup>     |

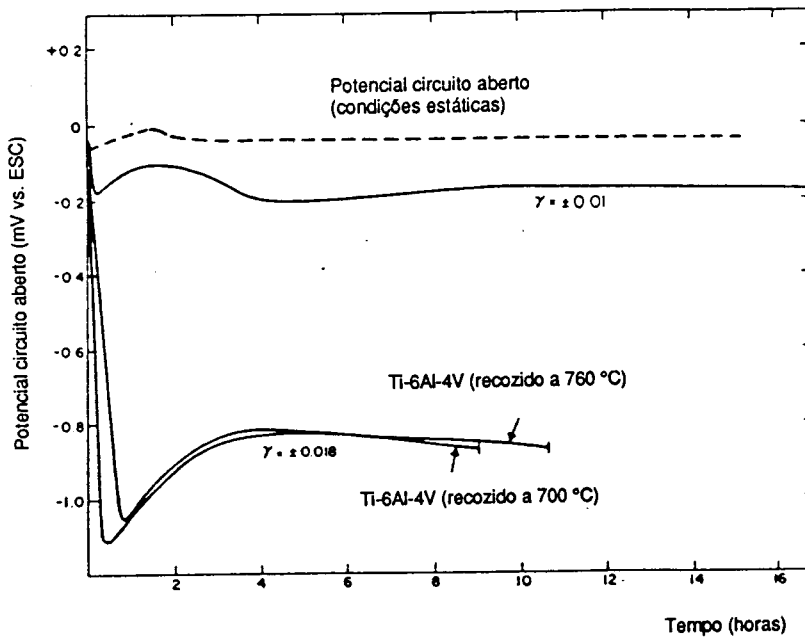


Fig.III.3 - Potencial em circuito aberto em função do tempo durante ensaios de fadiga-corrosão sobre amostras de Ti-6Al-4V: a) amostra de controlo; b) deformação de corte  $\gamma = \pm 0.010$ ; c) deformação de corte  $\gamma = \pm 0.018$  para Ti-6Al-4V no estado recozido (c1) e temperado (c2). De notar o deslocamento do potencial na direcção menos nobre com o aumento da deformação introduzida. Adaptado da referência [104].

Taira et al. [107] estudou o aço inoxidável 316L recorrendo a uma técnica interessante. De forma a analisar a estabilidade do filme passivo, que controla em última instância o comportamento do material, aplicou cargas próximas do limite de cedência (600-800 MPa) e começou por instabilizar o filme aplicando, durante 20 s, um potencial anódico de -800 mV vs. ESC. Em seguida, realizou ensaios potenciostáticos a -200 mV vs. ESC, medindo o número de ciclos necessário para a fractura do material, e medindo a corrente de forma detectar repassivações e ataques localizados. Os testes foram efectuados a 37°C numa solução salina isotónica, sob carregamento de tracção uniaxial a 10 Hz. Os resultados indicaram basicamente que uma possível despassivação poderá em condições de serviço, ser extremamente perigosa, já que após a estimulação a -800 mV se obtiveram resistência à fadiga muito inferiores às obtidas nas mesmas condições sem qualquer estimulação, tal como se pode observar na fig.III.4.

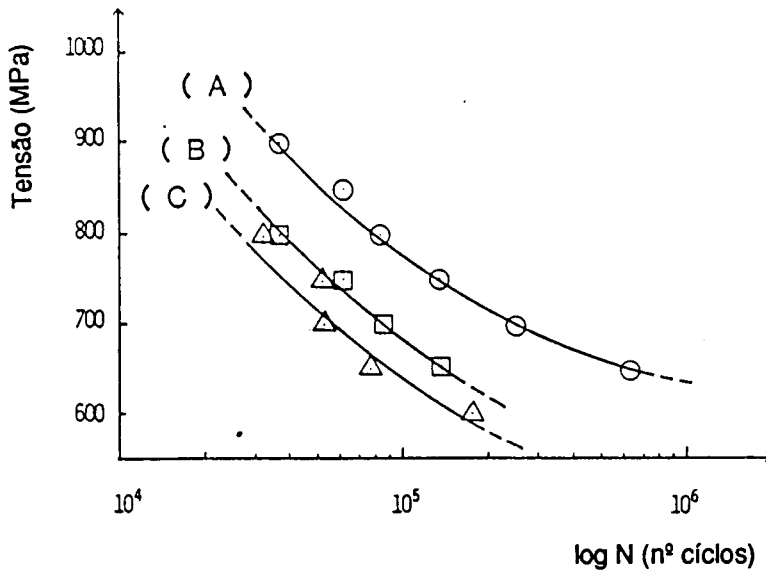


Fig.III.4 - Curvas tensão máxima vs. nº de ciclos (S-N) para aço inoxidável 316L testado em três condições ambientais distintas: (A) no ar; (B) numa solução de Hank a 37°C; (C) na solução anterior com uma estimulação a -800 mV durante 20 s e um potencial de -200 mV vs. ESC aplicado durante todo o ensaio [107].

Dobbs [103] estudou diversas ligas de titânio em solução de Ringer e caracterizou-as posteriormente aos testes realizando experiências potenciodinâmicas. Concluiu que a liga Ti-6Al-4V era a mais resistente à fadiga-corrosão, embora o seu comportamento dependesse fortemente do seu estado de tratamento térmico.

Ensaio que vale a pena referir foram, também os realizados por Slotter [105], Buchanan [141] e Morita [106]. Todos eles desenvolveram equipamentos e métodos de teste bastante inusuais. Slotter [105] desenvolveu um equipamento para testar a performance de placas de fixação interna tipo Jewett em aço inoxidável, *in vitro*. Buchanan [141] desenvolveu um equipamento de ensaio para testar a resistência à corrosão acelerado por desgaste, provando que o Ti-6Al-4V pode resistir razoavelmente nestas condições se for implantado ionicamente com azoto. Por último, Morita [106] desenvolveu uma forma de testar controladamente o comportamento de implantes ortopédicos num ambiente fisiológico real. Usou coelhos e uma montagem experimental como a que se representa na fig.III.5. Determinou os limites de fadiga (a  $5 \times 10^6$  ciclos) para o aço inoxidável 316L no ar, numa solução salina isotónica, em soro de cavalo e *in vivo*, para uma tensão média de 540 MPa e uma frequência de 5 ou 10 Hz. Todos os testes, excluindo o realizado em contacto com o ar, foram realizados a 37°C. Os resultados indicaram

claramente que as simulações *in vitro* não representam com perfeição o ambiente real. No ar obteve-se um limite de fadiga de 830 MPa, comparando com 815 MPa na solução isotônica e no soro de cavalo, e cerca de 680 MPa no coelho. Estes resultados foram explicados com base na concentração de oxigênio nos fluídos do coelho ser muito inferior à existente no ar e nas soluções usadas nos testes *in vivo*, dificultando desta forma a repassivação de possíveis fissuras formadas no filme passivo.

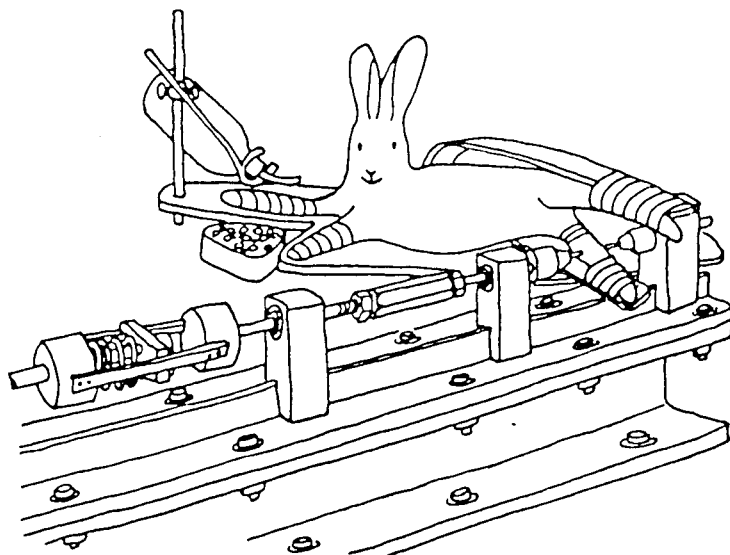


Fig.III.5 - Representação esquemática da montagem experimental utilizada por Morita [106] nos seus testes de fadiga-corrosão in-vivo.

Cabem por último, algumas referências aos testes realizados sobre materiais metálicos revestidos com cerâmicos bio-reactivos. Como já se disse a bibliografia não refere com muita frequência este tipo de testes, podendo no entanto ser encontrados alguns trabalhos publicados [96, 142-147].

Aoki [142] estudou provetes de Ti-6Al-4V (100x10x4 mm) Os provetes foram revestido com hidroxiapatite ( $25 \pm 5 \mu\text{m}$ ) por plasma-spraying. Utilizou um sistema de carregamento cíclico de flexão em 3 pontos em condições de deslocamento imposto ( $f=10 \text{ Hz}$ ), e um fluido pseudoextra-celular a  $37^\circ\text{C}$ , como meio de teste. Os provetes foram entalhados em ambos lados da face revestida de forma a localizar a iniciação da fractura. Aplicaram-se deformações nominais na gama 0.07-0.18%. Para os maiores níveis de deformação começaram a aparecer fissuras no revestimento após  $1.0 \times 10^3$  ciclos. As fissuras eram nucleadas na zona do entalhe

e tinham cerca de 100-150  $\mu\text{m}$  de comprimento. Algumas partículas saltaram do revestimento. Após  $5.0 \times 10^3$  ciclos as fissuras tinham crescido e o revestimento encontrava-se muito mais poroso devido à libertação de inúmeras partículas de revestimento. Após  $8.0 \times 10^3$  ciclos a fractura atingiu o substrato metálico e pouco depois o revestimento cedeu. Para as mais baixas deformações a libertação mecânica de partículas ocorreu apenas para  $5.0 \times 10^6$  ciclos e detectou-se um crescimento instável de diversas fissuras, com comprimentos entre 10 e 100  $\mu\text{m}$ , que originaram um reticulado complexo. O substrato metálico foi apenas atingido na zona próxima do entalhe. O revestimento resistiu sem ceder  $10^7$  ciclos.

Outro trabalho interessante é o de Kummer e Jaffe [96]. Estes autores estudaram dois substratos Ti-6Al-4V e Co-Cr-Mo vazado revestidos com 50  $\mu\text{m}$  de hidroxiapatite por plasma-spraying. Utilizaram quatro meios distintos de teste: ar, solução de Ringer, solução 0.9% em NaCl e solução de Hank. Testaram as amostras em flexão em 3 pontos, com níveis de tensão máximos de 280 ou 140 MPa, durante  $10^6$  ciclos a 5 Hz, com  $R=0$  e deslocamento controlado. Conduziram também ensaios em condições estáticas para os mesmos níveis de tensão aplicada. A degradação dos revestimentos foi analisada por microscopia óptica e electrónica. A espessura dos revestimentos no final dos ensaios dependeu fortemente do meio de teste e do tipo de carregamento tal como se documenta na Tabela III.5. Como se pode verificar o carregamento cíclico provocou uma muito maior degradação dos revestimentos, particularmente nas zonas de maior tensão instalada. As amostras testadas em solução de Ringer ( $\text{pH}=4.70$ ) foram as que mais se degradaram mostrando a dependência do pH destes fenómenos de dissolução. A solução mais próxima de uma verdadeira solução fisiológica, a de Hank, foi a menos agressiva originando menores níveis de dissolução de  $\text{Ca}^{2+}$ . Nos testes em solução de Ringer houve mesmo a precipitação superficial de  $\text{CaHPO}_4$ , comprovada por uma subida de pH. Por último, será de referir que estes autores, apesar dos resultados obtidos, concluíram que não havia grande perigo de dissolução do revestimento em serviço, pelo facto das cargas na zona revestida de um implante do fémur não costumarem ultrapassar os 10-50 MPa [96].

Bearcroft [143] e Harrison [147] estudaram o problema de uma forma descontínua. Promoveram o envelhecimento dos revestimentos através de uma imersão prolongada em solução de Ringer e depois efectuaram sobre esses provetes ensaios a seco. Bearcroft [143] detectou uma dissolução preferencial da fase amorfa dos revestimentos durante o envelhecimento e atribuiu a esse facto o decréscimo de cerca de 50% obtido na resistência à fadiga (de 20 para 10 MPa, aproximadamente) após envelhecimento. Para facilitar a compreensão destes

resultados é conveniente referir que os testes de fadiga foram conduzidos com uma montagem semelhante à utilizada para determinar a adesão dos revestimentos, podendo-se assim avaliar, realmente a cedência do revestimento. O carregamento foi de tracção uniaxial com  $f= 25 \text{ Hz}$ ,  $R=0$ , durante  $10^6$  ciclos.

**Tabela III.5** - Espessuras dos revestimentos após testes sob acção de cargas cíclicas e estáticas em: ar, solução 0.9% em NaCl, solução de Ringer e solução de Hank. Todos os valores referidos estão em micron ( $\mu\text{m}$ ) e em função da distância longitudinal ao centro da amostra. Referem-se apenas valores para a liga Ti-6Al-4V. Adaptado de [96].

| Solução de teste      | Tensão na Interface<br>centro da amostra<br>(280 MPa) | Tensão na Interface<br>1 cm do centro da amostra<br>(190 MPa) | Tensão na Interface<br>2 cm do centro da amostra<br>(102 MPa) |
|-----------------------|-------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| Controlo / ar         | 46-55                                                 | 46-55                                                         | 46-55                                                         |
| 0.9% NaCl             | 0-15                                                  | 11-26                                                         | 25-37                                                         |
| Ringer                | 0-8                                                   | 7-21                                                          | 16-25                                                         |
| Hank                  | 37-46                                                 | 40-48                                                         | 48-52                                                         |
| 0.9% NaCl<br>estático | 40-44                                                 | 38-45                                                         | 35-43                                                         |
| Ringer<br>estático    | 25-33                                                 | 22-30                                                         | 26-31                                                         |

Resta referir que resultados obtidos em ensaios de fadiga-corrosão com o conceito que vamos descrever nesta tese não têm vindo a ser publicados por outros autores. Não se centram os estudos na degradação, mesmo que localizada, do metal induzida pela degradação do cerâmico de revestimento e, aplicam-se na maior parte dos casos cargas irreais, sem qualquer probabilidade de ocorrência numa situação prática de forma a ser possível a determinação de curvas S-N. Nos nossos estudos [144-146] temos procurado ter em conta a influência destes factores.

## **IV. DESENVOLVIMENTO DE EQUIPAMENTOS E IMPLEMENTAÇÃO DE METODOLOGIAS DE TESTE.**

### **IV.1. Introdução.**

Neste capítulo relata-se o desenvolvimento e implementação de métodos de teste, e respectivos equipamentos, que permitam caracterizar o comportamento de materiais metálicos revestidos com hidroxiapatite, submetidos a esforços de flexão cíclica na presença de ambientes potencialmente agressivos. Construiu-se uma máquina de fadiga por flexão pura, para trabalhar em condições de deslocamento imposto. O carregamento efectua-se a uma frequência de 10 Hz, segundo um esquema de de flexão em 4 pontos, tipicamente durante períodos de 10 milhões de ciclos. Aplicam-se cargas que pretendem apenas induzir a fractura do cerâmico, ao mesmo tempo que se segue o comportamento electroquímico do substrato metálico através de dois tipos de experiências de fadiga-corrosão: em circuito aberto, e em condições de imposição de um potencial. Mede-se, em cada ciclo, a força aplicada pelo provete sobre dois transdutores de força sobre os quais ele se encontra apoiado. As amostras encontram-se imersas numa solução fisiológica simulada, adquirindo-se simultaneamente com os sinais originados nos transdutores de força, uma variável electroquímica: potencial ou corrente. Foi, desta forma, necessário desenvolver um sistema de aquisição de dados. Este é necessariamente flexível, e especialmente concebido para esta aplicação, permitindo a visualização em tempo real dos resultados experimentais, e o seu tratamento.

### **IV.2. Objectivos.**

Os revestimentos de hidroxiapatite são porosos para aproveitar a afinidade deste material com o osso humano, facilitando-se a ósseo-integração das próteses. Esta estrutura porosa dos revestimentos pode condicionar o comportamento passivo do substrato metálico quando o material, em serviço, se encontrar sujeito a esforços fisiológicos cíclicos. A eventual perda de passividade, mesmo que local, do substrato poderia provocar libertações iónicas extremamente prejudiciais, originando complicações várias ao paciente.

Tal como se referiu anteriormente, diversos trabalhos [133-136, 141-143] têm vindo a lidar com o comportamento sob esforços cíclicos, e em condições de ocorrência de fadiga-corrosão, de biomateriais metálicos. Estes estudos têm, no entanto, privilegiado a componente mecânica do processo. Tem-se procurado, basicamente, avaliar a resistência à fadiga dos materiais, em meios fisiológicos, determinando-se típicas curvas S-N, avaliando-se os níveis de tensão e o número de ciclos necessário para que um dado implante fracture. Estudos em que se procure caracterizar electroquimicamente a acção de esforços mecânicos cíclicos sob os materiais metálicos revestidos são bastante raros. O estudo de materiais metálicos revestidos não é, também, vulgar.

Neste estudo apresenta-se um método de teste em que se aplica um conceito distinto do usual. As cargas aplicadas pretendem, apenas, fissurar o cerâmico de revestimento, sendo o metal caracterizado electroquimicamente ao longo do tempo. Analisa-se, assim, a possível contribuição da fractura do revestimento, sob acção de cargas cíclicas, para a ocorrência de fenómenos de corrosão localizada.

### **IV.3. Equipamentos e Metodologias de Teste.**

Como já se referiu, o principal objectivo deste trabalho foi desenvolver equipamentos e métodos de teste que permitissem seguir o comportamento em condições de possível ocorrência de fadiga-corrosão de biomateriais revestidos. Pretendia-se abordar o problema preveligiando a componente electroquímica do processo de degradação. Foi pré-definido que o sistema de teste a desenvolver deveria permitir seguir, em tempo real, simultaneamente sinais electroquímicos e mecânicos. As cargas, inicialmente aplicadas, pretendem simular as cargas que, por exemplo, um implante ortopédico tem que suportar em condições de serviço. São, por isso, propósitadamente baixas não tendo por objectivo levar à cedência o substrato metálico, por fadiga ou fadiga-corrosão, mas sim induzir a fissuração pontual do cerâmico, analisando-se os seus possíveis efeitos sobre o comportamento electroquímico do sistema.

#### **IV.3.1. Componente Mecânica do Sistema.**

A parte mecânica do sistema foi construída pelas Oficinas Mecânicas do Departamento de Eng<sup>a</sup> Mecânica e Gestão Industrial segundo o projecto LET 90/15 do Laboratório de Ensaios Tecnológicos (LET) da Fac. Eng<sup>a</sup>. da Univ. Porto. Trata-

se de uma máquina de fadiga por flexão pura, equipada com transdutores de força. Esta máquina aplica a provetes de dimensões convenientes uma solicitação do tipo flexão alternada, o que permite a realização de ensaios de fadiga, e ainda se desejado a abertura de fendas de fadiga em provetes de flexão em três pontos destinados à determinação por exemplo da tenacidade à fractura de um dado material [148], segundo a norma ASTM E399-74 [149]. O equipamento que se representa na fig.IV.1 é capaz de solicitar a frequência constante (10 Hz) provetes prismáticos em condições de flexão em 3 e em 4 pontos. Uma das suas principais características é o facto de se tratar de um máquina que trabalha em condições de controlo da deformação imposta (deflecção constante), em lugar da vulgar tensão constante [148, 150]. As cargas aplicadas são controladas por meio da alteração do deslocamento imposto ou dos braços dos momentos aplicados (posição dos transdutores onde se apoiam os provetes).

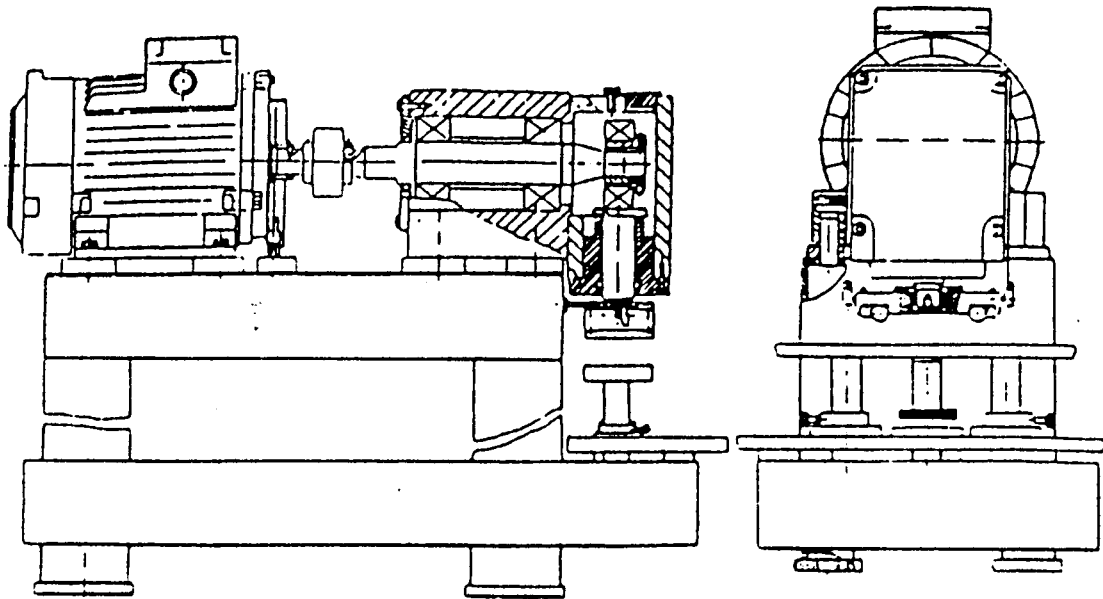


Fig. IV.1 - Vista lateral e de frente da máquina de ensaios de fadiga.

O princípio de funcionamento deste equipamento é simples. Submetem-se provetes prismáticos a uma solicitação, repetida de flexão pura, por imposição duma flecha constante ao longo de todo o ensaio. Os provetes são apoiados em dois transdutores de força e solicitados por um trem porta-roletes. A este é imposto um movimento axial transmitido através de um dispositivo excêntrico, em rotação permanente. Este dispositivo é constituído por um rolamento, no interior do qual existem dois anéis excêntricos, cujo posicionamento relativo permite controlar a flecha imposta. A máquina está ainda equipada com uma mesa que por meio de um volante e de um fuso pode subir ou descer, variando a distância entre os apoios superiores e inferiores, o que permite testar provetes com diferentes espessuras e aplicar (ou não) pré-cargas. Os transdutores (situados nos apoios inferiores) podem deslizar sobre esta mesa sendo assim possível variar os braços dos momentos aplicados. O equipamento conta automaticamente o número de ciclos e possui um sistema, localizado numa unidade de comando, que permite programar o número de ciclos a realizar.

Os apoios inferiores (A e E na fig.IV.2) estão equipados com dois transdutores de força, extremamente sensíveis, que podem trabalhar até 2000 N. Os transdutores são electromecânicos equipados com 4 extensómetros de resistência eléctrica (de 350  $\Omega$ ), montados em ponte de Wheatstone completa, colados nas duas faces duma lâmina em flexão, sobre a qual se apoiam os provetes. O dimensionamento da lâmina foi feito de tal forma que a flecha na extremidade fosse praticamente nula para as cargas previstas. Os transdutores foram convenientemente calibrados, no LET/FEUP tendo-se produzido os respectivos certificados de calibração. A fig.IV.4 apresenta um detalhe de um transdutor de força. A Tabela IV.1 resume as condições tipicamente mais utilizadas neste tipo de ensaios

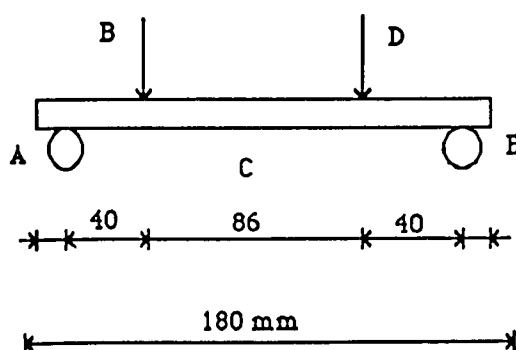


Fig. IV.2 - Sistema de carregamento utilizado, indicando-se as distâncias usuais entre os diversos pontos: A,E - extremos do provete; B, D - pontos de carregamento;  
C - centro do provete.

Tabela IV.1 - Características do equipamento de fadiga e condições típicas de teste.

|                                               |                                                                                             |
|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Carregamento</b>                           | Flexão pura repetida (em 4 pontos)                                                          |
| <b>Deflecção</b>                              | Constante                                                                                   |
| <b>Ajustamento da deflecção</b>               | Pode ser ajustada entre 0 e 4 mm.                                                           |
| <b>Frequência de Solicitação</b>              | 10 Hz                                                                                       |
| <b>Contagem de ciclos</b>                     | Contagem directa; programável                                                               |
| <b>Distâncias entre pontos de solicitação</b> | (B-D), Constante = 86 mm<br>(A - B) e (D - E) Variáveis<br>(fig.IV.3)                       |
| <b>Tensões aplicadas</b>                      | 80 ou 40 MPa                                                                                |
| <b>Duração teste (nº ciclos)</b>              | $10^6$<br>(27,4 horas/teste)                                                                |
| <b>Tipo de provetes</b>                       | Prismáticos (espessura variável, tipicamente 6 mm), a posição da mesa de suporte é variável |

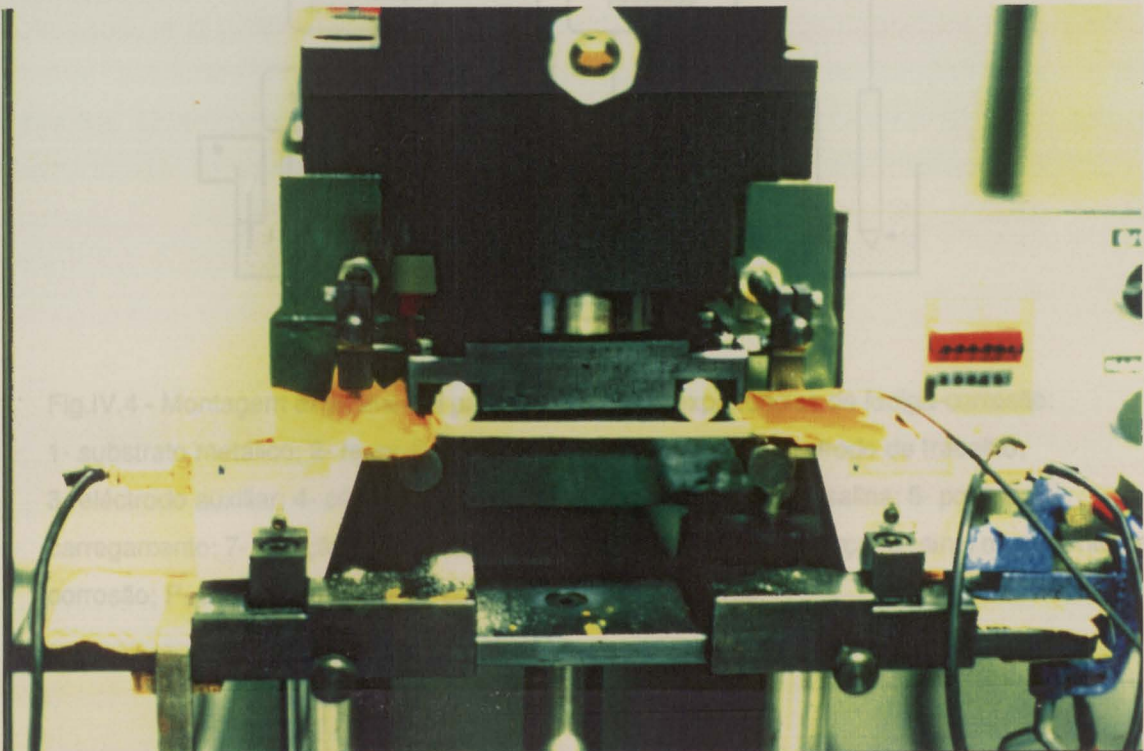


Fig.IV.3 - Aspecto do sistema de carregamento utilizado nos ensaios de fadiga-corrosão. Podem-se ver os transdutores de força.

### IV.3.2. Componente Electroquímica do Sistema.

Foi concebida uma montagem electroquímica adaptada para a realização deste tipo de testes de fadiga-corrosão, tal como se apresenta esquematicamente na fig.IV.4. Os testes são realizados em dois tipos de soluções fisiológicas: uma solução 0.15 M em NaCl ou uma solução de Hank (HBSS)\*. Podem-se realizar dois tipos de experiências:

- ☐ fadiga-corrosão em circuito aberto;
- ☐ fadiga-corrosão em condições potencioestáticas.

Durante cada teste é adquirida apenas uma variável electroquímica, potencial em circuito aberto, ou corrente de corrosão para um dado potencial aplicado. A célula electroquímica propriamente dita (ver fig.IV.5) é em poliestireno, sendo consumível, ou seja, sendo apenas utilizada para um único teste. A parte superior, a tampa, é de polipropileno injectado.

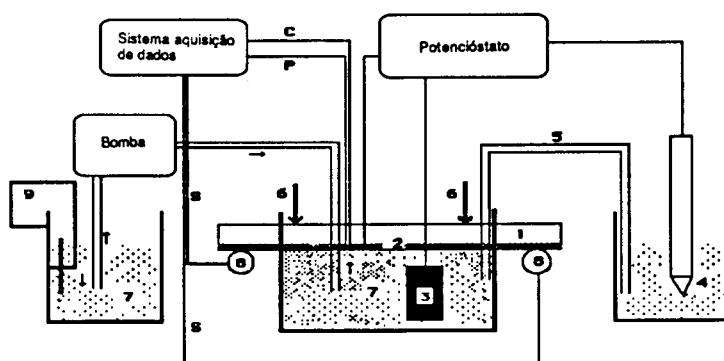


Fig.IV.4 - Montagem experimental para realização de experiências de fadiga-corrosão:

1- substrato metálico; 2- revestimento de hidroxiapatite; 1+2- eléctrodo de trabalho;  
3- eléctrodo auxiliar; 4- célula do eléctrodo de referência; 5- ponte salina; 6- pontos de carregamento; 7- solução fisiológica simulada; 8- transdutores de força; C- sinal de corrente de corrosão; P- sinal de potencial de corrosão; S- sinais de força.

\* Ver capítulo V para composição detalhada da solução de Hank.

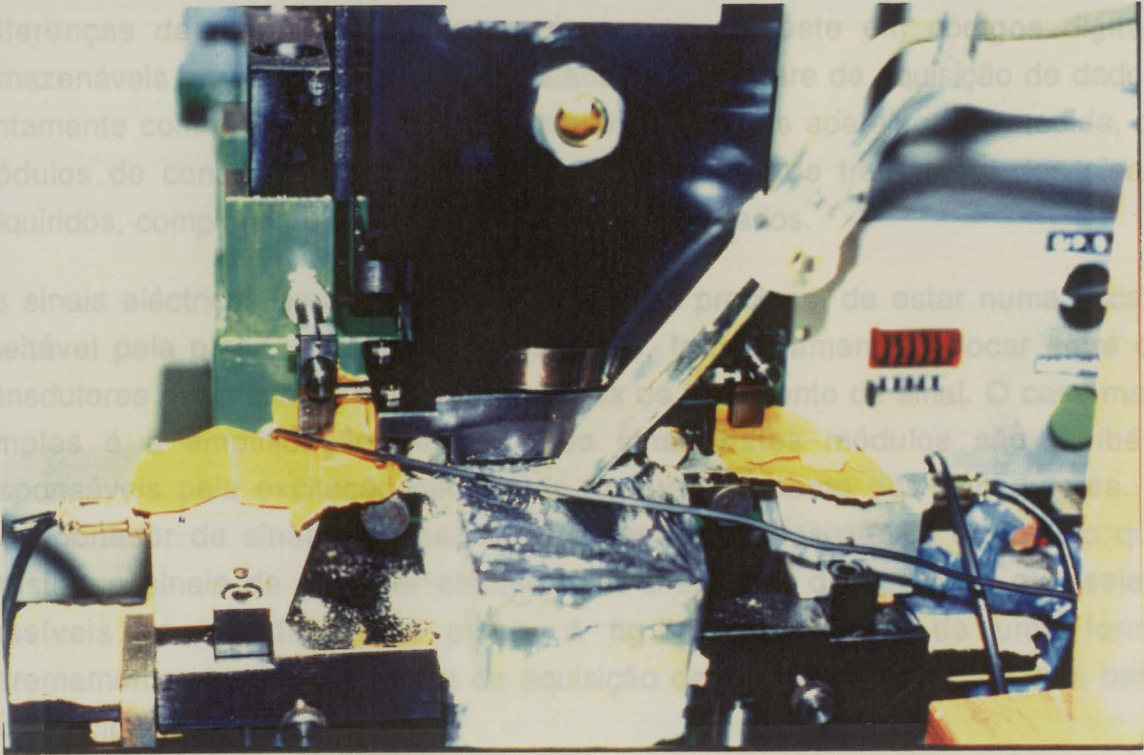


Fig.IV.5- Célula electroquímica, consumível, utilizada nos ensaios.

O sistema de bombagem é utilizado apenas se pretender realizar ensaios a 37°C. No entanto, na maior parte dos casos, dado o muito maior volume de solução necessário, e a grande dificuldade de estabilização da temperatura do sistema, o sistema de bombagem não é utilizado sendo os ensaios conduzidos à temperatura ambiente. O eléctrodo auxiliar é um vulgar eléctrodo de platina (2,5x2,5 cm) e o eléctrodo de referência é um eléctrodo saturado de calomelanos XR100 da Tacussel ( $E = 245 \text{ mV}$ , relativamente ao eléctrodo padrão de hidrogénio). A célula contém aproximadamente 440 cm<sup>3</sup> de solução.

### IV.3.3 - Sistema de Aquisição de Dados .

Quando pretendemos introduzir sinais do "mundo real" num computador pessoal (PC) podemos proceder de diversas maneiras distintas. A informação a ler é representada por sinais analógicos (A) que têm, neste caso, origem em sensores (transdutores de força), que convertem forças em voltagens. Para enviar esta informação para um PC é necessária a sua digitalização que pode ser conduzida de diversos modos, sendo o mais simples e versátil a utilização de uma placa de aquisição de dados localizada no PC. Procede-se a uma amostragem electrónica denominada conversão analógica/digital (A/D), que transforma sinais analógicos

(diferenças de potencial) de um equipamento de teste em códigos digitais armazenáveis e tratáveis por um computador. O hardware de aquisição de dados, juntamente com o computador, os transdutores e outros aparelhos de medida, os módulos de condicionamento de sinal, e o software de tratamento dos sinais adquiridos, completam um sistema de aquisição de dados.

Os sinais eléctricos gerados pelos transdutores precisam de estar numa escala aceitável pela placa, e por isso necessita-se, frequentemente, colocar entre os transdutores e a placa de aquisição módulos de tratamento de sinal. O caso mais simples é a amplificação de um dado sinal. Estes módulos são também responsáveis pela excitação necessária ao funcionamento dos transdutores. O condicionador de sinal pode ser simplesmente uma resistência adequada que transforme sinais de corrente eléctrica em diferenças de potencial que sejam passíveis de introdução na placa. A fig.IV.6 representa de uma forma extremamente simples o sistema de aquisição de dados desenvolvido com base nos princípios atrás expostos.

As principais características do sistema de aquisição de dados são apresentadas na Tabela IV.2. Os principais componentes do sistema são:

- ☐ microcomputador e respectiva impressora;
- ☐ placa de aquisição de dados;
- ☐ unidades de alimentação e amplificação dos sinais dos transdutores;
- ☐ programa de computador específico, BIOFATCOR.

O computador é um PC compatível, munido de um microprocessador 80.386, que utiliza como sistema operativo o MS-DOS. O monitor é um VGA policromático.

**Tabela IV.2** - Principais características do sistema de aquisição de dados.

|                                             |                                                                                                           |
|---------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Resolução</b>                            | 12 bits                                                                                                   |
| <b>Voltagem de entrada</b>                  | +/- 5V                                                                                                    |
| <b>Ganho máximo</b>                         | 100000                                                                                                    |
| <b>Nº canais utilizados simultaneamente</b> | 4                                                                                                         |
| <b>Erro relativo máx.</b>                   | +/- 0,03%                                                                                                 |
| <b>Máx. frequência de aquisição</b>         | 20000 Hz                                                                                                  |
| <b>Outras características</b>               | Visualização em tempo real<br>Impressão de gráficos<br>Tratamento de resultados<br>Armazenamento de dados |

Tabela IV.3 - Principais características das unidades de amplificação dos sinais dos transdutores de força.

|                               |                          |
|-------------------------------|--------------------------|
| Sinal Excitação (Alimentação) | 5V rms; 5 KHz sinusoidal |
| Ganho amplificação máx.       | 200                      |
| Linearidade                   | +/- 0,1% fim escala      |
| NºTransdutores/unidade        | 1                        |

A placa de aquisição de dados, instalada no interior do microcomputador, permite um ganho ajustável entre 1 e 500. Este ajuste pode ser controlado por software. Toda a calibração do processo de aquisição é também controlável directamente no terminal do computador. As unidades associadas a cada transdutor são responsáveis pela sua excitação, obter a resposta do transdutor, processar e amplificar essa resposta, gerando sinais convenientes para aquisição pela placa. As principais características dos módulos utilizados são listadas na Tabela IV.3.

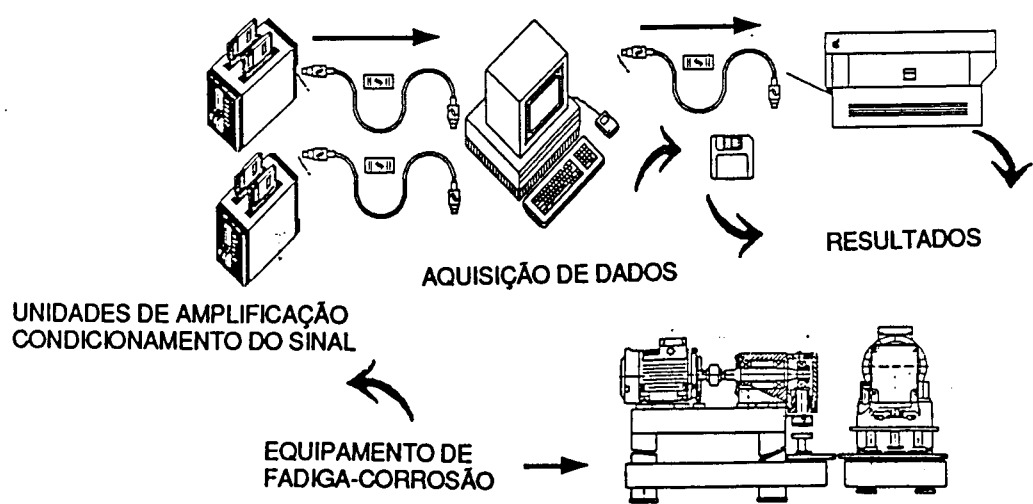


Fig.IV.6 - Representação esquemática do sistema de aquisição de dados implementado.

Adquirem-se dois sinais que correspondem às reacções dos apoios inferiores sob os provetes testados. A aquisição de dois sinais serve apenas para aumentar a fiabilidade do teste, sendo de esperar a obtenção de resultados sensivelmente

idênticos em ambos. Ambos os transdutores estão calibrados para leituras de valores de força que podem variar de 0 a 2000 N.

A fig.IV.7 apresenta esquematicamente um dos sinais de força (tensão) a adquirir. Temos, basicamente uma curva do tipo sinusoidal, que vai sendo amortecida com o tempo, se houver degradação das amostras. A posição relativa da curva no eixo dos YY depende do deslocamento imposto inicialmente, e da relação  $\sigma_{\min}/\sigma_{\max}$  inicial.

O processo de aquisição segue a seguinte "filosofia". Com o intervalo de tempo definido pelo operador, faz-se a aquisição de 2000 leituras alternadas dos sinais provenientes do transdutor 1 e do transdutor 2, com uma frequência de 20 KHz (uma medida em cada 50  $\mu$ s). Obtêm-se, assim, 1000 leituras de cada um dos transdutores por cada ciclo da máquina, o qual tem uma duração de 0.1 s, sendo posteriormente calculados os valores máximos ( $\sigma_{\max}$ ) e mínimos ( $\sigma_{\min}$ ) para cada um destes conjuntos. Os valores máximo e mínimo obtidos em cada ciclo são em seguida armazenados no ficheiro correspondente ao ensaio em curso. A aquisição deste elevado número de pontos permite a introdução de critérios de rejeição de pontos, de forma a que os valores obtidos para  $\sigma_{\max} = f(t)$  e  $\sigma_{\min} = f(t)$  sejam realmente significativos. Em cada ciclo é também adquirido um sinal electroquímico, potencial ou corrente, a qual é medida como um potencial cujo valor é dividido pela resistência de medida utilizada, tal qual como num vulgar ensaio potenciodinâmico.

O processo de aquisição e todos os parâmetros de teste são controlados através de um software especialmente desenvolvido para o efeito, denominado BIOFATCOR. Este software permite a realização de todo o processo atrás descrito e a gestão completa do ensaio. O software está preparado para gerir a aquisição de dois sinais originários dos transdutores de força e dois sinais electroquímicos, potencial e corrente (no caso de um ensaio potencioestático), permitindo a sua visualização em tempo real. O écran é dividido em duas janelas, sendo na superior visualizados os sinais dos transdutores (valores máximos e mínimos de cada transdutor, em cada ciclo) e na inferior os sinais electroquímicos. O programa calcula directamente a corrente em cada ciclo, com base na diferença de potencial adquirida, na resistência de medida utilizada e na área imersa da amostra. Os ficheiros gerados pelo programa estão preparados para serem lidos pelas folhas de cálculo e programas de produção de gráficos mais vulgarizados no nosso mercado. As principais características do BIOFATCOR são:

- ☐ menu principal com diversas opções;
- ☐ opção para criação de um ficheiro com todos os parâmetros necessários a um dado ensaio (coordenadas de visualização, parâmetros característicos dos transdutores e respectivas rectas de calibração, duração do teste, intervalo de aquisição, intervalo de tempo de ecrán);
- ☐ opção para gerar gráficos no ecrán correspondente a uma dada experiência anterior. Pode-se também proceder a operações de zoom;
- ☐ opção para listagem de resultados no ecrán ou na impressora;
- ☐ opção de acesso ao sistema operativo (sem abandonar o programa).

O software desenvolvido tem ainda funções de controlo de todo o processo de aquisição. A forma dos sinais a adquirir pode ser estudada recorrendo a um osciloscópio digital.

Por último, na fig.IV.8 apresenta-se uma vista geral do equipamento de teste.

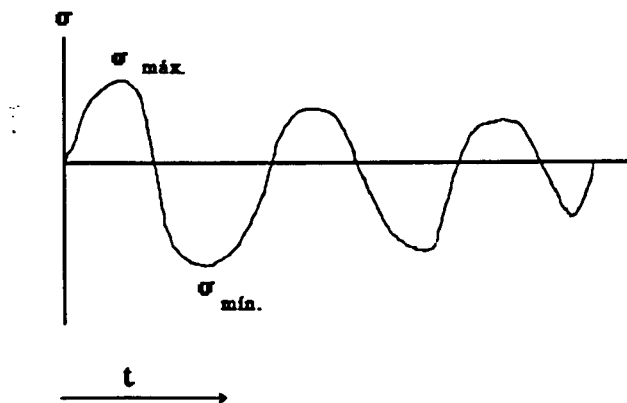


Fig.IV.7 - Representação esquemática de um sinal a adquirir, originário dos transdutores de força.

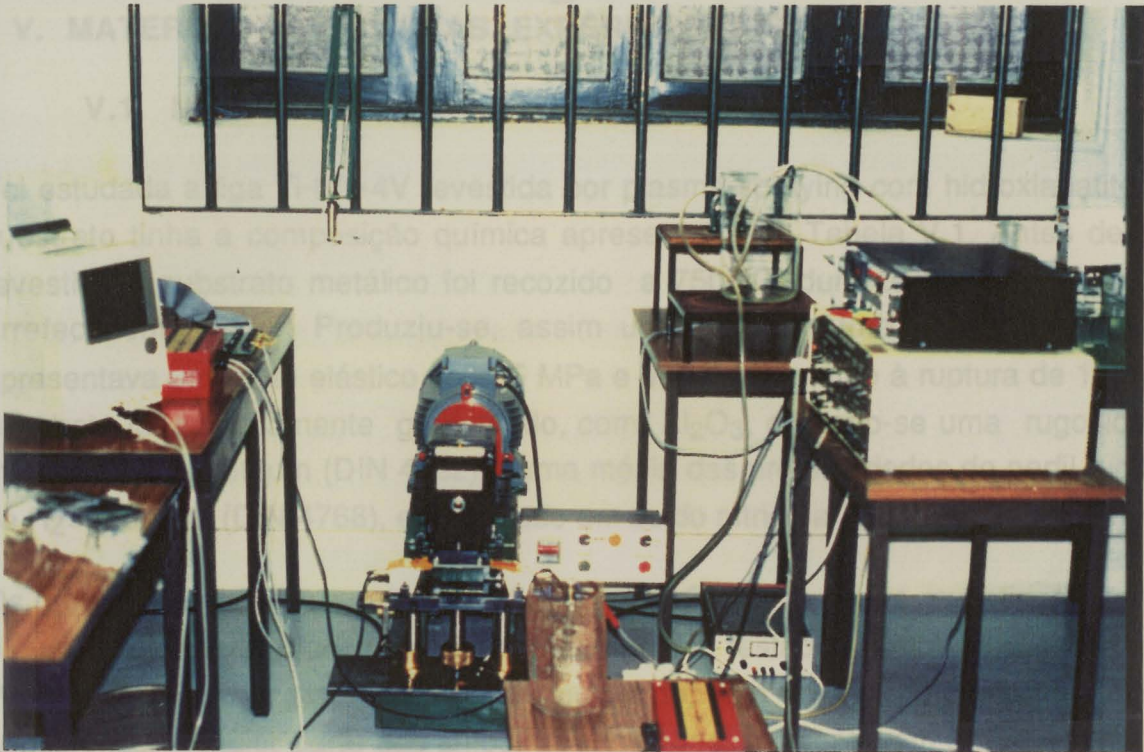


Fig.IV.8 - Vista geral do equipamento de teste utilizado.

Tabela V.1 - Composição química dos provetes de Ti-6Al-4V.

| Elemento | Teor (%) |
|----------|----------|
| C        | 0,07     |
| Mo       | 2-3      |
| N        | 0,04     |
| Fe       | 0,18     |
| H        | 0,012    |
| O        | 0,09     |
| Al       | 6,2      |
| V        | 4,8      |
| Ti       | restante |

## V. MATERIAIS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.

### V.1. Materiais.

Foi estudada a liga Ti-6Al-4V revestida por plasma-spraying com hidroxiapatite. O substrato tinha a composição química apresentada na Tabela V.1. Antes de ser revestido o substrato metálico foi recozido a 750 °C, durante 2h, com posterior arrefecimento ao ar. Produziu-se, assim um microestrutura bifásica  $\alpha+\beta$ , que apresentava um limite elástico de 865 MPa e um alongamento à ruptura de 16%. O substrato foi seguidamente granalhado, com  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , obtendo-se uma rugosidade média de  $R_A = 1.66 \mu\text{m}$  (DIN 4762) e uma média das profundidades do perfil rugoso de  $R_z = 5.61 \mu\text{m}$  (DIN 4768), e passivado em ácido nítrico a 30% durante 60 min.

Os provetes ensaiados eram prismáticos, com 180x30x6 mm, e revestidos apenas de um lado (180x30 mm). Todos os revestimentos testados foram produzidos pela Plasma Biotral Company, Tideswell, Reino Unido, com um equipamento de plasma atmosférico. A maior parte das amostras ensaiadas apresentavam um revestimento com  $50 \pm 20 \mu\text{m}$  de espessura, tendo no entanto sido testadas algumas amostras com revestimentos de  $200 \pm 30 \mu\text{m}$ . A análise por difracção de raios X dos pós usados nos revestimentos permitiu concluir que estes eram constituídos por mais de 98,5% de hidroxiapatite, cerca de 1,2% de fosfato tricálcico, um máximo de 0,3% de óxido de cálcio e impurezas em muito pequenas quantidades de metais pesados (Hg-2ppm, Cd-3ppm, Pb-22 ppm, resultados obtidos por espectrofotometria de absorção atómica).

Tabela V.1 - Composição química dos provetes de Ti-6Al-4V.

| Elemento | Teor (%) |
|----------|----------|
| C        | 0,07     |
| Mo       | 2-3      |
| N        | 0,04     |
| Fe       | 0,18     |
| H        | 0,012    |
| O        | 0,09     |
| Al       | 6,2      |
| V        | 4,8      |
| Ti       | restante |

## V.2. Experiências de Fadiga-Corrosão.

Realizaram-se experiências em três ambientes distintos: ar (experiências em seco), uma solução 0.15M de NaCl (solução salina isotónica) e uma solução fisiológica mais complexa denominada solução de Hank (HBSS). A composição desta solução é referida na Tabela V.2.

Todos os testes foram conduzidos em condições de deflecção imposta e constante, num sistema de carregamento em 4 pontos tal como foi descrito no capítulo anterior. A frequência de solicitação foi também sempre constante e igual a 10 Hz, sendo a solicitação sinusoidal. A razão de tensões:

$$R = \sigma_{\min} / \sigma_{\max} \quad (5.1)$$

foi sempre próxima de zero. Os níveis de tensão impostos, no instante inicial, foram ajustados para 40 ou 80 MPa, variando a flecha imposta e os braços dos momentos aplicados. Estas cargas foram seleccionadas numa região próxima dos valores de adesão dos revestimentos, pretendendo-se desta forma induzir fissuras e descoesão no revestimento, mas sabendo-se à partida que não iríamos levar o substrato metálico à fractura por fadiga. Todos os ensaios duraram 10 milhões de ciclos. Ao longo do ensaio foram adquiridas as tensões máximas e mínimas, em cada ciclo, resultantes das reacções provocadas pelos provetes em cada um dos dois transdutores. As forças lidas foram automaticamente convertidas em tensões com base na seguinte expressão:

$$\sigma(t) = \frac{3 P(t) a}{b h^2} \quad (5.2)$$

sendo:

$\sigma(t)$  - tensão adquirida em cada instante  $t$ ;

$P(t)$  - força exercida pelo provete sobre os transdutores no instante  $t$ ;

$a$  - distância entre os transdutores e o ponto mais próximo de carregamento (braço do momento aplicado);

$b$  - largura do provete;

$h$  - espessura do provete.

No final de cada ensaio foi calculada, como função do tempo, a amplitude de tensões ( $\sigma_r$ ):

$$\sigma_r = \sigma_{\max} - \sigma_{\min} \quad (5.3)$$

de notar que  $\sigma_r$  é aproximadamente igual a  $\sigma_{\text{máx}}$  visto que  $\sigma_{\text{min}}$  tende a manter-se próximo de zero ao longo dos ensaios. A amplitude de tensão relaciona-se com a tensão média ( $\sigma_m$ ) e com a tensão alternada ( $\sigma_a$ ) da seguinte forma:

$$\sigma_a = \sigma_{\text{máx}} - \sigma_m \quad (5.4)$$

$$\sigma_m = \frac{\sigma_{\text{máx}} + \sigma_{\text{min}}}{2} \quad (5.5)$$

donde combinando as expressões (5.4) e (5.5) resulta:

$$\sigma_a = \frac{\sigma_{\text{máx}} - \sigma_{\text{min}}}{2} = \frac{\sigma_r}{2} \quad (5.6)$$

Nas experiências de fadiga-corrosão em circuito aberto o potencial de corrosão foi registado, em cada ciclo, relativamente a um eléctrodo saturado de calomelanos (ESC) XR100 da Tacussel. Dada a dificuldade de estabilização do sistema, e algumas avarias sucessivas da parte electrónica deste, só foi possível realizar um pequeno número de experiências de fadiga-corrosão em condições de potencial imposto. Para tal utilizou-se um potenciostato PRT20-2X, uma resistência de medida de 1000  $\Omega$  e um eléctrodo de platina (2,5x2,5 cm) como eléctrodo auxiliar.

Tabela V.2 - Composição da solução de Hank utilizada\*.

| Composto                                            | Concentração<br>(g/dm <sup>3</sup> ) |
|-----------------------------------------------------|--------------------------------------|
| NaCl                                                | 8.0                                  |
| CaCl <sub>2</sub>                                   | 0.14                                 |
| KCl                                                 | 0.40                                 |
| NaHCO <sub>3</sub>                                  | 0.35                                 |
| MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O                | 0.10                                 |
| Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O | 0.06                                 |
| KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                     | 0.06                                 |
| MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O                | 0.06                                 |
| Glucose                                             | 1.0                                  |

\* Gibco 041-04025M *w/o phenol red*, Life Technologies Ltd, Paisley, Scotland, U.K.

Todos os testes foram conduzidos à temperatura ambiente (20±2 °C), estando a solução em contacto permanente com o ar, sendo agitada continuamente devido aos movimentos cíclicos. Desta forma trabalhou-se, sempre, em condições de

saturação de oxigénio, aproximadamente 6 ppm de oxigénio dissolvido. Apenas a área das amostras compreendida entre os apoios interiores (sistema de carregamento) estava em contacto com a solução. As restantes partes foram isoladas com um verniz Lacomit, próprio para aplicações electroquímicas. O volume de solução utilizado em cada teste foi 440 cm<sup>3</sup> sendo após os testes todas as soluções analisadas por espectrofotometria de absorção atómica (A.A.S) quanto aos teores em Ti, Al, V e Ca. Foram ainda realizadas experiências em circuito aberto utilizando o mesmo tipo de montagem mas em condições estáticas para isolar o efeito da aplicação de cargas cíclicas. Estas experiências duraram um tempo equivalente a 10 milhões de ciclos.

O sistema de aquisição de dados e respectivo software descritos no capítulo IV foram utilizados para registar e monitorizar, em tempo real, todos os resultados, e para controlar todo o processo de teste.

### **V.3 Técnicas Electroquímicas D.C.**

Realizaram-se, quer sobre amostras não testadas, quer sobre testadas nas condições descritas em V.2, ensaios electroquímicos d.c.. Amostras seccionadas a partir de provetes de controlo e a partir de provetes testados em HBSS, NaCl 0.15M e a seco (ar), foram submetidas a ensaios de polarização potenciodinâmica e a ensaios potencioestáticos.

Utilizou-se um Potenciostato/Galvanostato modelo 273 da EG & G Princeton Applied Research. Para gerir os ensaios e a aquisição de dados usou-se o software SOFTCORR®, instalado num computador Olivetti PCS 286. Todos ensaios foram conduzidos numa célula dimensionada de acordo com a norma ASTM G5-82 [151], numa solução 0.15M em NaCl à temperatura ambiente. Optou-se por não proceder a qualquer desarejamento da solução de forma a que as condições fossem semelhantes às utilizadas nos ensaios sob acção de cargas cíclicas. Todas as amostras foram preparadas cuidadosamente tendo os contactos eléctricos sido testados através de um multímetro digital.

Nos ensaios potenciodinâmicos varreu-se o potencial de -1000 a 1500 mV com relação ao eléctrodo de referência (ESC), a um velocidade de 2 mV/s. Com base nos resultados obtidos foram calculados os coeficientes da Tafel ( $\beta_a$  e  $\beta_c$ ), e o valor do potencial correspondente a uma densidade de corrente nula ( $E(I=0)$ ). Utilizou-se ainda uma outra rotina para calcular o valor da resistência de polarização, numa

gama de potenciais de  $\pm 10$  mv em torno de E ( $I=0$ ). Com base nestes valores calculou-se a velocidade de corrosão recorrendo a uma sub-rotina do programa referido denominada Parcalc Tafel, através da equação de Stern-Geary [152] :

$$i_{\text{corr}} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 (\beta_a + \beta_c)} \times \frac{1}{R_p} \quad (5.7)$$

sendo:

$i_{\text{corr}}$  - densidade de corrente de corrosão;

$\beta_a$  - coeficiente de Tafel correspondente ao processo anódico;

$\beta_c$  - coeficiente de Tafel correspondente ao processo catódico;

$R_p$  - resistência de polarização.

Os ensaios potencioestáticos foram realizados a um potencial constante de -100 mV, como veremos, um valor próximo do  $E_{\text{corr}}$  determinado para as amostras revestidas sujeitas a ensaios cíclicos em HBSS ou numa solução 0.15M em NaCl. A densidade de corrente de corrosão foi monitorizada durante 60 min, recorrendo-se aos mesmos equipamentos e software anteriormente referidos.

#### V.4 Técnicas Electroquímicas A.C.

Sendo a espectroscopia de impedância electroquímica uma técnica extremamente sensível e bastante adequada para sistemas revestidos [153], optou-se por utilizar também esta técnica para a caracterização electroquímica dos materiais. Sobre todas as classes de amostras referidas no ponto V.3 realizaram-se ensaios de espectroscopia de impedância electroquímica (EIS). O meio de teste foi, da mesma forma que nos ensaios d.c., uma solução não desarejada 0.15M em NaCl. Todos os ensaios foram conduzidos à temperatura ambiente numa célula de acordo com a norma ASTM G5-82. Apenas as amostras testadas a  $\sigma_{\text{max}}=80$  MPa (no instante inicial) foram sujeitas a este teste. Os espectros de Bode-Nyquist foram obtidos com um analisador de resposta de frequência (FRA) Solatron 1250, ligado a um potencioestado Ministat da H.B Thompson & Associates. Utilizou-se um software desenvolvido no INEB, denominado IMPFRA que gere e controla a aquisição de dados e os parâmetros de teste correspondentes a cada ensaio. Este software recorre a uma placa de aquisição de dados de 12 bits instalada num computador pessoal Olliveti PCS 286, e permite o cálculo interactivo dos valores da resistência

à transferência de carga ( $R_{tc}$ ), resistência da solução ( $R_{\Omega}$ ) e capacidade da dupla camada interfacial ( $C_i$ ).

Foram impostos cinco potenciais d.c distintos: -500, -100, 0, 100 e 500 mV. A componente a.c (sinusoidal) tinha uma amplitude de 10 mV. Efectuaram-se varrimentos de frequência entre 100 KHz e 0.005 Hz, começando dos valores mais altos. Foram adquiridos 10 pontos por cada década logarítmica para definir as curvas de Bode e de Nyquist.

Os potenciais foram seleccionados de forma a se trabalhar na zona passiva das curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas. Foram também impostos potenciais simétricos situados na zona catódica. O nosso objectivo era estudar potenciais que mantivessem as amostras na zona passiva, tal como é esperado no corpo humano, correlacionando os resultados com os obtidos nas experiências de fadiga-corrosão em circuito aberto. Pretendia-se obter informações sobre a cinética do sistema em condições semelhantes às utilizadas nas experiências principais. Foram impostos cinco potenciais distintos para tentar avaliar a influência que estes poderiam ter sobre os revestimentos e a sua adesão ao substrato, estudando-se nessas condições o comportamento electroquímico do substrato.

O valor de  $R_{tc}$  é calculado ajustando um semi-círculo aos pontos experimentais numa representação de Nyquist ( $Z''$  vs.  $Z'$ ) e determinando a sua intersecção com o eixo  $Z'$  (XX) (fig V.1). Três pontos garantidamente na zona semi-circular são seleccionados pelo utilizador para definir o semi-círculo. Em seguida deduz-se o valor da resistência da solução ( $R_{\Omega}$ ) obtendo-se o valor de  $R_{tc}$ . Supondo um comportamento que possa ser representado por um circuito de Randles II, representado na fig.V.2, teremos para as baixas frequências ( $w \rightarrow 0$ ):

$$Z' = R_{\Omega} + R_{tc} + \sigma \omega^{-\frac{1}{2}} \quad (5.8) \text{ e}$$

$$Z'' = \sigma \omega^{-\frac{1}{2}} + 2\sigma^2 C_i \quad (5.9)$$

donde resulta uma relação linear (correspondente à parte linear da fig.V.1):

$$Z'' = Z' - R_{\Omega} - R_{tc} + 2\sigma^2 C_i \quad (5.10)$$

Para as altas frequências ( $w \rightarrow \infty$ ) teremos:

$$Z' = R_{\Omega} + \frac{R_{tc}}{1 + \omega^2 C_i^2 R_{tc}^2} \quad (5.11) \text{ e}$$

$$Z'' = \frac{C_i R_{tc}^2 \omega}{1 + \omega^2 C_i^2 R_{tc}^2} \quad (5.12), \text{ donde resulta a}$$

equação da parte semi-circular da fig.V.1:

$$(Z' - R_{\Omega} - \frac{R_{tc}}{2})^2 + (Z'')^2 = (\frac{R_{tc}}{2})^2 \quad (5.13).$$

sendo:

$R_{\Omega}$  - resistência da solução

$R_{tc}$  - resistência à transferência de carga

$\sigma$  - componente deifusional das reações de electródo;

$Z'$  - parte real da impedância do sistema;

$Z''$  - parte imaginária da impedância do sistema;

$\omega$  - frequência angular.

Para calcular o valor da e capacidade da dupla camada interfacial ( $C_i$ ) fez-se uma regressão linear (mínimos quadrados) aos pontos que se situam na parte linear das repretensões de Bode ( $\log |Z|$  vs.  $\log f$ ). Calculou-se depois o valor de  $C_i$  assumindo que:

$$C_i = \frac{1}{|Z| \omega} \rightarrow 0 \quad (5.14)$$

Calculou-se a intersepção da recta obtida com o eixo  $\log |Z|$  (YY) (ver fig.V.3) usando-se o valor correspondente de  $|Z|$  na expressão (5.14).

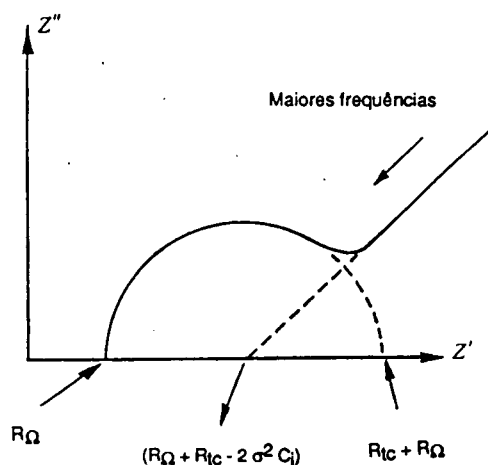


Fig.V.1 - Representação de Nyquist típica para uma amostra com um comportamento de Randles II, mostrando-se o significado gráfico dos valores  $R_{tc}$  e  $R_{\Omega}$ . Adaptado da referência [154].

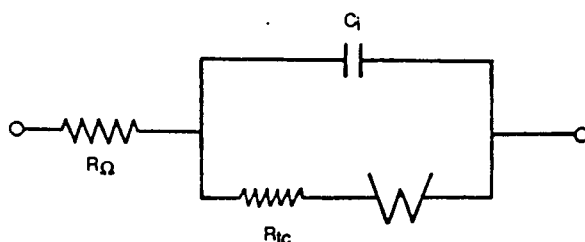


Fig.V.2 - Circuito equivalente de Randles II, para uma dada reacção de electródo com uma capacitância correspondente à dupla camada ( $C_i$ ) e uma resistência da solução não compensada ( $R_{\Omega}$ ). A resistência à reacção pode ser decomposta numa resistência à transferência de carga ( $R_{tc}$ ) e numa impedância de Warburg ( $W$ ). Adaptado da referência [154].

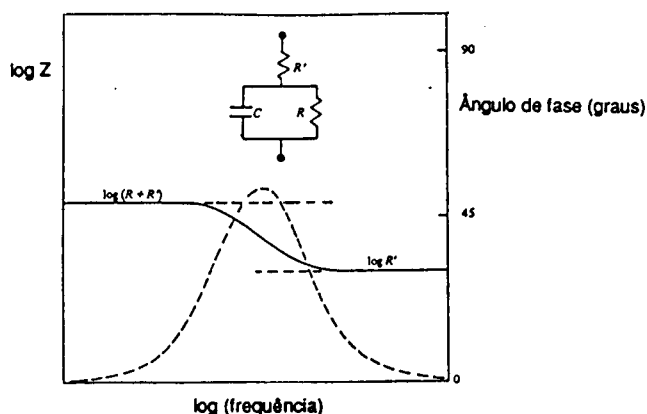


Fig.V.3 - Representação de Bode típica para uma amostra com um comportamento de Randles, mostrando-se o significado gráfico de  $C_i$ . Adaptado da referência [154].

## **V.5 Caracterização Morfológica e Química das Superfícies. Microscopia Electrónica e Microanálise.**

A degradação das diversas amostras foi caracterizada morfolologicamente por microscopia electrónica de varrimento (SEM) num equipamento Jeol JSM 35C. Obtiveram-se imagens com base em electrões secundários e electrões primários retrodifundidos a uma tensão de excitação do feixe de electrões incidente de 25 KeV.

A espessura dos revestimentos foi estimada, antes e depois das experiências, por microscopia óptica e por SEM. Para esse efeito montaram-se e prepararam-se metalograficamente cortes transversais das diversas amostras. De forma a avaliar possíveis dissoluções incongruentes ou seja variações na relação Ca/P usou-se a espectroscopia de dispersão de energias (EDS). O equipamento era um Noran Instruments e respectivo software, o que permitia a realização de análises semi-quantitativas. Na aquisição dos espectros a energia do feixe foi seleccionada para valores compreendidos entre os 15 e os 25 KeV. Para aumentar a condutibilidade das diversas amostras de forma a ser possível a análise por SEM/EDS utilizou-se um vaporizador químico de ouro JTC-1100.

## **V.6 Caracterização Estrutural por Difracção de Raios-X e Cálculo da Cristalinidade dos Revestimentos.**

A caracterização estrutural dos revestimentos, antes e depois dos testes sob acção de cargas cíclicas, foi efectuado por difracção de raios-x (XRD). Para a execução de todos difractogramas utilizou-se um equipamento Siemens D-5000 X-ray Diffractometer Kristalloflex, disponibilizado pelo IRC in Biomedical Materials, QM&W College, University of London.

Para análise e tratamento de resultados recorreu-se ao software DOS-DIFFRAC-AT® interactive graphics. Para digitalização dos difractogramas foi utilizada uma instrumentação GPIB acoplada a um computador pessoal. Diversas bases de dados entre as quais a JCPDS-ICDD [155] estavam disponíveis para identificação automática dos diversos picos. A desconvolução dos picos era possível recorrendo ao programa FIT®. Para o cálculo de todas as reflexões possíveis para a HA foi seleccionado uma sub-rotina DRAGON 3.1 [156].

Utilizaram-se as seguintes condições experimentais:

- ☐ ampôla de cobre com ânodo largo, obtendo-se radiação de cobre ( $\text{CuK}\alpha$ ) com um comprimento de onda de 0.15406 nm ( $\text{WL1}= 1.54060$  nm;  $\text{WL2}= 1.54430$  nm;  $\text{WL3}= 1.39240$  nm; rácio  $\text{WL}= 0.51400$ );
- ☐ monocromador de grafite de feixe difractado;
- ☐ promoveram-se varrimentos usando ângulos de Bragg ( $2\theta$ ) entre  $2\theta=5-110^\circ$ . A velocidade de varrimento foi de  $0.02^\circ/\text{min}$ . Em alguns casos utilizaram-se velocidades de varrimento mais rápidas  $0.03^\circ/\text{min}$  e varreu-se apenas uma gama de  $2\theta=20-60^\circ$ ;
- ☐ o gerador de potência foi colocado a 40 KV, 40 mA;
- ☐ durante alguns ensaios promoveu-se a rotação da amostra (a 120 rpm);
- ☐ um tempo de aquisição de 12s.

Analísaram-se também precipitados formados durante os ensaios de fadiga-corrosão (ver capítulo VI) tendo-se nestes casos efectuado ensaios com incidência rasante.

Descreveremos de seguida o método desenvolvido para o cálculo da cristalinidade dos revestimentos. Um procedimento do mesmo tipo tem vindo, também, a ser utilizado por outros autores [14, 115, 157-158]. Este método foi adaptado, para os equipamentos utilizados e respectivas potencialidades de software, a partir de um método por nós publicado anteriormente [40].

Três pós de hidroxiapatite distintos, mas de composição química para efeitos práticos idêntica, foram usados no trabalho de homogenização de procedimentos subsequente. De forma a garantir a total cristalinidade dos pós utilizou-se para um deles, o ciclo térmico seguinte:

- ☐ Aquecimento - ( $20^\circ\text{C}$  a  $1280^\circ\text{C}$ ) a uma velocidade de  $5.25^\circ\text{C}/\text{min}$
- ☐ Estágio - a  $1280^\circ\text{C}$  durante 10 horas
- ☐ Arrefecimento - ( $1280^\circ\text{C}$  a  $20^\circ\text{C}$ ) a uma velocidade de  $2.1^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Verificou-se, por análise dos difractogramas que não houve aumento de cristalinidade e que os pós de partida podiam, assim, ser considerados totalmente

cristalinos. Um outro pó foi pulverizado por plasma em condições extremas, de forma a ser obtido um depósito totalmente amorfo, sendo depois arrancado cuidadosamente do substrato e utilizado como padrão amorfo.

Estando disponível a base de dados referida, não só para a hidroxiapatite como também para o óxido de cálcio, fosfato tricálcio, e outras fases apatíticas, a identificação dos picos obtidos pode ser efectuada directamente pelo computador.

Para obter uma forma de calcular a % de cristalinidade dos depósitos de hidroxiapatite obtidos por plasma-spraying seguiu-se a seguinte metodologia:

- (i) Fizeram-se misturas de cristalinidade conhecida utilizando os três pós cristalinos e apenas um único pó amorfo. Ficou-se, assim, com três grupos de misturas hidroxiapatite cristalina/hidroxiapatite amorfa, com cristalinidades de 0, 10, 20.....,90, 100%.
- (ii) Todas estas misturas foram analisadas por difracção de raios-X nas condições já mencionadas.
- (iii) De cada um dos difractogramas retirou-se, por digitalização do espectro e utilizando a base de dados referida para identificação dos picos, a seguinte informação:
  - ☐ Largura a meia altura média (FWHM) dos três picos de maior intensidade situados a 31.774°, 32.197° e 32.902°;
  - ☐ Largura integral média (IW) dos três picos de maior intensidade situados a 31.774°, 32.197° e 32.902°;
  - ☐ Altura do pico 100% Int (211), situado a 31.774°;
  - ☐ Altura do pico 60% Int (112), situado a 32.197°;
  - ☐ Altura do pico 60% Int (300), situado a 32.902°.

A largura integral média é a que corresponde à média do resultado da integração dos três maiores picos situados acima da linha base traçada pelo computador. A largura a meia altura média corresponde à média das medidas das larguras dos três picos de maior intensidade a metade da sua altura. As alturas dos picos foram obtidas sempre a partir da linha base, após se retirar o ruído de fundo. Todos os valores foram determinados automaticamente, pico a pico, recorrendo ao software DOS-DIFFRAC-AT®.

(iv) Estabeleceram-se cinco correlações entre:

- ☐ largura a meia altura média;
- ☐ largura integral média;
- ☐ altura do pico 100% Int (211);
- ☐ altura do pico 60% Int (112);
- ☐ altura do pico 60% Int (300);

e a % de cristalinidade das misturas. Obtiveram-se relações lineares entre a cristalinidade e qualquer destas variáveis, com excelentes coeficientes de correlação [40].

(v) Utilizando as 5 expressões de correlação obtidas e atribuindo-lhe pesos idênticos, devido ao facto dos coeficientes de correlação serem praticamente iguais, obteve-se a seguinte equação para o cálculo da cristalinidade:

$$\% \text{ Cristalinidade} = a + b (B) + c (C) + d (D) + e (E) + f (F) \quad (5.16)$$

sendo:

$$a = 59.745$$

$$b = -57.400$$

$$c = -56.706$$

$$d = 6.936 \times 10^{-3}$$

$$e = 33,662 \times 10^{-3}$$

$$f = 9.229 \times 10^{-3}$$

B - [Largura a meia altura média]

C - [Largura integral média]

D - [Alt. Pico 100% Int (211)]

E - [Alt. Pico 60% Int (112)]

F - [Alt. Pico 60% Int (300)]

A utilização simultânea de cinco variáveis independentes permite obter, como é lógico um valor de maior confiança. De notar que os valores de todas as variáveis se devem introduzir na expressão em unidades arbitrárias (função do número de contagens máximo no difractograma. A aplicação do método exige que as condições instrumentais sejam idênticas em todos os difractogramas a comparar.

- (vi) Efectuou-se um programa em Basic, no qual se introduziu a equação (5.16), , passando o cálculo da cristalinidade a ser automático. O computador começa por identificar os picos presentes, calcula a percentagem de hidroxiapatite presente (sempre superior a 98% nos ensaios efectuados), retira a informação necessária do difractograma digitalizado, coloca-a na equação e imprime como resultado final a percentagem de cristalinidade do depósito.

### V.7. Medição de rugosidades.

A rugosidade das diversas amostras foi determinada, antes e após os diversos ensaios de fadiga e de fadiga-corrosão, num equipamento Perthometer S4P. Trata-se de um rugosímetro laser o que tem a vantagem de permitir leituras que não interferem com as amostras. Calcularam-se os valores da rugosidade média ( $R_A$ ), e a média das profundidades do perfil rugoso ( $R_Z$ ). Sobre cada amostra efectuaram-se três medições com um curso de 0.080 mm. Seguiram-se as normas DIN 4762 e DIN 4768, respectivamente.

O valor  $R_A$  representa a média aritmética das áreas de todo o perfil de rugosidade (ver fig.V.4). O que corresponde à seguinte integração:

$$R_A = \frac{1}{l} \int_0^l |y(x)| dx \quad (5.17)$$

Por sua vez o valor  $R_Z$  corresponde à média das profundidades de  $n$  pontos  $Z_i$  (profundidade do perfil num dado ponto  $i$ ) seleccionados no perfil de rugosidade (ver fig.V.5):

$$R_Z = \frac{1}{n} (Z_1 + Z_2 + \dots + Z_n) \quad (5.18)$$

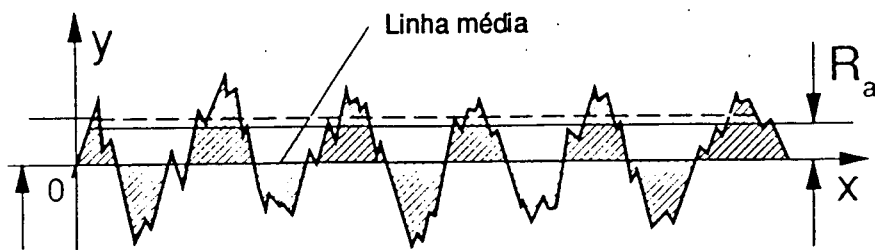


Fig.V.4 - Representação esquemática do significado da variável  $R_A$ .

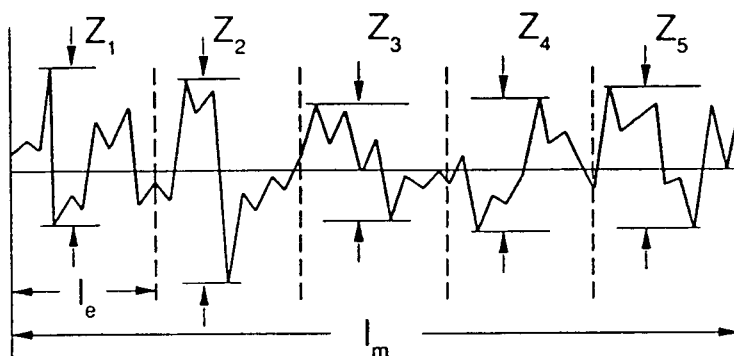


Fig.V.5 - Representação esquemática do significado da variável  $R_z$ .

## V.8. Ensaio de envelhecimento.

Efecturam-se ensaios de envelhecimento que consistiram na imersão prolongada, durante 6 meses, das amostras em HBSS tendo por objectivo a posterior análise estrutural, por difracção de raios-X, e determinação da espessura dos revestimentos. Foram, ainda, calculadas as variações de cristalinidade provocadas pela imersão prolongada recorrendo-se ao método de cálculo anteriormente descrito.

## V.9. Libertação iónica e pH das soluções.

Os teores em Ti, Al, V e Ca nas soluções após os ensaios foram determinados por espectrofotometria de absorção atómica (A.A.S). Usou-se um equipamento Instrumentation Laboratory I.L 357. As fontes de radiação usadas foram lâmpadas

de cátodo oco próprias para os diversos elementos. Uma descrição mais promenorizada do método utilizado pode ser encontrada na literatura [159].

O pH das soluções de teste foi determinado antes e após os ensaios com um medidor de pH Crison microPH 2002. Como padrões de calibração utilizaram-se soluções tampão 9884 Titrisol da Merck ( $\text{pH} = 4.00 \pm 0.02$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ) e 9889 Titrisol da Merck ( $\text{pH} = 9.00 \pm 0.02$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ).

## VI. RESULTADOS EXPERIMENTAIS.

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos na parte experimental do trabalho. Embora só no cap.VII se faça a discussão geral de resultados estes são comentados ao longo da sua apresentação sempre que tal se justifique. Inicialmente relatam-se os resultados das experiências sob acção de cargas cíclicas ao ar na presença de ambientes fisiológicos simulados. São sequencialmente descritos os resultados das experiências em circuito aberto e em condições potenciostáticas.

Numa fase posterior do capítulo apresentam-se os resultados que se obtiveram com recurso a diversas técnicas complementares, que foram utilizadas para analisar o comportamento dos materiais antes e após serem testados sob acção de cargas cíclicas. Começa-se por descrever a caracterização electroquímica a.c e d.c dos materiais através de ensaios em circuito aberto, potenciodinâmicos, potenciostáticos e de impedância de Bode-Nyquist. Segue-se a análise da degradação dos revestimentos, em termos de variação de espessura e dissolução, e da degradação do substrato, em termos de libertações iónicas. Centra-se depois a atenção nas características estruturais dos revestimentos, caracterizadas por difracção de raios-X, e nas alterações provocadas sobre estes pelos ensaios de fadiga-corrosão. Estes resultados são complementados pela caracterização morfológica e química das diversas superfícies por SEM/EDS. Determinou-se ainda a rugosidade dos diversos estados superficiais por rugosimetria laser. Por último analisa-se o efeito da imersão prolongada dos biomateriais revestidos, em condições estáticas, em soluções fisiológicas.

### VI.1. Experiências de Fadiga ao Ar.

A fig.VI.1 mostra a evolução típica das tensões máximas e mínimas nos transdutores de força, durante um ensaio de fadiga ao ar, para uma tensão inicial de 80 MPa e de 40 MPa. Como se verifica quando a razão de tensões ( $R=\sigma_{\min}/\sigma_{\max}$ ) é aproximadamente zero os valores da tensão mínima tenderam a manter-se aproximadamente nulos sendo a degradação avaliada com base no decréscimo da tensão máxima. Ao longo do ensaio a amplitude de tensão ( $\sigma_r=\sigma_{\max}-\sigma_{\min}$ ) decresce, sendo este facto uma indicação que ao longo do tempo são necessárias tensões cada vez mais pequenas para manter o deslocamento constante imposto pelo equipamento (ver fig.VI.2).

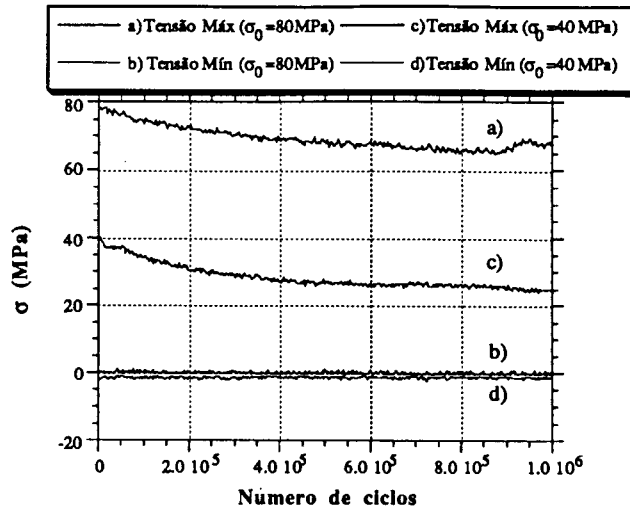


Fig.VI.1 - Evolução das tensões máxima e mínima em cada um dos transdutores ao longo de um ensaio típico.

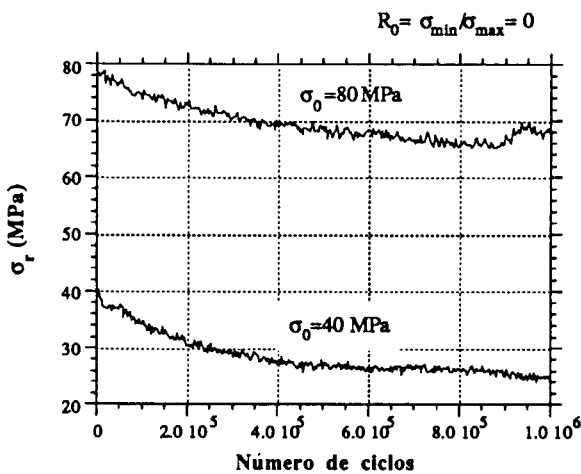


Fig.VI.2 - Experiência de fadiga ao ar. A amplitude de tensão ( $\sigma_r$ ) é representada como função do número de ciclos para dois níveis de tensão inicialmente impostos.

## VI.2. Experiências de Fadiga-Corrosão em Circuito Aberto.

Para que os resultados obtidos nos ensaios de fadiga-corrosão em circuito aberto fossem de mais fácil interpretação realizaram-se ensaios com a mesma duração e mesma montagem experimental em condições estáticas. As curvas obtidas podem ser visualizadas nas fig.VI.3 e VI.4, respectivamente para ensaios em solução de

Hank e solução 0.15 M em NaCl. Os potenciais de corrosão determinados são indicados nas figuras. De realçar que no caso dos ensaios em solução isotónica não se atingiu um potencial de repouso, tendo o valor final sido tomado como  $E_{corr}$ . Na solução de Hank o potencial de equilíbrio atingido foi menos nobre que o obtido em NaCl, embora as diferenças sejam pouco significativas.

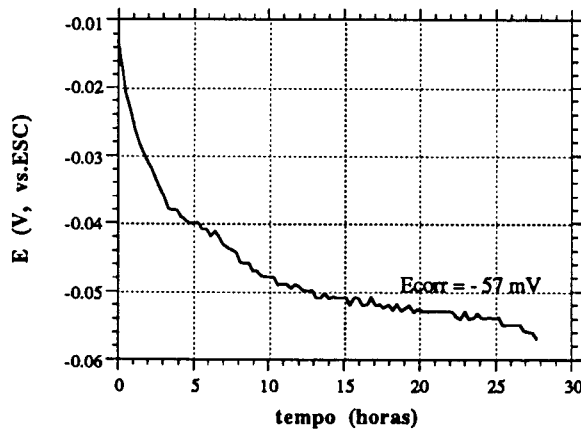


Fig.VI. 3 - Potencial em circuito aberto de uma amostra de controlo seguido durante 27,7 horas (equivalente a 1 milhão de ciclos). Ensaio em HBSS sem a aplicação de qualquer carga.

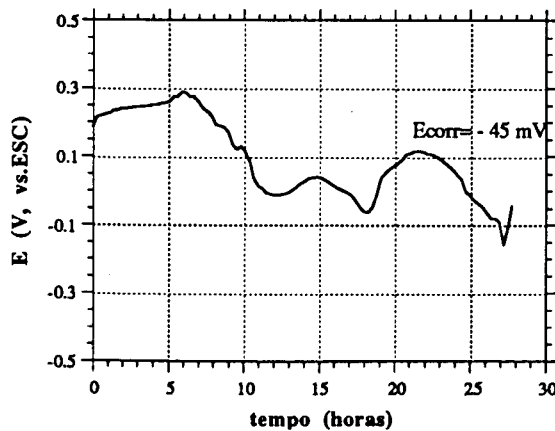


Fig.VI. 4 - Potencial em circuito aberto de uma amostra de controlo seguido durante 27,7 horas (equivalente a 1 milhão de ciclos). Ensaio conduzido em NaCl 0.15M sem a aplicação de qualquer carga.

As fig.VI.5 e VI.6 documentam os resultados obtidos nas experiências de fadiga-corrosão em circuito aberto sobre amostras revestidas com 50  $\mu\text{m}$  de hidroxiapatite, respectivamente em HBSS e solução 0.15 M em NaCl. O potencial provou ser praticamente independente da carga, na gama estudada 40-80 MPa, pelo que se apresenta uma única curva para a evolução desta variável. A evolução das curvas de tensão, embora com algumas oscilações, era bastante reprodutível para ensaios realizados em condições idênticas pelo que se optou por apenas indicar a curva média. As curvas não correspondem, em caso algum, a menos de cinco ensaios.

Como se pode facilmente observar do mesmo modo que nas experiências em condições estáticas não houve estabilização do potencial na solução isotónica. A degradação mecânica foi nítida sendo mais marcante no caso da solução de Hank. Para facilitar a análise dos resultados estes foram resumidos na Tabela VI.1. Em todos os casos os potenciais de corrosão foram deslocados para valores menos nobres, o que indica uma maior tendência termodinâmica para a corrosão sob acção de cargas cíclicas, tal como veremos na discussão de resultados.

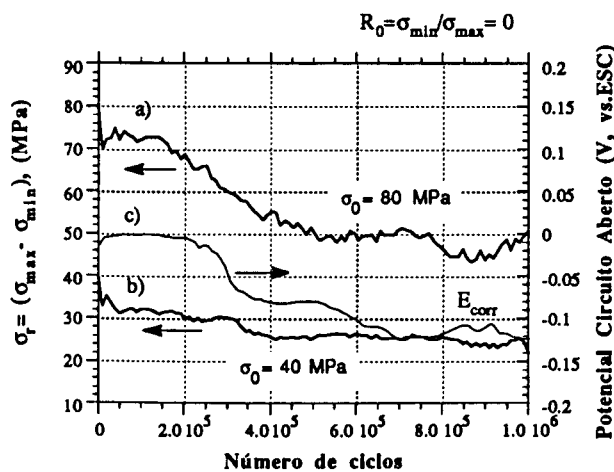


Fig.VI.5 - Curva correspondente a um ensaio de fadiga-corrosão em circuito aberto em HBSS. A amplitude de tensões ( $\sigma_{\max} - \sigma_{\min}$ ) é representada, conjuntamente com o potencial de corrosão (c), em função do número de ciclos, para dois níveis de tensão impostos no instante inicial: a) 80 MPa, b) 40 MPa. Ambos os sinais foram adquiridos simultaneamente, em tempo real.

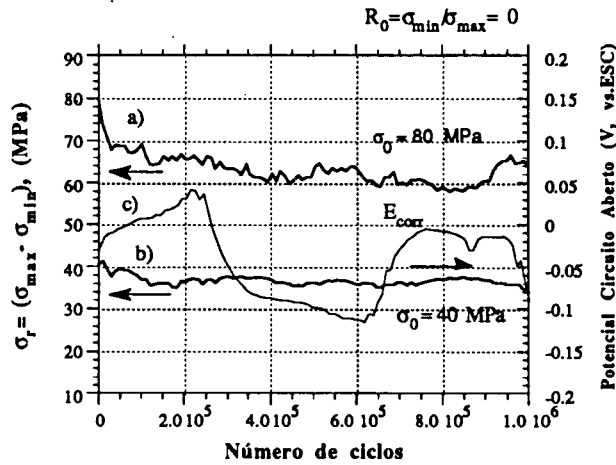


Fig.VI.6 - Experiência de fadiga-corrosão em circuito aberto realizada numa solução 0.15M em NaCl. Pode-se verificar com facilidade que não houve estabilização do potencial durante o período de teste. a)  $\sigma_0 = 80$  MPa, b)  $\sigma_0 = 40$  MPa, c)  $E_{corr}$ .

Realizaram-se também ensaios sobre amostras com revestimentos de 200  $\mu\text{m}$  de espessura tal como se pode verificar na fig.VI.7. Neste caso utilizou-se apenas um nível de carregamento inicial, 80 MPa. A forma das curvas  $E = f(t)$  obtidas foi muito semelhante às conseguidas com amostras revestidas com 50  $\mu\text{m}$ . No caso dos ensaios em solução 0.15 M em NaCl, o andamento da curva do potencial foi muito semelhante, voltou a não haver estabilização do potencial, pelo que se refere apenas o seu valor no final do ensaio (Tabela VI.1).

As amostras com maiores espessuras de revestimento apresentaram valores de  $E_{corr}$  ligeiramente superiores (ver Tabela VI.1). Curiosamente todos os valores são superiores aos obtidos para o substrato de Ti-6Al-4V em condições estáticas. Infelizmente não foi possível caracterizar este material sob acção de cargas cíclicas. Não teria qualquer sentido realizar ensaios sobre amostras que não tivessem as mesmas dimensões, espessura e as mesmas condições de granalhagem dos provetes revestidos. Como não foi possível obter amostras nestas condições optou-se por não realizar este tipo de ensaios.

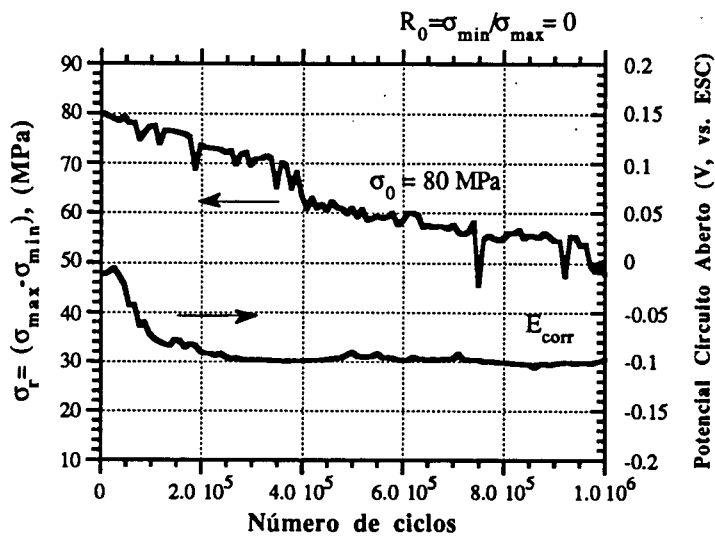


Fig.VI.7 - Experiência de fadiga-corrosão em circuito aberto para amostras com 200 μm de espessura de revestimento. Apenas se ensaiou um nível de tensão, 80 MPa. O meio de teste foi a solução de Hank.

Tabela VI.1 - Resumo dos resultados obtidos nas experiências em circuito aberto em HBSS e NaCl 0.15M. Para comparação apresentam-se os valores determinados a seco (ar) e em circuito aberto em condições estáticas. A influência da espessura dos revestimentos pode também ser analisada com base nos resultados apresentados.

| Meio de teste | Espessura dos revestimentos (mm) | Amplitude de Tensão             |                               | Potencial em Circuito Aberto |                          |
|---------------|----------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|------------------------------|--------------------------|
|               |                                  | Inicial (σ <sub>0</sub> ) (MPa) | Final (σ <sub>f</sub> ) (MPa) | c/cargas cíclicas (mV)       | condições estáticas (mV) |
| Ar            | 50                               | 80                              | 67.8                          | -                            | -                        |
|               |                                  | 40                              | 24.6                          |                              |                          |
| HBSS          | 50                               | 80                              | 50.3                          | - 120                        | - 57                     |
|               |                                  | 40                              | 21.9                          |                              |                          |
| NaCl 0.15M    | 50                               | 80                              | 64.6                          | - 90                         | - 45                     |
|               |                                  | 40                              | 33.8                          |                              |                          |
| Ar            | 200                              | 80                              | 67.3                          | -                            | -                        |
| HBSS          | 200                              | 80                              | 48.7                          | -100                         | - 49                     |
| NaCl 0.15M    | 200                              | 80                              | 58.3                          | - 78                         | - 32                     |
| TI-6Al-4V *   | -                                | -                               | -                             | -                            | - 158                    |

\* não foi possível obter provetes com as mesmas dimensões, a mesma espessura e as mesmas condições de granalhagem que os provetes revestidos pelo que não tinha sentido realizar ensaios sob-acção de cargas cíclicas.

### VI.3.Experiências de Fadiga-Corrosão Potenciostáticas.

Como já se disse no capítulo V dificuldades instrumentais de vária ordem não permitiram a realização de um grande número de experiências de fadiga-corrosão em condições potenciostáticas. Realizaram-se apenas duas experiências em solução de Hank com a aplicação de um potencial de -100 mV (próximo do valor de  $E_{corr}$  sob acção de cargas cíclicas). Ensaíram-se apenas provetes revestidos com uma espessura, 50  $\mu\text{m}$ . Os resultados são apresentados na fig.VI.8. As correntes tendem a manter-se em níveis bastante baixos havendo, no entanto, um acréscimo dos valores de  $i_{corr}$  a partir dos  $6 \times 10^5$  ciclos. Esse valor tende no entanto a baixar com o aproximar do fim do ensaios, tendendo para  $i=0$ . A degradação mecânica parece ser mais acentuada nos instantes iniciais mas, os valores atingidos no final do ensaio são semelhantes aos que descrevemos anteriormente para os ensaios em circuito aberto.

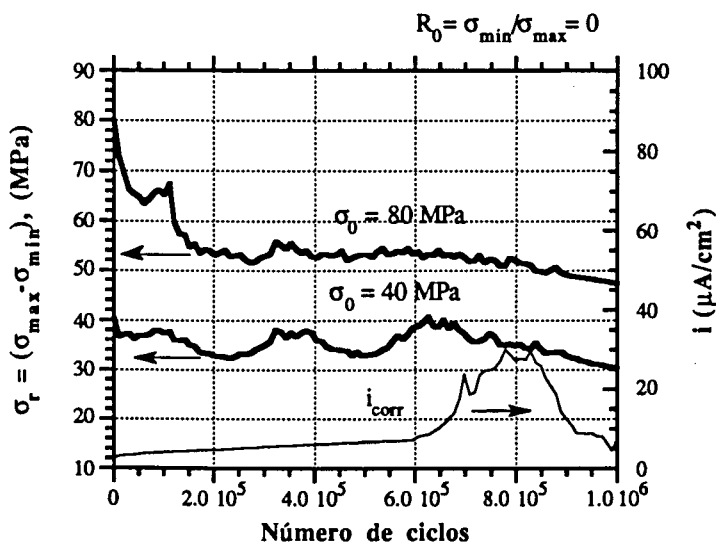


Fig.VI.8 - Um exemplo dos resultados obtidos nos testes de fadiga-corrosão em condições potenciostáticas. Aplicou-se um potencial de -100 mV e utilizou-se como meio de teste HBSS.

### VI.4. Ensaio de Corrosão D.C.

#### VI.4.1. Ensaio Potenciodinâmico.

As fig.VI.9 e VI.10 representam curvas de polarização anódicas e catódicas, respectivamente para o substrato de Ti-6Al-4V e uma amostra de controlo revestida com 50  $\mu\text{m}$  de hidroxiapatite e não sujeita, anteriormente, a qualquer

teste. Na fig.VI.11 compara-se o comportamento destas amostras com o de amostras testadas sob acção de cargas cíclicas em HBSS e solução 0.15 M em NaCl. Em todos os casos temos um comportamento activo/passivo típico. Na Tabela VI.2 indicam-se os valores dos coeficientes de Tafel e da resistência de polarização determinados para as diversas amostras citadas. O valor das velocidades de corrosão calculadas com base na equação de Stern-Geary [152] é também indicado na referida Tabela. É de salientar que existe um aumento, embora pouco significativo, da velocidade de corrosão das amostras após os testes de fadiga-corrosão em qualquer das duas soluções usadas neste trabalho. Embora a comparação dos valores de  $i_{corr}$  do substrato e amostras revestidas seja, á partida perigosa, dadas as diferenças de área realmente exposta parece ser verdade que os materiais revestidos corroem a maior velocidade. Este facto é corroborado pelo aparente deslocamento relativo para a esquerda da curva correspondente à liga Ti-6Al-4V não revestida (ver fig.VI.11).

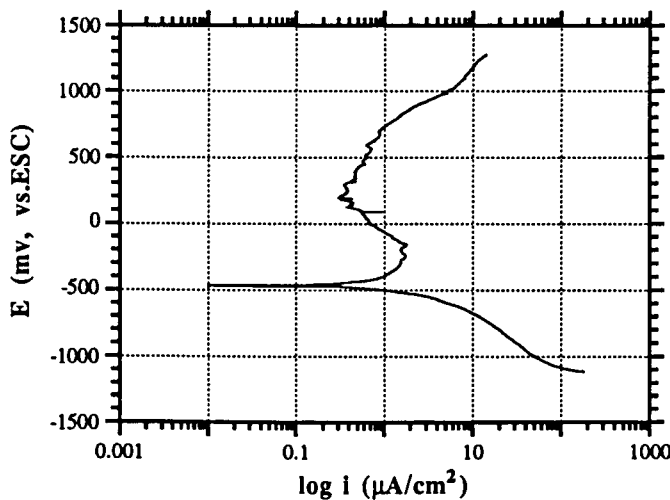


Fig.VI.9 - Curvas de polarização anódica e catódica para o subtrato de Ti-6Al-4V não revestido.

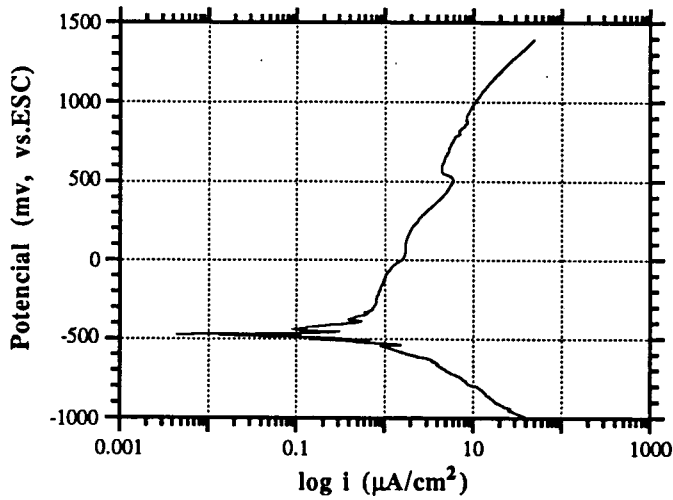


Fig.VI.10 - Curvas de polarização anódica e catódica para uma amostra de controlo revestida com 50 µm de Hidroxiapatite.

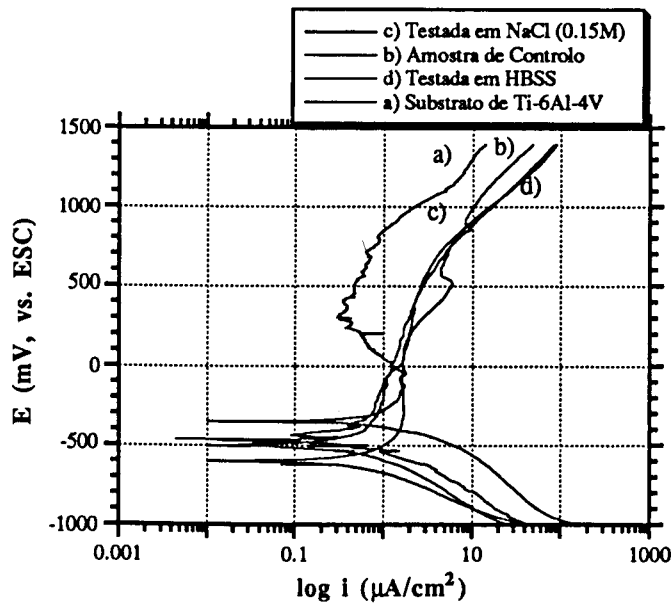


Fig.VI.11 - Curvas potenciodinâmicas para as diversas amostras citadas na legenda do canto superior direito.

**Tabela VI.2** - Resultados dos ensaios potenciodinâmicos. Apresentam-se os valores dos coeficientes de Tafel anódico ( $\beta_a$ ) e catódico ( $\beta_c$ ) e resistência de polarização ( $R_p$ ) calculados e a respectiva densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ).

| AMOSTRA                  | E (I=0)<br>mV | $\beta_c$<br>mV | $\beta_a$<br>mV | $R_p$<br>K $\Omega$ cm <sup>2</sup> | $i_{corr}$<br>$\mu$ A/cm <sup>2</sup> |
|--------------------------|---------------|-----------------|-----------------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| Amostra de controlo      | -449,24       | 249,72          | 761,62          | 160,71                              | 0,51                                  |
| Testada em NaCl (0.15M)  | -582,12       | 319,39          | 802,48          | 81,24                               | 1,22                                  |
| Testada em HBSS          | -497,53       | 288,41          | 1279,14         | 141,32                              | 0,72                                  |
| Substrato de Ti-6Al-4V * | -463,12       | 75,88           | 122,33          | 182,17                              | 0,11                                  |

\* resultados de difícil comparação com os obtidos para as amostras revestidas dado os erros sempre cometidos na estimativa das áreas de exposição das amostras com revestimentos porosos.

#### VI.4.2. Ensaio Potenciostático.

Realizaram-se, também ensaios potenciostáticos, sem aplicação de carga, sob diversas amostras revestidas com 50 mm de hidroxiapatite e sobre amostras não revestidas. Estes testes duraram em todos os casos 60 minutos, tendo-se aplicado um potencial próximo do  $E_{corr}$  determinado para as amostras revestidas nos testes sob acção de cargas cíclicas, de -100 mV.

Os resultados são representados na fig.VI.12 e VI.13, respectivamente para o Ti-6Al-4V e para uma amostra de controlo, revestida mas sem sofrer qualquer teste anterior. Verificou-se que as correntes envolvidas no processos de electródo eram muito superiores, nos instantes iniciais, no caso das amostras revestidas facto que se irá procurar discutir mais adiante. Em ambas as figuras existe, no entanto, uma tendência para a estabilização do valor das densidades de corrente em valores próximos de zero.

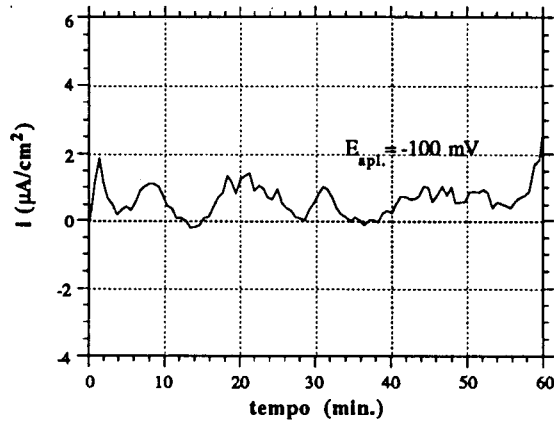


Fig.VI.12 - Ensaio potencioestático sobre uma amostra de Ti-6Al-4V. Aplicou-se um potencial d.c de -100 mV.

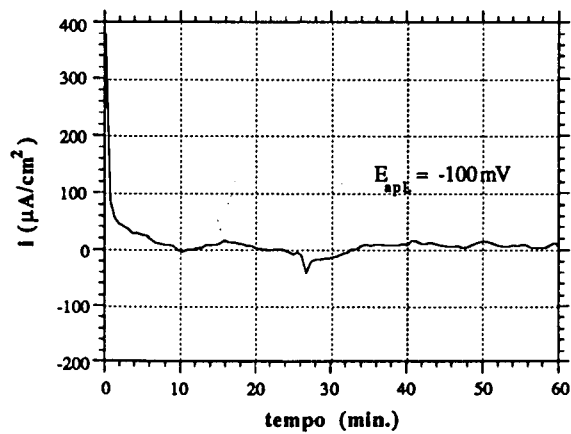


Fig.VI.13 - Ensaio potencioestático sobre uma amostra de controlo. Aplicou-se um potencial d.c de -100 mV.

**VI.5. Ensaaios de Corrosão A.C.**

Os ensaios de espectroscopia de impedância electroquímica, realizados nas condições descritas no cap.V, permitiram estimar a velocidade corrosão das amostras com base no cálculo da resistência à transferência de carga ( $R_{tc}$ ). Na fig.VI.14 pode ser observada uma representação de Nyquist para amostras de controlo, revestidas com 50  $\mu\text{m}$  de hidroxiapatite. Na fig.VI.15 apresenta-se uma curva do mesmo tipo para amostras que foram anteriormente testadas sob acção de cargas cíclicas em HBSS. Como se verifica, sendo o potencial d.c imposto em ambos os casos -500 mV, o comportamento da amostras é manifestamente distinto. A forma das curvas e o seu significado, em termos de caracterização da interface e do possível mecanismo de corrosão será discutido no capítulo seguinte. É, no entanto, já de destacar o facto da segunda curva diferir da primeira, em termos de escalas, de uma ordem de grandeza. Este facto indica claramente a maior velocidade de corrosão das amostras que sofreram ensaios de fadiga-corrosão.

O tipo de comportamento de uma dada amostras pode também ser analisada com base na determinação do valor da capacidade interfacial ( $C_i$ ) e na análise da inclinação da representação de Bode correspondente. A fig.VI.16 é um exemplo dos resultados conseguidos neste tipo de representação gráfica. Como se verifica tanto o valor de  $C_i$  (ver cap.V para forma de cálculo) como o coeficiente angular da representação variam marcadamente com o tipo de amostra. Este resultado pode ser confirmado pela análise cuidada da Tabela VI.3.

A Tabela VI.3 sumariza os resultados obtidos neste tipo de experiências de impedância electroquímica. A comparação dos valores calculados para amostras revestidas e não revestidas deve mais uma vez ser feita com os maiores cuidados devido à diferença de áreas realmente expostas. Algumas tendências devem, todavia, ser destacadas. Os valores de  $R_{tc}$  tendem a decrescer após os ensaios de fadiga-corrosão, o que indica uma maior de velocidade de corrosão para as amostras sujeitas a ensaios cíclicos. Nas amostras testadas em HBSS este efeito é acentuado. Da mesma forma os valores de  $C_i$  tendem a aumentar após os ensaios cíclicos o que indica que os filmes passivos terão perdido espessura (ver cap.VII). O mecanismo controlador das reacções de electródo parece ser bastante dependente da "história das amostras" tal como se verifica pela alteração dos coeficientes angulares das representações de Bode. Tal variação é representada na fig.VI.17 como função do potencial aplicado. Estes resultados serão discutidos em detalhe no capítulo seguinte procurando-se indicar circuitos equivalentes que representem as diversas situações.

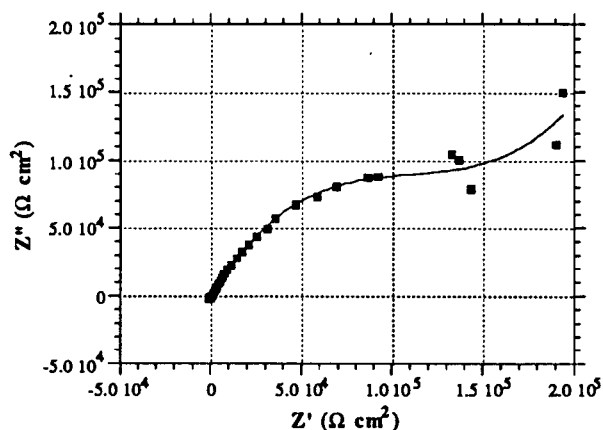


Fig.VI.14 - Representação de Nyquist para uma amostra de controlo (50  $\mu\text{m}$  de espessura do revestimento de HA). Aplicou-se um potencial d.c de -500 mV.

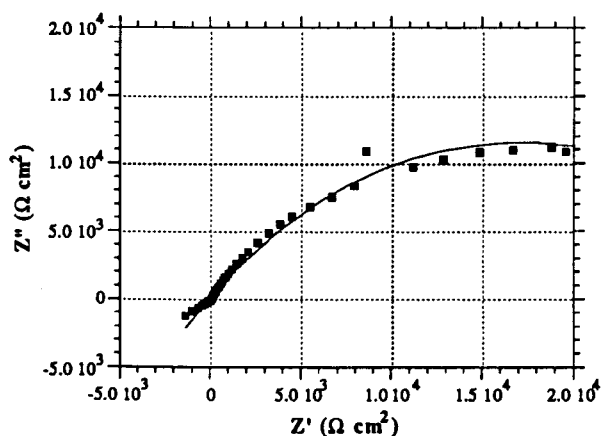


Fig.VI.15 - Representação de Nyquist para uma amostra que foi anteriormente testada sob acção de cargas cíclicas em HBSS. Da mesma forma que na experiência anterior aplicou-se um potencial d.c de -500 mV. De notar que as escalas divergem desta fig. para a fig.VI.14 de uma ordem de grandeza.

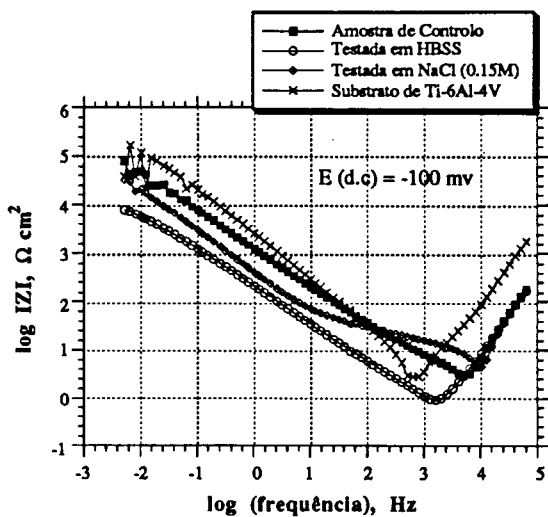


Fig.VI.16 - Representações de Bode para as amostras listadas no rectângulo do canto superior direito. O potencial contínuo aplicado foi em todos os casos -100 mV.

Tabela VI.3 - Resultados obtidos nas experiências de espectroscopia de impedância electroquímica de Bode-Nyquist para amostras testadas em HBSS, em NaCl 0.15M, amostras de controlo (tal qual recebidas, não sujeitas a qualquer teste) e substrato de Ti-6Al-4V.

| Designação da amostra    | Potencial d.c aplicado mV | Resistência à transferência de carga (Rtc) KΩ cm <sup>2</sup> | Capacidade da dupla camada eléctrica (Ci) μF/cm <sup>2</sup> | Coefiente angular da representação de Bode |
|--------------------------|---------------------------|---------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| Amostra de Controlo      | -500                      | 218                                                           | 238                                                          | -0.711                                     |
|                          | -100                      | 617                                                           | 159                                                          | -0.708                                     |
|                          | 0                         | 512                                                           | 136                                                          | -0.729                                     |
|                          | 100                       | 575                                                           | 175                                                          | -0.747                                     |
|                          | 500                       | 623                                                           | 175                                                          | -0.750                                     |
| Testada em HBSS          | -500                      | 19                                                            | 1386                                                         | -0.721                                     |
|                          | -100                      | 107                                                           | 936                                                          | -0.758                                     |
|                          | 0                         | 132                                                           | 777                                                          | -0.755                                     |
|                          | 100                       | 107                                                           | 1019                                                         | -0.757                                     |
|                          | 500                       | 27                                                            | 1010                                                         | -0.758                                     |
| Testada em 0.15 M NaCl   | -500                      | 207                                                           | 379                                                          | -0.827                                     |
|                          | -100                      | 507                                                           | 316                                                          | -0.819                                     |
|                          | 0                         | 434                                                           | 303                                                          | -0.839                                     |
|                          | 100                       | 407                                                           | 338                                                          | -0.820                                     |
|                          | 500                       | 427                                                           | 299                                                          | -0.871                                     |
| Substrato de Ti-6Al-4V * | -500                      | 260                                                           | 138                                                          | -0.904                                     |
|                          | -100                      | 627                                                           | 83                                                           | -0.941                                     |
|                          | 0                         | 541                                                           | 79                                                           | -0.941                                     |
|                          | 100                       | 670                                                           | 76                                                           | -0.951                                     |
|                          | 500                       | 671                                                           | 71                                                           | -0.962                                     |

\* a comparação dos valores obtidos para amostras revestidas (porosas) e não revestidas deve ser feita com imenso cuidado. Não se deve esquecer que os valores de R<sub>tc</sub> e C<sub>i</sub> estão referidos a uma área que é, no caso das amostras porosas, muito inferior à verdadeira área exposta.

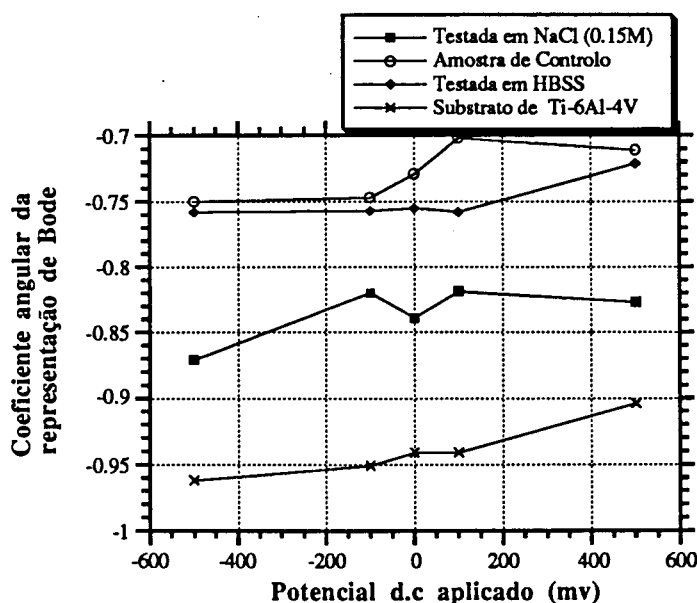


Fig.VI.17 - Relação entre o potencial aplicado e o coeficiente angular da representação de Bode para as diversas situações referidas na Tabela VI.3. Nas amostras revestidas detectou-se um comportamento pseudo-capacitivo. O substrato tende nitidamente para um comportamento controlado por transferência de carga (coef. angular  $\rightarrow -1$ ).

## VI.6. Degradação dos Revestimentos: Espessura e Dissolução.

A degradação dos revestimentos foi caracterizada quanto à diminuição da sua espessura e quanto à sua possível dissolução. A espessura dos revestimentos foi medida por microscopia óptica e electrónica, antes e após os diversos ensaios. A dissolução foi analisada com base em variações na  $[Ca]$ , determinada por A.A.S., variações na relação  $Ca/P$ , determinadas por EDS, e alterações no pH dos meios teste. Esta última variável embora referida neste ponto pode também estar, como é lógico, relacionada com a libertação de iões metálicos. A Tabela VI.4 resume os resultados obtidos. Verificou-se que a degradação era fortemente dependente quer do meio de teste, quer das cargas inicialmente impostas. A solução de Hank provou ser mais agressiva em termos de diminuição de espessura dos revestimentos mas não deu lugar a grandes dissoluções de cálcio. Esta dissolução foi mais nítida na solução salina isotónica. No entanto como veremos no ponto seguinte nos testes em HBSS houve formação de um produto sólido que continha

além do Ca diversos iões metálicos. Outros factos a destacar para posterior discussão são a tendência verificada para a evolução da relação Ca/P para o equilíbrio nos testes em HBSS, acompanhados por um decréscimo do pH. Pelo contrário nos testes em NaCl 0.15 M não houve variação da relação Ca/P e o pH aumentou fortemente após o teste acompanhando a libertação de Ca verificada.

**Tabela VI.4** - Espessuras do revestimentos, pH das soluções, e relação Ca/P, antes e depois dos ensaios de fadiga-corrosão, em HBSS e NaCl (0.15M), para dois níveis distintos de tensão impostos (inicialmente). Dissolução do revestimento foi avaliada pelos níveis de dissolução de cálcio determinados por A.A.S.

|                                                    | Espessura do revestimento (μm) | pH inicial  | pH final    | Relação Ca/P | Dissolução de [Ca] ppm                           |
|----------------------------------------------------|--------------------------------|-------------|-------------|--------------|--------------------------------------------------|
| Amostras de controlo                               | 50±10<br>200±30                | —<br>—      | —<br>—      | 1.70<br>1.70 | Soluções de controlo:<br>HBSS - 73<br>NaCl - 430 |
| Testada ao ar<br>σ <sub>0</sub> = 40 MPa           | 43±9                           | —           | —           | 1.70         | —                                                |
| Testada ao ar<br>σ <sub>0</sub> = 80 MPa           | 40±11                          | —           | —           | 1.70         | —                                                |
| Testada em HBSS<br>σ <sub>0</sub> = 40 MPa         | 35±12                          | 7.433±0.002 | 6.679±0.002 | 1.67         | 76                                               |
| Testada em HBSS<br>σ <sub>0</sub> = 80 MPa         | 28±11                          | 7.433±0.002 | 6.649±0.002 | 1.67         | 78                                               |
| Testada em NaCl (0.15M)<br>σ <sub>0</sub> = 40 MPa | 38±13                          | 6.300±0.002 | 7.701±0.002 | 1.70         | 1150                                             |
| Testada em NaCl (0.15M)<br>σ <sub>0</sub> = 80 MPa | 32±14                          | 6.300±0.002 | 7.896±0.002 | 1.71         | 1200                                             |
| Testada ao ar<br>σ <sub>0</sub> = 80 MPa           | 156±26                         | —           | —           | 1.70         | —                                                |
| Testada em HBSS<br>σ <sub>0</sub> = 80 MPa         | 122±34                         | 7.433±0.002 | 6.634±0.002 | 1.67         | 81                                               |
| Testada em NaCl (0.15M)<br>σ <sub>0</sub> = 80 MPa | 130±27                         | 6.300±0.002 | 7.921±0.002 | 1.67         | 1420                                             |

### VI.7. Degradação do Substrato: Níveis de Libertação Iónica.

A degradação do substrato foi, além da caracterização electroquímica já citada, também analisada com base nos níveis de libertação iónica de Ti, Al e V. Complementarmente analisaram-se os produtos sólidos formados. A Tabela VI.5 refere os níveis de libertação iónica obtidos nos diversos testes descritos anteriormente. Para ambas as soluções de teste e ambas as espessuras de revestimento ensaiadas, os níveis de libertação iónica encontravam-se abaixo dos limites de detecção do equipamento de espectroscopia de absorção atómica utilizado. No entanto como já se disse nos testes em solução de Hank formou-se um produto sólido contendo diversos elementos com origem no metal, no revestimento e na solução. A análise correspondente a este produto, que tinha a consistência e aparência típica de um hidrogel, é apresentada na Tabela VI.6.

**Tabela VI.5** - Concentrações de Ti, Al, V (no meio de teste) detectadas por espectroscopia de absorção atómica, antes e depois dos ensaios cíclicos (a dois níveis de tensões inicialmente aplicados), para as duas soluções fisiológicas utilizadas (HBSS e NaCl 0.15M). Valores para a concentração de Ca libertada do revestimento são aqui repetidos para facilitar a análise de resultados.

|                                                         | Espessura<br>Revestimento<br>( $\mu\text{m}$ ) | [Ti]<br>ppm | [Al]<br>ppm | [V]<br>ppm | [Ca]<br>ppm  |
|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------|-------------|-------------|------------|--------------|
| Solução de<br>HBSS<br>(controlo)                        | —                                              | < 5         | < 5         | < 1        | 73           |
| Solução de<br>HBSS<br>$\sigma_0 = 40 \text{ MPa}$       | 50                                             | < 5         | < 5         | < 1        | 76           |
| Solução de<br>HBSS<br>$\sigma_0 = 80 \text{ MPa}$       | 50<br>200                                      | < 5         | < 5         | < 1        | 78<br>81     |
| Solução de<br>NaCl 0.15M<br>(controlo)                  | —                                              | < 5         | < 5         | < 1        | 430          |
| Solução de<br>NaCl 0.15M<br>$\sigma_0 = 40 \text{ MPa}$ | 50                                             | < 5         | < 5         | < 1        | 1150         |
| Solução de<br>NaCl 0.15M<br>$\sigma_0 = 80 \text{ MPa}$ | 50<br>200                                      | < 5         | < 5         | < 1        | 1200<br>1420 |

**Tabela VI.6** - Concentração dos diversos elementos presentes no produto sólido (hidrogel) formado durante os ensaios de fadiga-corrosão em circuito aberto realizados em HBSS. Analisou-se por EDS e AAS o resíduo seco após centrifugação e secagem em estufa.

| Elemento                     | Ti  | Al  | V   | Ca   | P   | Mg  | Na   | Cl   | K   |
|------------------------------|-----|-----|-----|------|-----|-----|------|------|-----|
| Conc.<br>mg dm <sup>-3</sup> | 1.1 | 2.3 | 1.0 | 13.1 | 7.9 | 3.5 | 18.6 | 21.9 | 6.4 |

### VI.8. Caracterização Estrutural dos Revestimentos. Cristalinidade antes e após os Ensaios de Fadiga-Corrosão.

A fig.VI.18 apresenta o difractograma prevista para a hidroxiapatite (HA),  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  pela ficha 9-0432 I da JCPDS-ICD [155]. Este difractograma está de acordo com o que geramos com o programa Dragon 3.1 [156]. A HA pertence ao grupo  $P6_3/m$ , tendo uma estrutura hexagonal ( $a=b=9.418$ ,  $c=6.884$ ,  $\alpha=\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=120^\circ$ ). Como se verifica os maiores picos situam-se entre  $20$  e  $60^\circ$  de  $2\theta$ .

A fig.VI.19 corresponde ao difractograma obtido para o pó de hidroxiapatite utilizado nos revestimentos. A este foi sobreposto o difactograma teórico verificando-se que existe uma boa concordância. Não se detectaram picos relevantes correpondentes a qualquer outro composto, apatítico ou não. Por sua vez a fig.VI.20 mostra o difractograma obtido para um revestimento de controlo de  $50\text{ }\mu\text{m}$ . Como se pode facilmente concluir existe um nítido acréscimo dos picos correspondentes às reflexões da família (001). De facto os picos (002) situado a  $25,86^\circ$  e o pico (004) situado a  $53,18^\circ$  apresentam uma intensidade muito superior à esperada. É de destacar que todos os picos correspondem a picos de hidroxiapatite, havendo apenas uma distorção nas suas intensidades. Este facto é ainda mais nítido na fig.VI.21 onde se comparam os difractogramas correpondentes a dois pós utilizados nas deposições com o obtido para o revestimento de controlo.

Para revestimentos mais espessos ( $200\text{ }\mu\text{m}$ ) houve uma inversão desta tendência sendo os difractogramas já muito similares aos que seriam de esperar por consulta da base de dados, tal como se documenta na fig.VI.22. Esta figura compara estes resultados com os conseguidos com revestimentos de  $50\text{ }\mu\text{m}$ .

Passando agora a observar a fig.VI.23 podemos verificar o que se passou com as amostras testadas sob-acção de cargas cíclicas. Como se pode ver o efeito principal sob os difractogramas parece ter sido um nítido decréscimo do sinal emanado das amostras. Este facto surge acentuado, um pouco inesperadamente, para as amostras testadas ao ar, o que será posteriormente discutido.

Por último analisou-se, com incidência rasante, a estrutura do hidrogel formado durante os ensaios sob acção de cargas cíclicas em HBSS. Verificou-se que existiam neste produto fases cristalinas e amorfas tal como se mostra na fig.VI.24. A identificação, com recurso à base de dados, dos produtos cristalinos presentes embora não totalmente conclusiva permitiu indicar alguns compostos possíveis. Os mais prováveis são:  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{13}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (óxido complexo de alumínio e cálcio hidratado),  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (fosfato de sódio hidratado) e  $\text{CaTi}_3\text{AlO}_{19}$  (óxido complexo de cálcio alumínio e titânio). Estas fases podem estar todas presentes simultaneamente e incorporam não só elementos do substrato e revestimento, mas também da própria solução. A(s) fase(s) amorfa(s) incorpora(m) também diversos elementos.

A Tabela VI.7 apresenta os valores dos diversos parâmetros utilizados para estimar a cristalinidade dos diversos revestimentos, e ainda os valores de cristalinidade calculada correspondentes. Como se verifica os revestimentos de controlo exibem cristalinidades da ordem dos 60%, sendo maiores as cristalinidades dos revestimentos mais espessos. Após ensaios de fadiga-corrosão em ambas as soluções de teste a cristalinidade cresce para valores da ordem dos 67-70%. A cristalinidade dos pós utilizados nos revestimentos é quase 100%.

Este método foi também usado na análise dos revestimentos que sofreram ensaios de envelhecimento, por imersão prolongada, como se pode ver na Tabela VI.9.

**Tabela VI.7** - Valores das variáveis usadas para estimar a cristalinidade dos diversos revestimentos e valor calculado para cada caso. Para promenores quanto ao método de cálculo por favor recorra ao ponto V.5.

| Descrição da Amostra                        | Altura do pico 100%Int (211) | Altura do pico 60%Int (112) | Altura do pico 60%Int (300) | Largura a meia altura (FWHM) | Largura integral (IW) | % Cristalinad. (calculada) |
|---------------------------------------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------|----------------------------|
| Pó de HA usado nos revestimentos            | 1334.1                       | 938.7                       | 839.9                       | 0.070                        | 0.067                 | 99.8                       |
| Amostra de Controlo (HA=50 µm)              | 406.2                        | 572.7                       | 202.2                       | 0.215                        | 0.214                 | 59.0                       |
| Amostra de Controlo (HA=200 µm)             | 605.6                        | 434.1                       | 383.6                       | 0.168                        | 0.173                 | 62.3                       |
| Testada em HBSS ( $\sigma_0=80$ MPa)        | 706.2                        | 594.9                       | 409.0                       | 0.192                        | 0.182                 | 66.7                       |
| Testada em NaCl 0.15 M ( $\sigma_0=80$ MPa) | 714.3                        | 630.1                       | 417.1                       | 0.177                        | 0.178                 | 69.1                       |

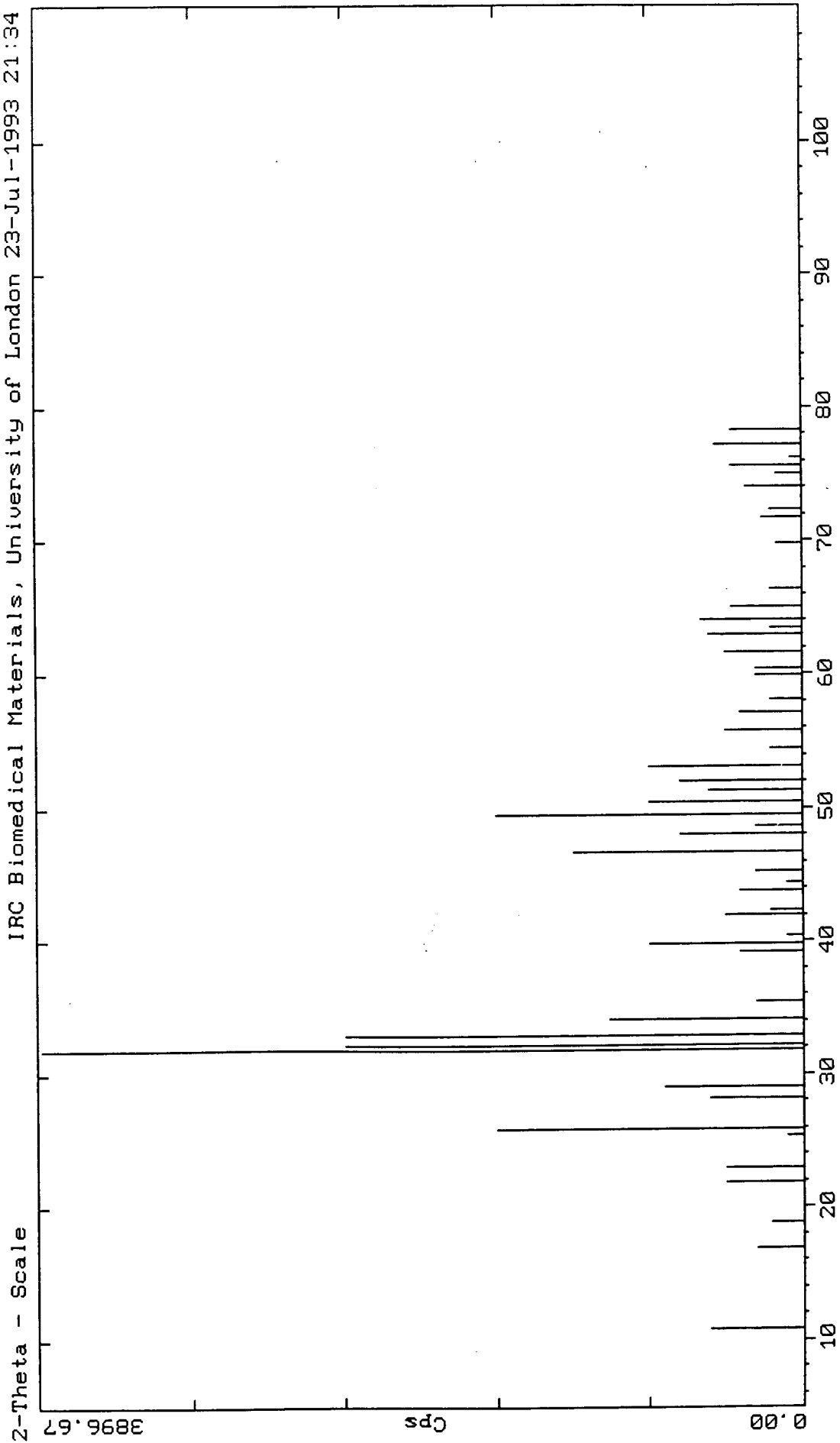


Fig.VI.18 - Difractograma previsto para a hidroxiapatite pela ficha 9-0432 da JCPDS-ICD [155].

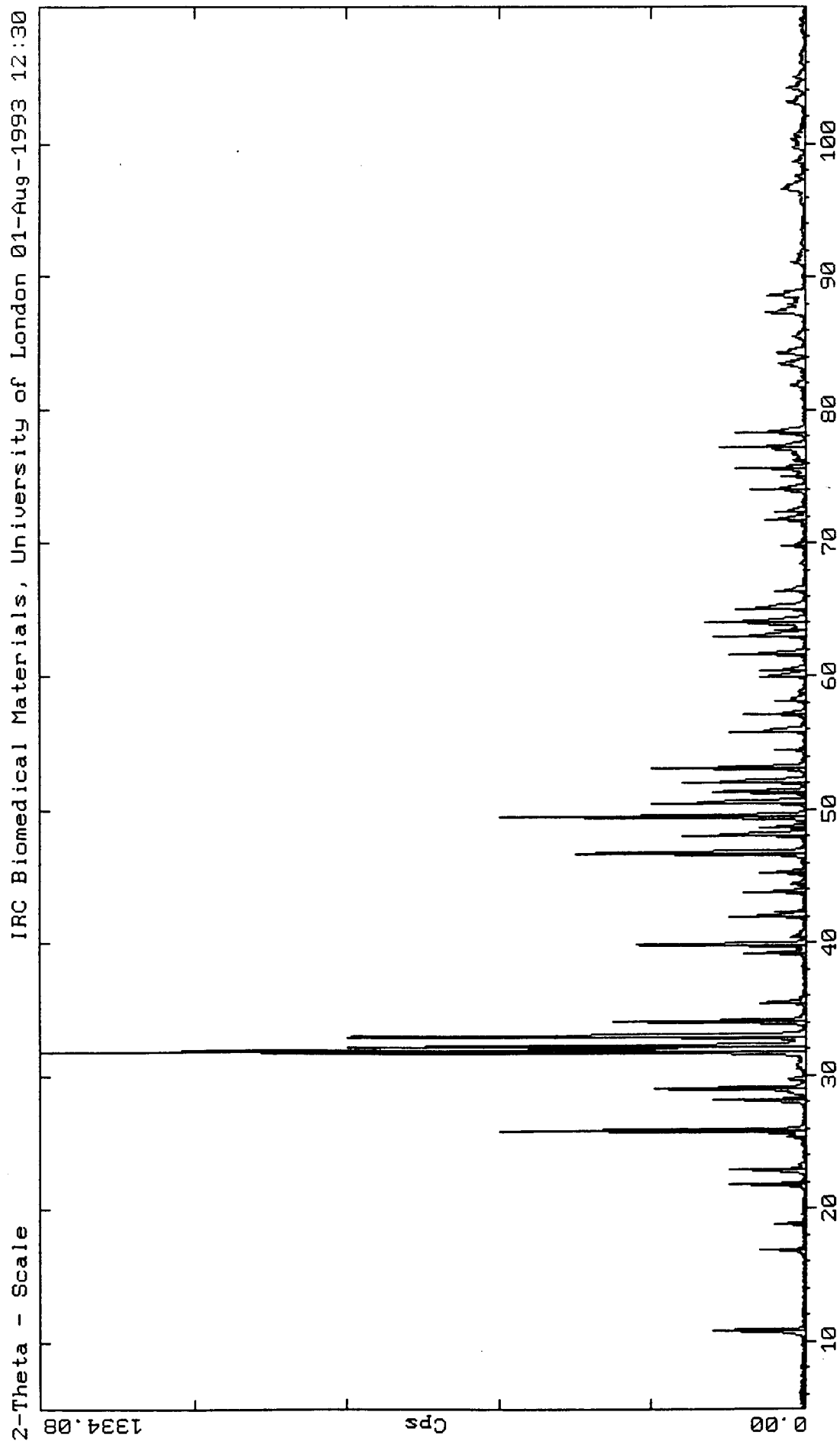


Fig.VI.19 - Espectro de difracção de raios-X de um dos pós usados na produção dos revestimentos.

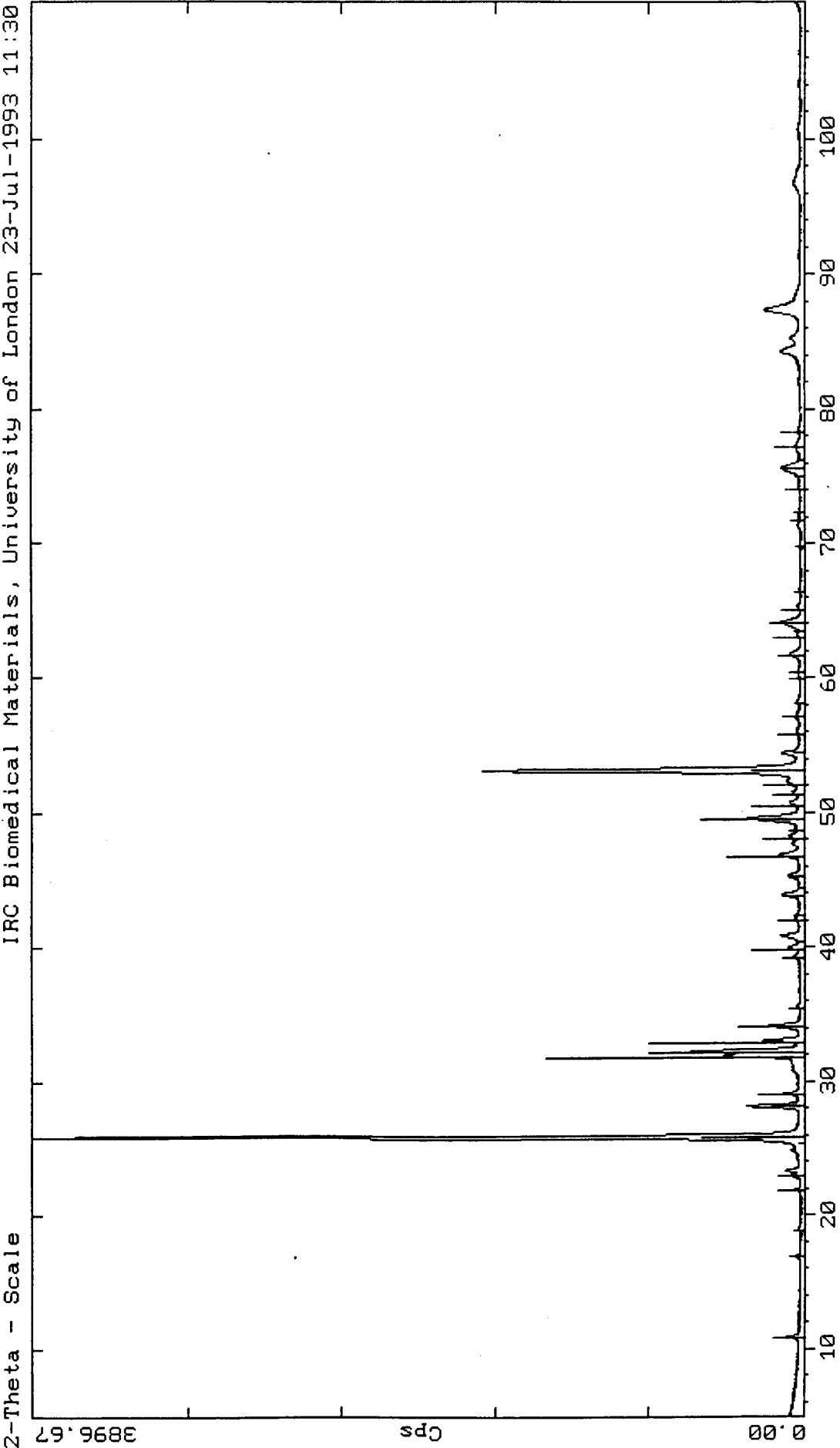


Fig.VI.20 - Difractograma de um dos revestimentos de controlo. É notório o aumento da intensidade dos picos correspondentes aos planos (002) e (004).

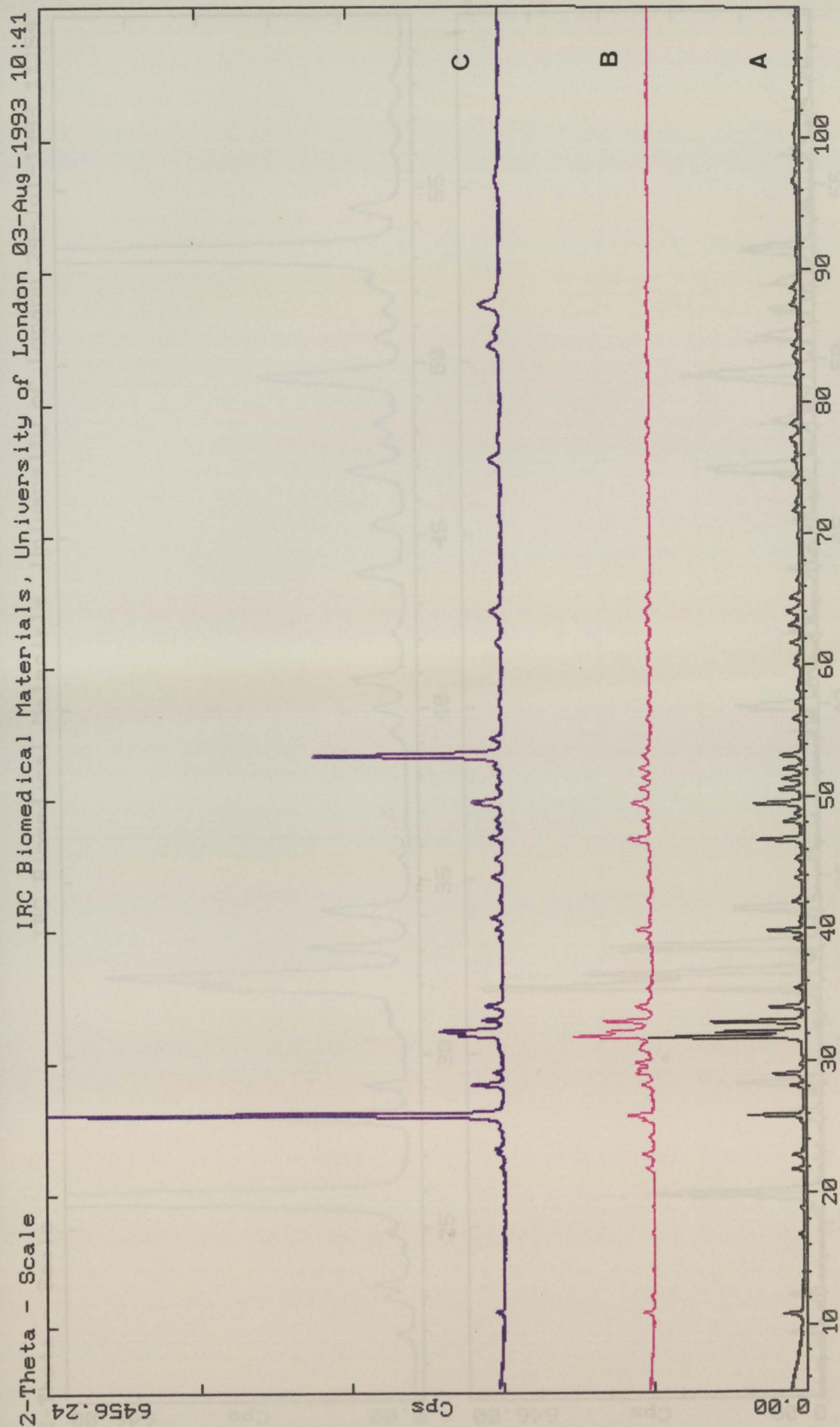


Fig.VI.21 - Comparação dos espectros de difracção de raios-X obtidos sobre dois pós (A) e (B) utilizados como matéria prima na produção de revestimentos e um revestimento de controlo (C).

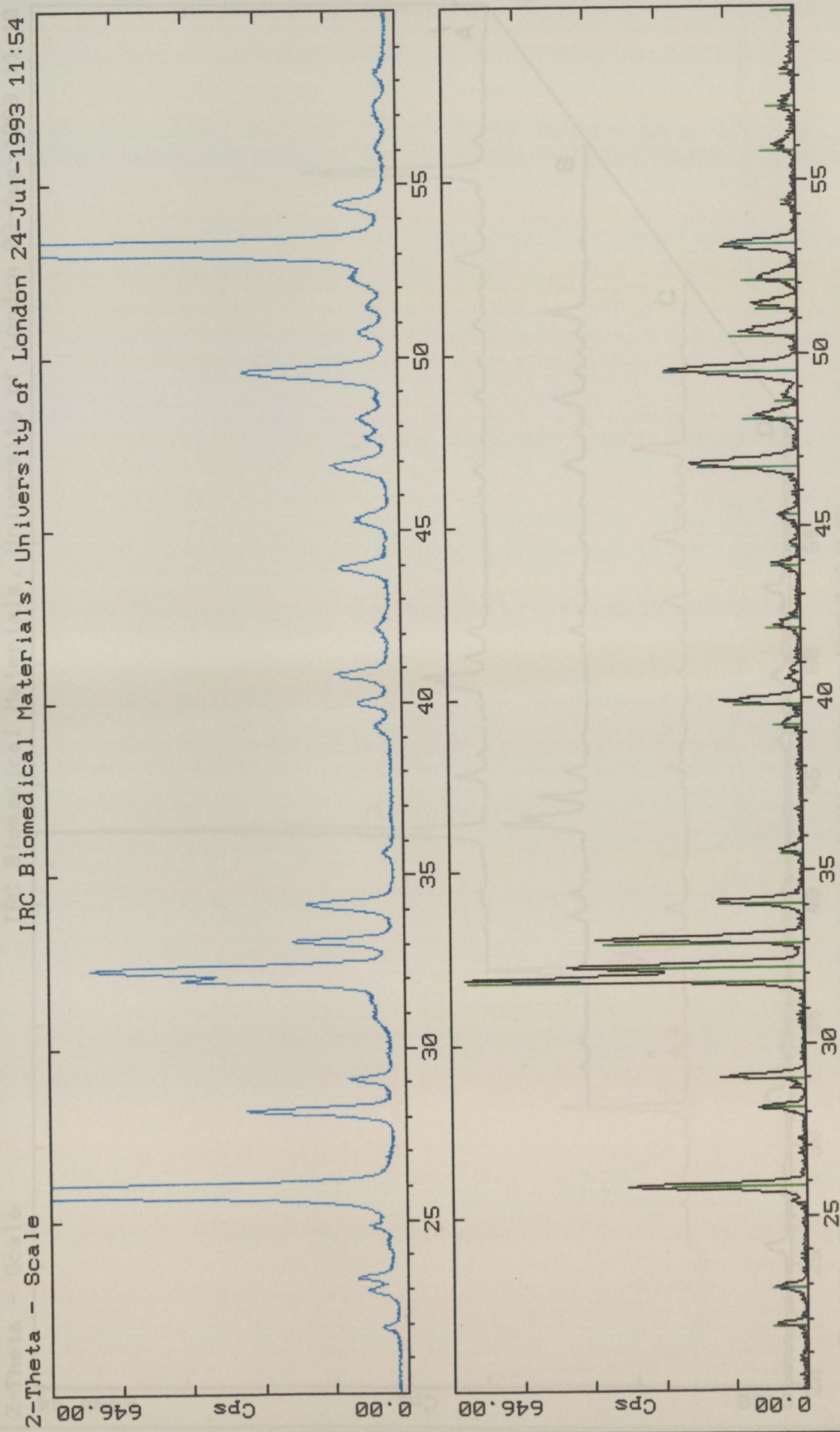


Fig.VI.22 - Comparação entre os difractogramas correspondentes a revestimentos com uma espessura de 50  $\mu\text{m}$  (janela superior) e de 200  $\mu\text{m}$  (janela inferior).

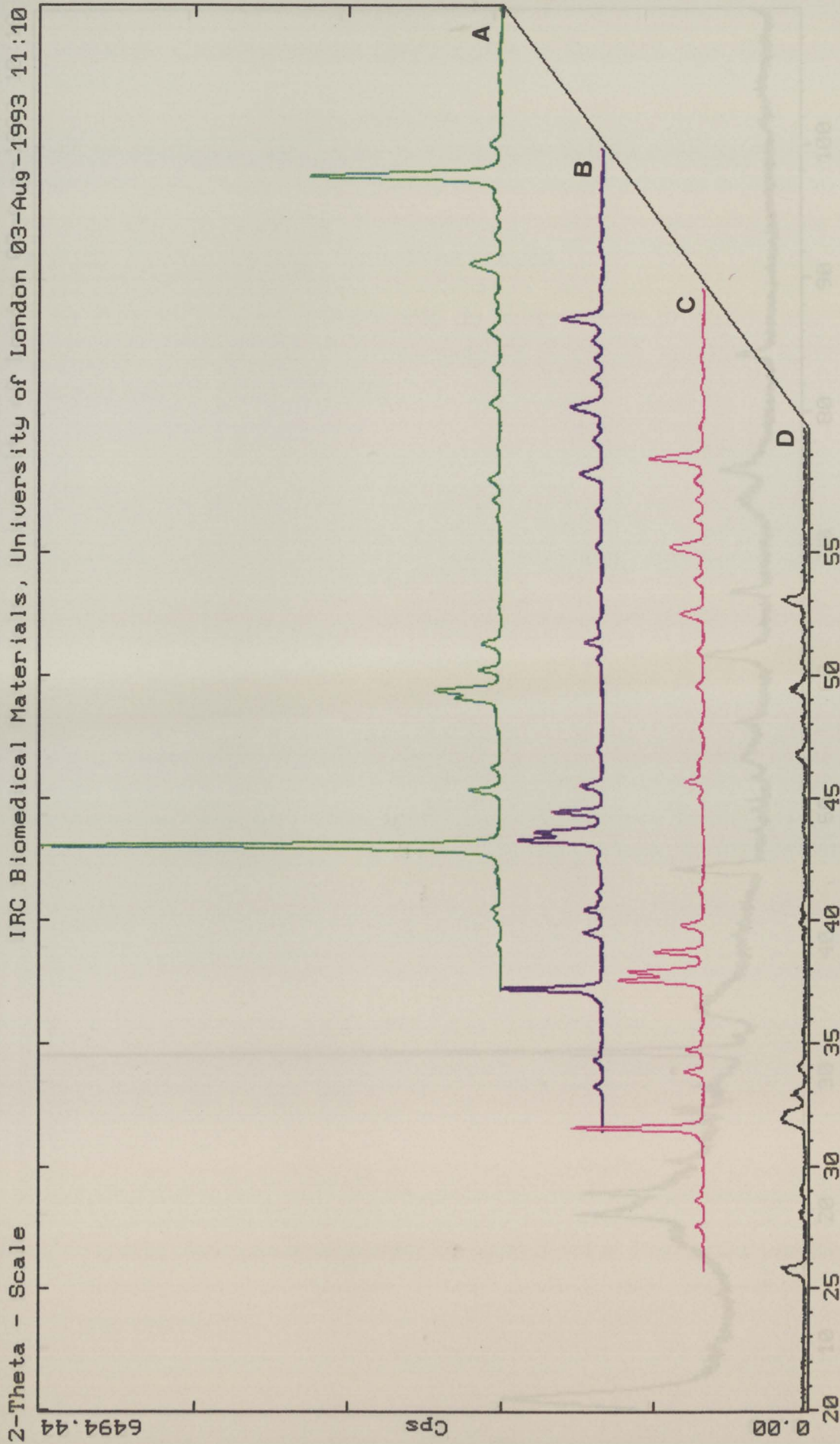


Fig.VI.23 - Difractograma de uma amostra: de controlo (A), testadas em NaCl 0.15 M (B), testadas em HBSS (C), e testadas a seco (D).

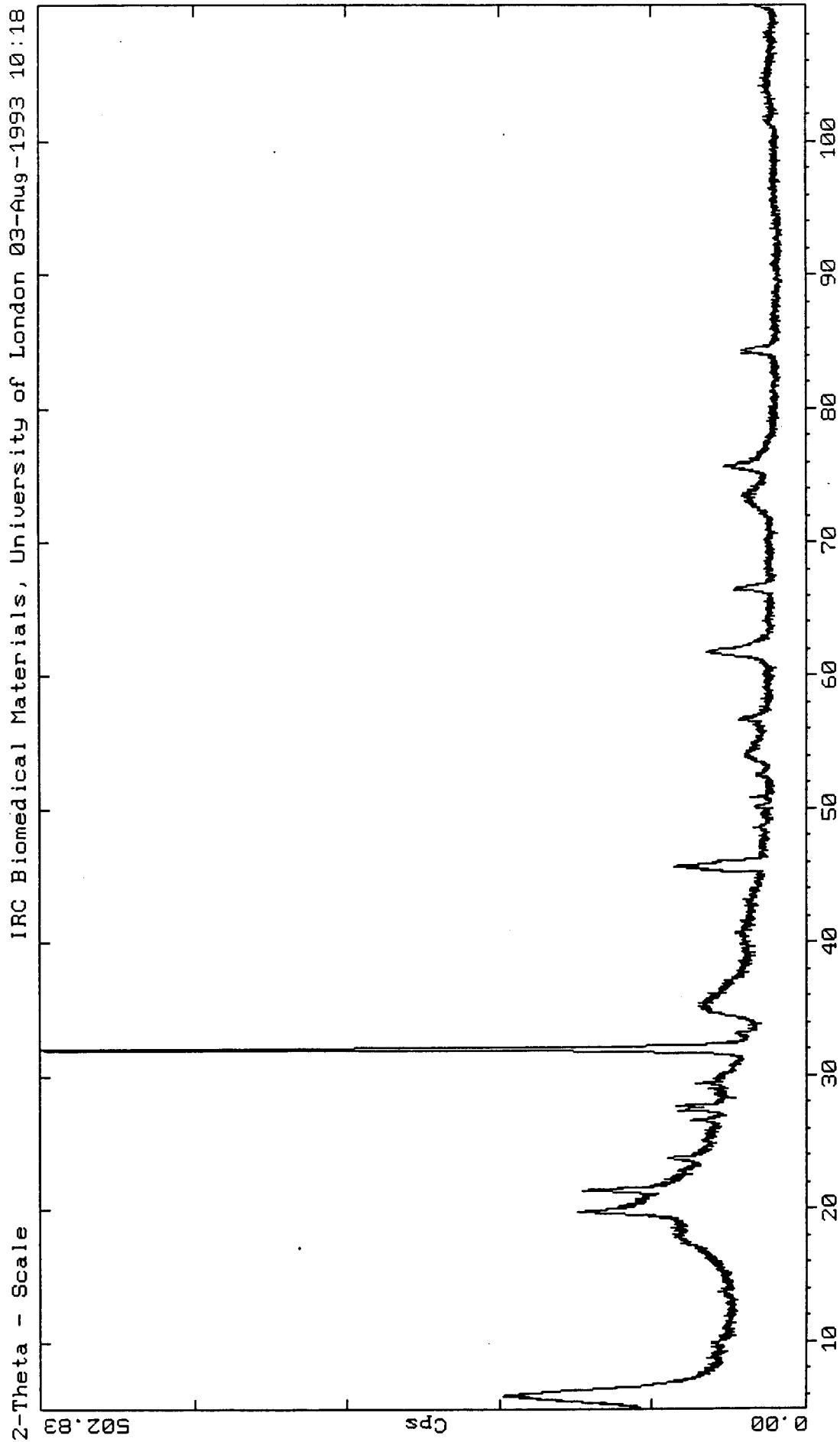


Fig.VI.24 - Análise, com incidência rasante, do produto sólido formado durante os ensaios em

HBSS. Foram detectada fases cristalinas.

### VI.9. Caracterização Morfológica e Química das Superfícies.

Neste item iremos observar algumas fotomicrografias obtidas por SEM com as quais se procurará documentar a degradação sofrida pelos provetes durante os ensaios cíclicos. Todas as fotografias correspondem a zonas sujeitas ao momento máximo, entre os roletes de carregamento, e portanto no caso dos testes de fadiga-corrosão imersas, ao longo, do teste na solução.

A fig.VI.25 mostra um revestimento de hidroxiapatite produzido nas "melhores condições" de projecção. O revestimento de 50  $\mu\text{m}$  de espessura apresenta uma cristalinidade da ordem dos 55%.

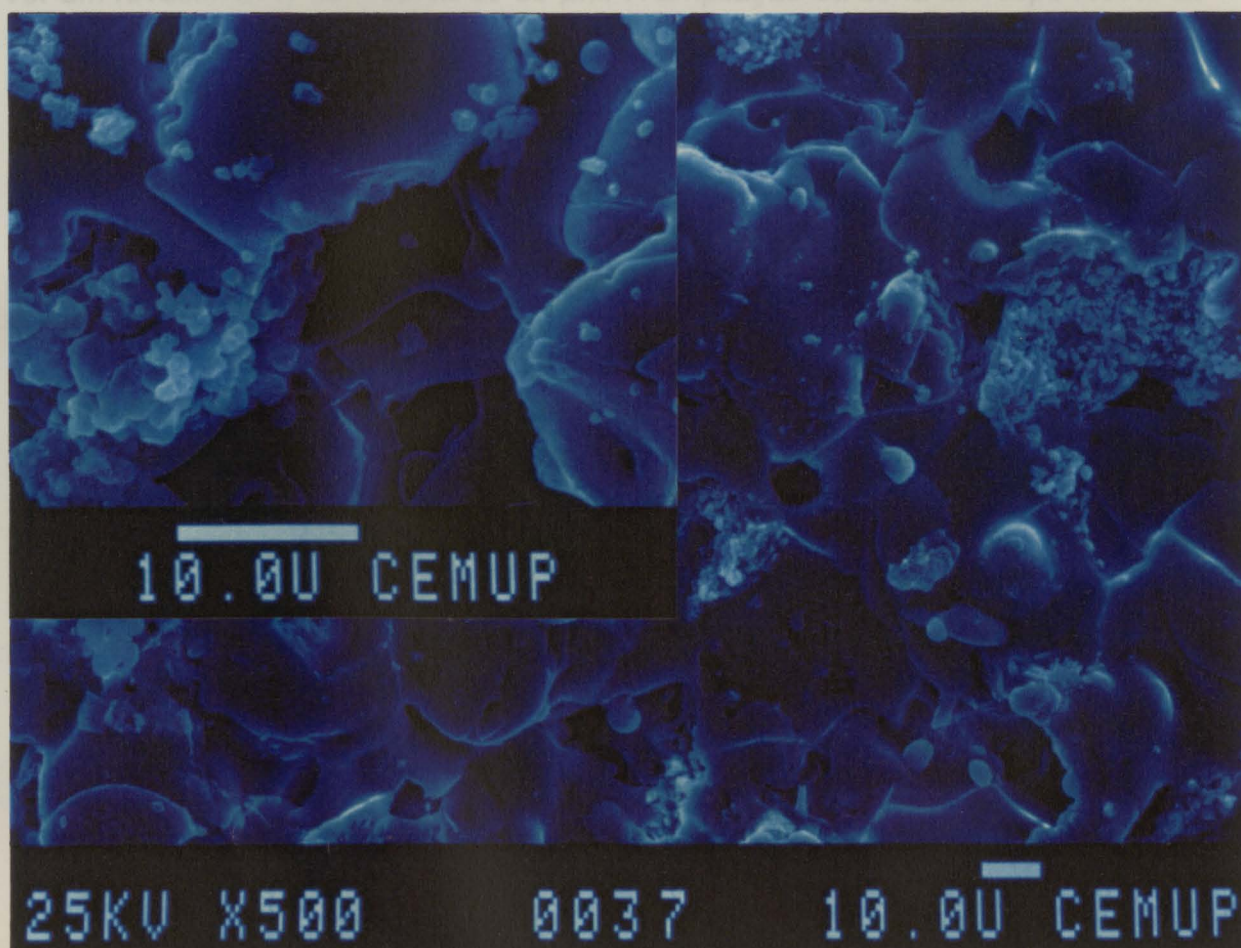


Fig.VI.25 - Revestimento de hidroxiapatite (>99% de HA no difractograma respectivo) sobre liga Ti-6Al-4V antes de qualquer teste. No canto superior esquerdo pode ser observada uma zona mais ampliada (1500 X).

Inicialmente observaram-se as superfícies das amostras granalhadas. As respectivas imagens de electrões secundários e retrodifundidos são apresentadas nas fig.VI.26 e VI.27. Recorreu-se a este segundo modo de observação para se conseguir um efeito de contraste de fase. Como se verifica na fig.VI.27 temos uma grande contaminação com a  $Al_2O_3$  utilizada na granalhagem. A quantificação por análise de imagem indicou que cerca de 12% da superfície correspondia a  $Al_2O_3$ . Este facto, embora não seja extremamente preocupante dada a biocompatibilidade reconhecida da  $Al_2O_3$  [160-162], indica que os processos de limpeza antes dos revestimentos poderão não estar totalmente otimizados.

Após montagem a frio em resina epoxica e polimento cuidado observaram-se secções transversais dos revestimentos. Um exemplo é a fig.VI.28 onde se pode ver um revestimento com cerca de 50  $\mu m$ . A ampliação da zona correspondente ao revestimento (fig.VI.29) permitiu verificar a existência de inúmeras fissuras no seu interior. Este resultado, sendo típico deste tipo de revestimentos, indicia a possibilidade de ocorrência de fenómenos de fadiga-corrosão nestes materiais. De facto existindo, à priori, fissuras será de supor que estas poderão progredir sob acção das cargas cíclicas, provocando descoesão no revestimento e interface revestimento/metall, e caminhos possíveis para a ocorrência de corrosão localizada.

As amostras testadas sobre acção de cargas cíclicas, e as amostras de controlo, foram observadas sem qualquer operação de polimento ou montagem. Estava desta forma eliminado um possível factor adulterante dos resultados obtidos. No entanto a observação ocorreu quer de cima (face revestida), quer de lado apoiando-se neste caso as amostras de forma a ser possível esta observação de topo. A fig.VI.30 apresenta uma observação deste tipo para uma amostra de controlo. A fig.VI.31 corresponde à observação da superfície revestida da mesma amostra. Como se verifica o aspecto da superfície é um pouco atípico, particularmente se comparado com a fig.VI.25. Este facto está necessariamente relacionado com o que já se disse quanto à estrutura dos revestimentos e será analisado com mais detalhe no capítulo seguinte.

Esta sequência repete-se para amostras testadas sob acção de cargas cíclicas em solução de Hank (fig.VI.32 e VI.33) e em solução salina isotónica (fig.VI.35 e VI.36). Nas vistas de cima não se detecta uma grande alteração microestrutural embora pareça ser detectável um aspecto mais cristalino relativamente à amostra de controlo. Ao contrário nas vistas laterais é nitido a grande degradação das amostras. Notam-se arrancamentos e zonas dissolvidas, tendo a superfície uma

aparência manifestamente distinta da observada na fig.VI.30. A fig.VI.34 e a fig.VI.37 mostram, respectivamente para provetes testados em HBSS e NaCl 0.15M, em maior detalhe o aspecto das zonas fortemente degradadas. Em ambos os casos é agora marcante o aspecto mais cristalino do revestimento, o que indica uma dissolução preferencial da fase amorfa.

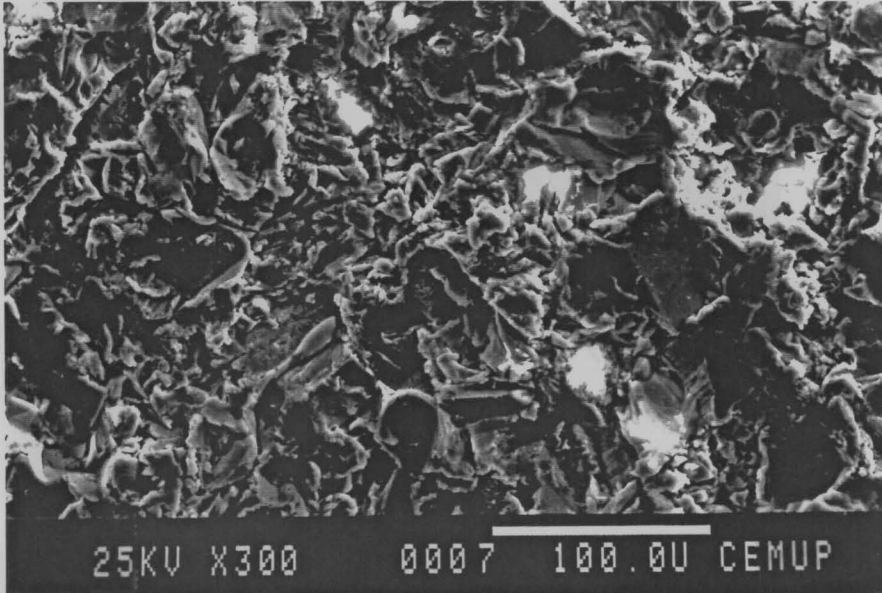


Fig.VI.26 - Aspecto da superfície do Ti-6Al-4V após a operação de granalhagem. Imagem de electrões secundários.

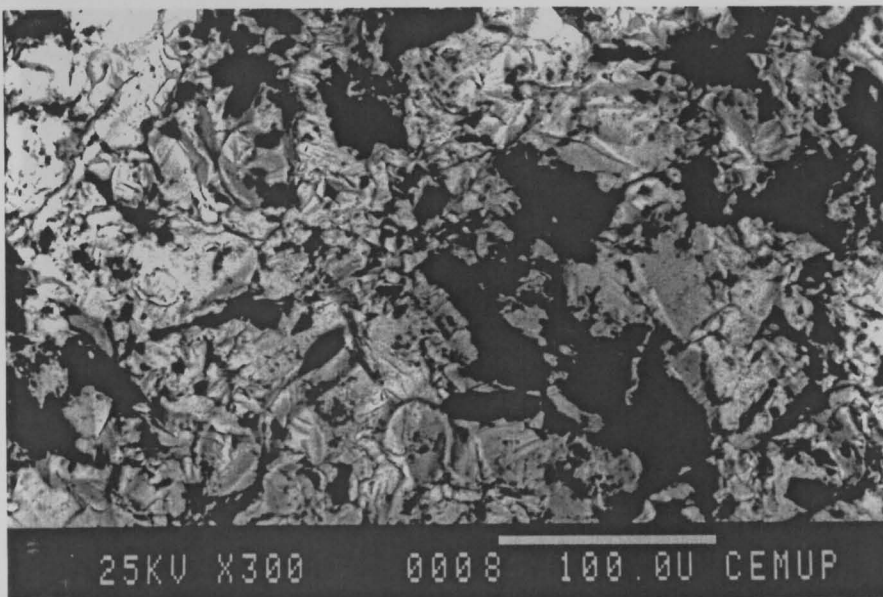


Fig.VI.27 - Aspecto da superfície do Ti-6Al-4V após a operação de granalhagem. Imagem de electrões retrodifundidos. As zonas escuras correspondem a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Para testar ao limite a degradação ao ar dos revestimentos, já que ela não era muito significativa após  $10^6$  ciclos, conduziram-se alguns ensaios de maior duração. Os testes tiveram a duração de  $10^7$  ciclos sendo os resultados documentados nas fig.VI.38 e VI.39. Também neste caso houve uma degradação nítida dos revestimentos, particularmente próximo da zona de apoio, dada a sua muito baixa resistência ao desgaste.

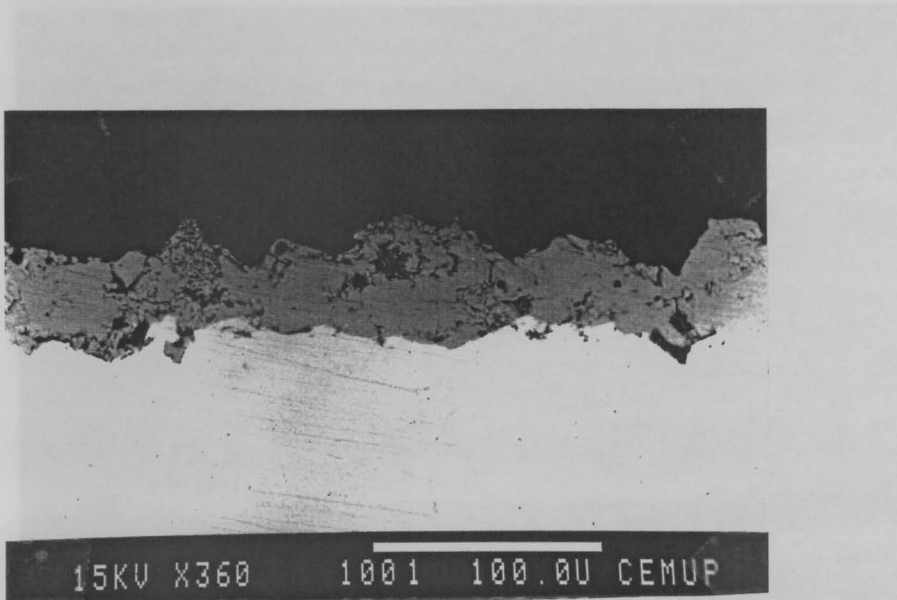


Fig.VI.28 - Secção transversal de uma amostra revestida com cerca de 50 µm de hidroxiapatite.

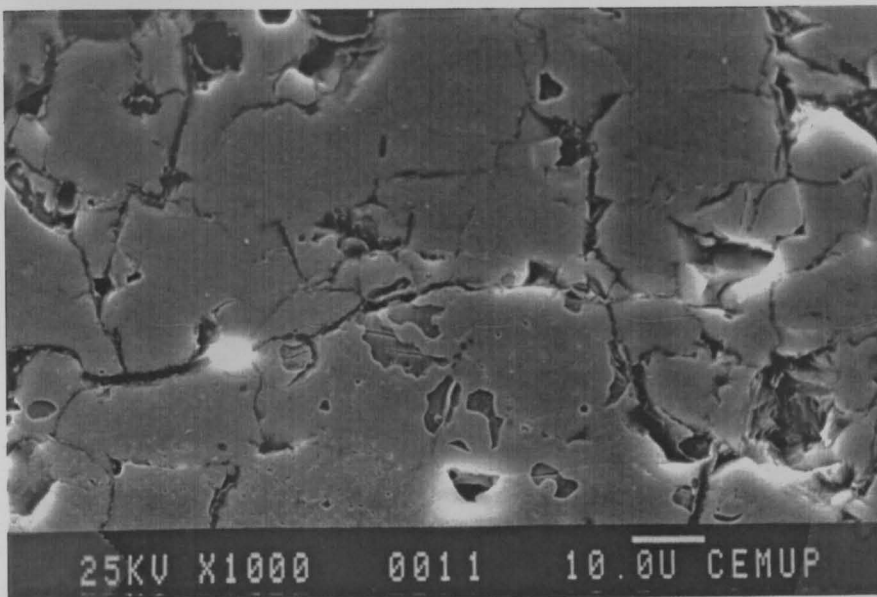


Fig.VI.29 - Ampliação da zona do revestimento da secção transversal da fig.VI.28. São visíveis diversas fissuras no interior do revestimento.

Nas fig.VI.40 e VI.41 pode ser observado o aspecto superficial do hidrogel formado durante os ensaios cíclicos em HBSS. A 100x a estrutura parece bastante pouco uniforme dada a grande dispersão dos distintos elementos por diversas zonas da amostra. Já a 1000x é visível que localmente a amostra apresenta uma dispersão homogénea dos diversos elementos. A imagem não é muito elucidativa pelo simples facto da amostra não apresentar qualquer topografia.

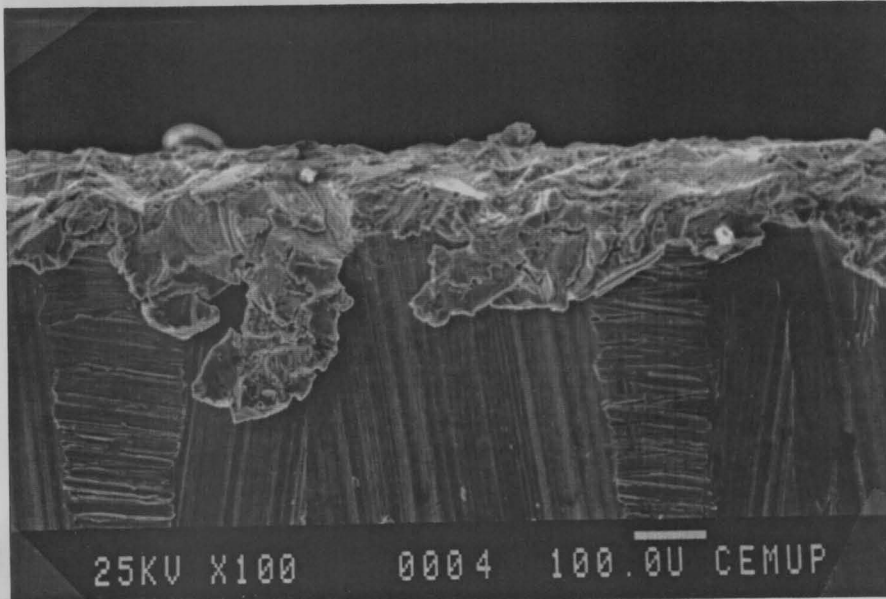


Fig.VI.30 - Vista de topo de uma amostra de controlo. O revestimento nos bordos é extremamente irregular.

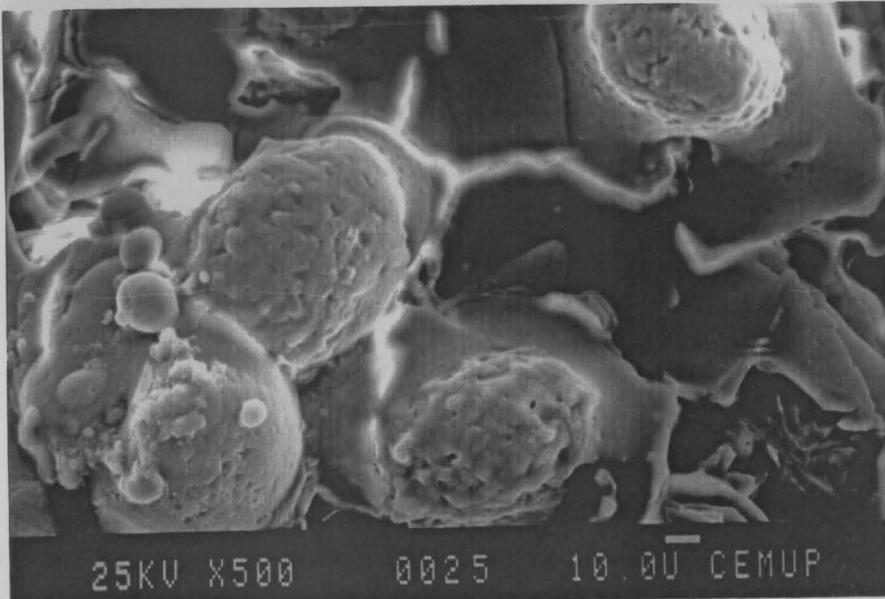


Fig.VI.31 - Vista de cima da amostra anterior. Nota-se uma estrutura diferente da apresentada como típica na fig.VI.25.

Por último nas fig.VI.42 a VI.45 apresentam-se espectros de dispersão de energias (EDS) para o substrato metálico (fig.VI.42), revestimento de controlo (fig.VI.43) e depósitos testados sob acção de cargas cíclicas em HBSS (fig.VI.44) e em NaCl 0.15 M (fig.VI.45). O espectro correspondente ao substrato metálico apresenta o Ti; Al e V nas proporções esperadas, detectando-se C e Si com origem na cola de

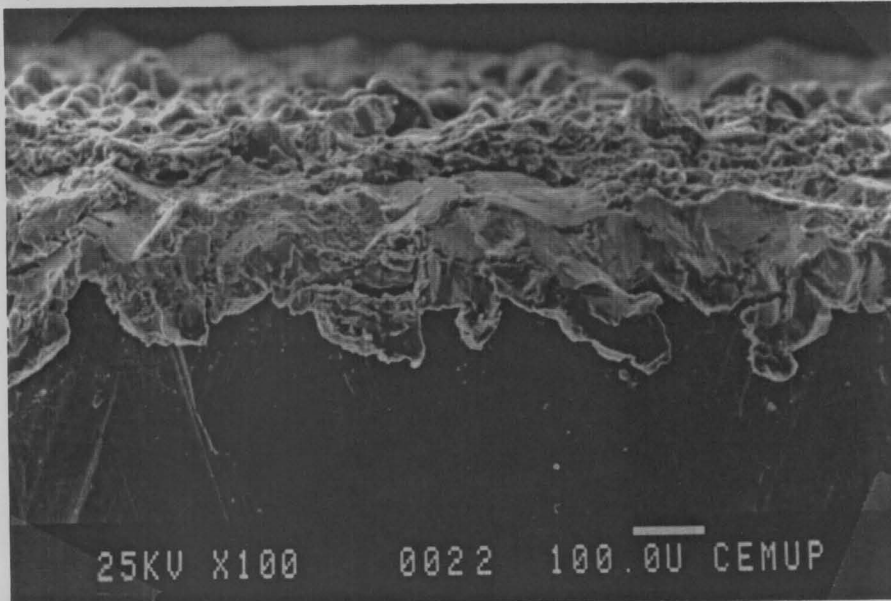


Fig.VI.32 - Vista de topo de uma amostra testada sob acção de cargas cíclicas em HBSS. É visível uma degradação acentuada do revestimento.

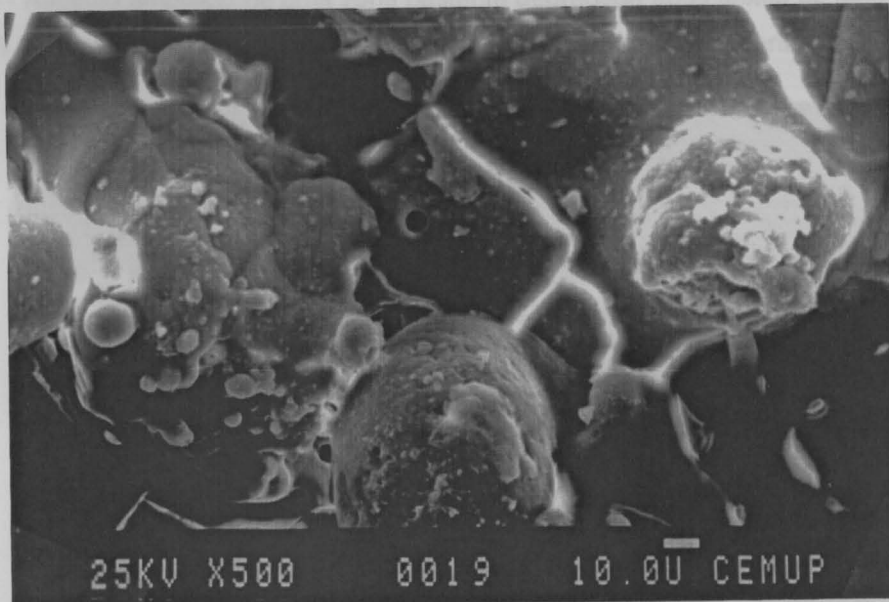


Fig.VI.33 - Vista de cima da amostra da fig. anterior. Mais uma vez se observa uma estrutura atípica para um revestimento de HA, nitidamente degradada.

Fig.VI.35 - Vista lateral de um revestimento testado ciclicamente em NaCl 0.15 M. Notam-se inúmeros microcracks e zonas degradadas.

suporte. Nos revestimentos detecta-se sempre algum oxigénio, provalvemente presente em pequenas quantidades de CaO existentes no revestimento. A relação Ca/P é reprodutivelmente superior á esperada, 1.70 em vez de 1.67. Após os testes em HBSS ela tende no entanto para o valor de equilíbrio. O espectro da fig.VI.46 corresponde à análise do hidrogel formado nos ensaios em HBSS. Como já se disse, detectaram-se diversos elementos com origem quer no metal, quer na solução, quer no revestimento.

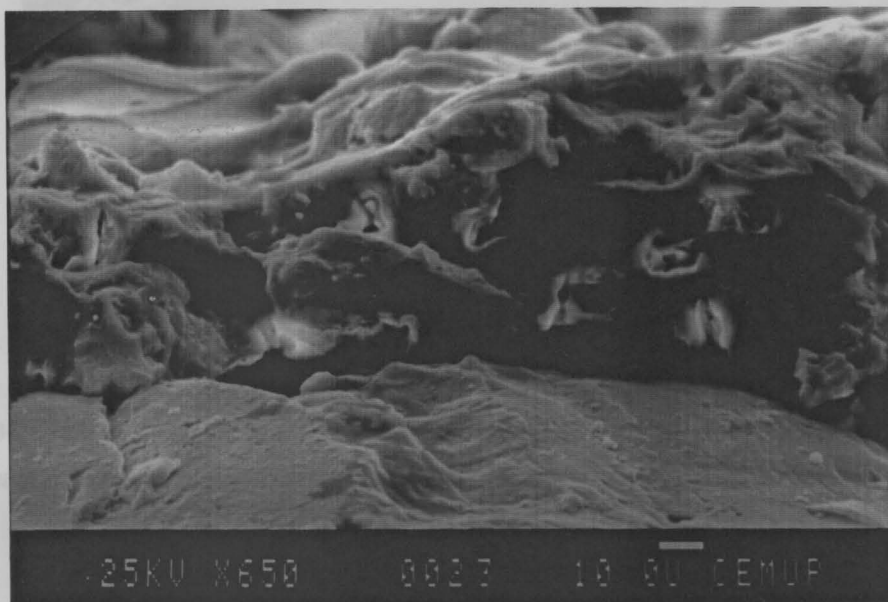


Fig.VI.34 - Aspecto ampliado de uma zona bastante degradada após testes de fadiga-corrosão em HBSS. Parece ter havido um incremento na cristalinidade do revestimento.

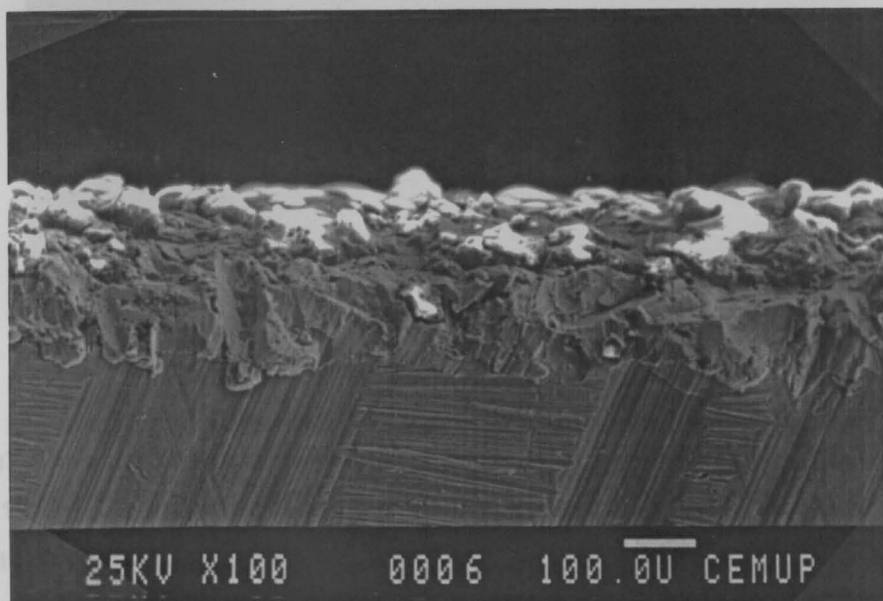


Fig.VI.35 - Vista lateral de um revestimento testado ciclicamente em NaCl 0.15 M. Notam-se inúmeros arrancamentos e zonas dissolvidas.

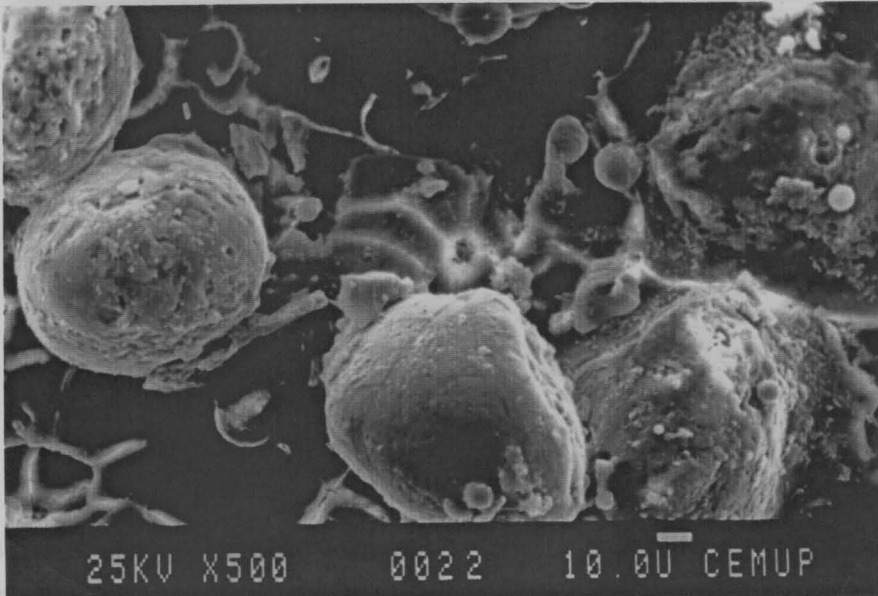


Fig.VI.36 - Vista de cima da amostra da fig.VI.35. Volta-se a observar uma estrutura parecida com as amostras de controlo e as testadas em HBSS.

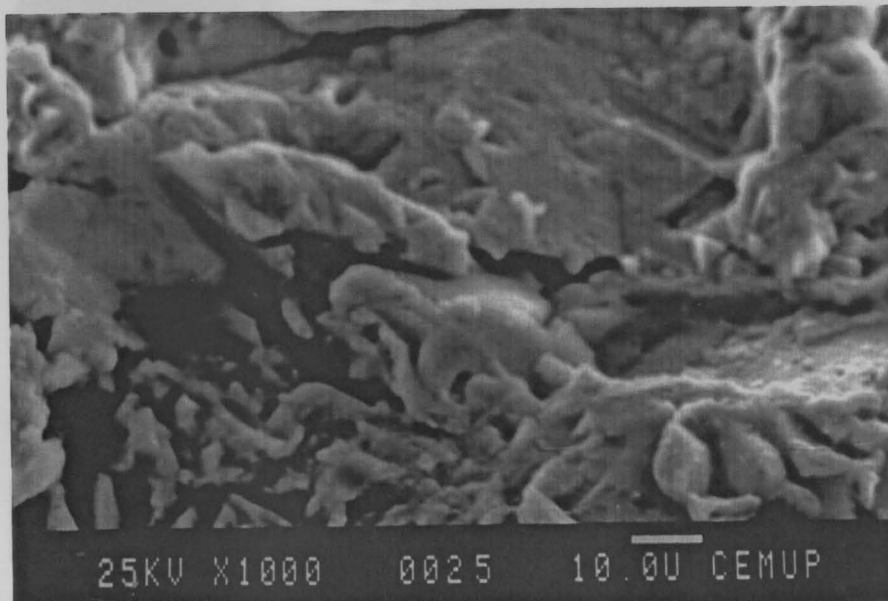


Fig.VI.37 - Aspecto ampliado de uma zona fortemente degradada de um provete testado em NaCl 0.15 M. Mais uma vez é detectável um aspecto mais cristalino, menos vitrificado, que nas amostras de controlo.

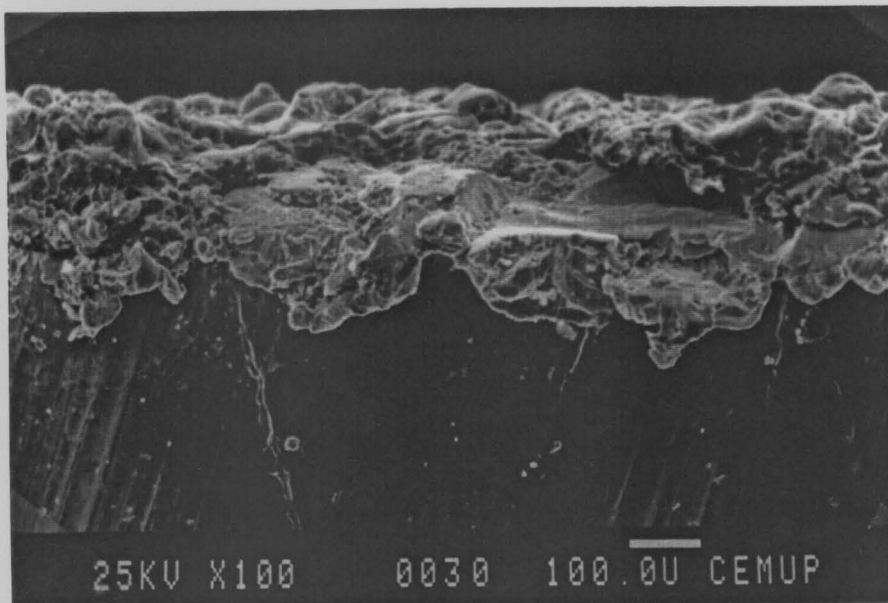


Fig.VI.38 - Vista lateral de um revestimento testado ao ar durante  $10^7$  ciclos. Observou-se, também neste caso uma forte degradação das amostras.

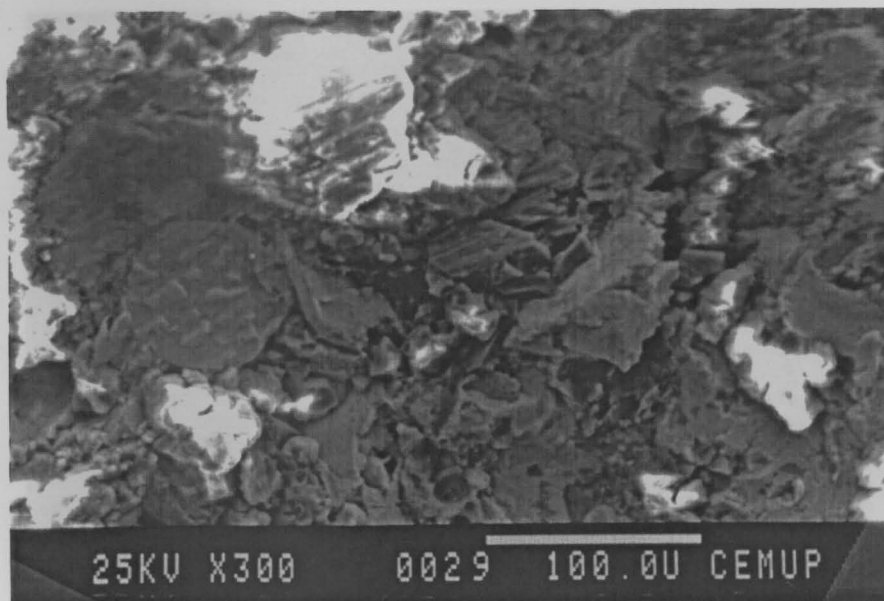


Fig.VI.39 - Mesma amostra que na fig.VI.38. Nota-se um marcado desgaste e degradação do revestimento.

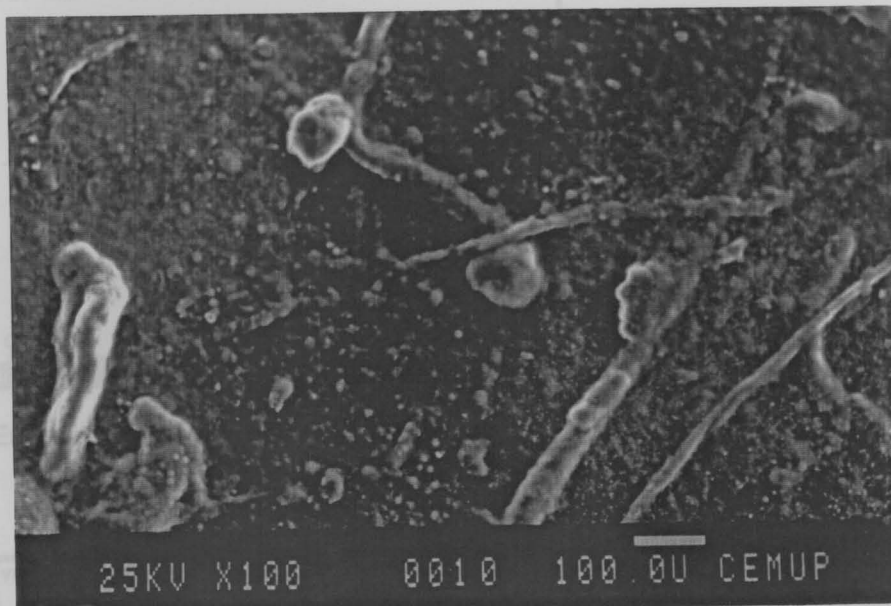


Fig.VI.40 - Aspecto geral do hidrogel contendo elementos metálicos formado durante os ensaios cíclicos em HBSS.

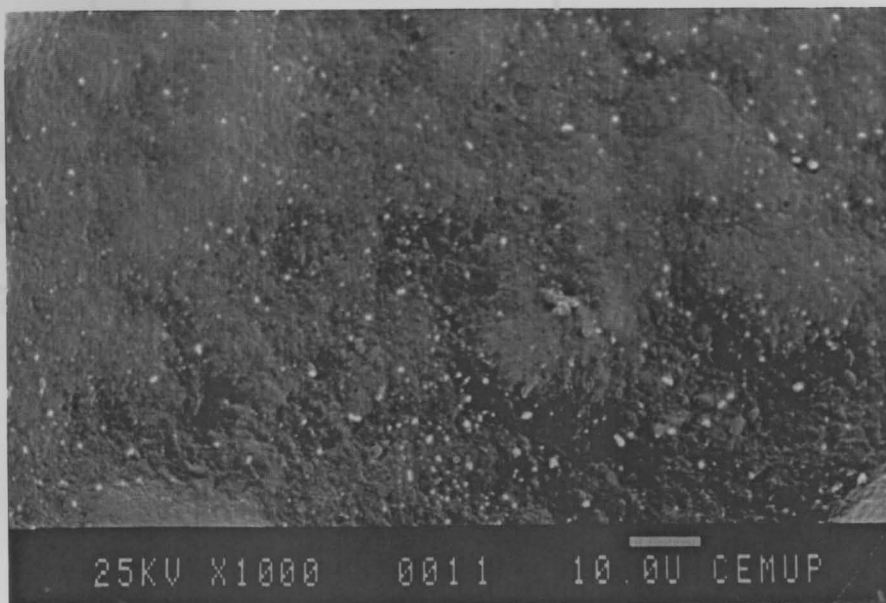


Fig.VI.41 - Maior ampliação do hidrogel da fig. anterior.

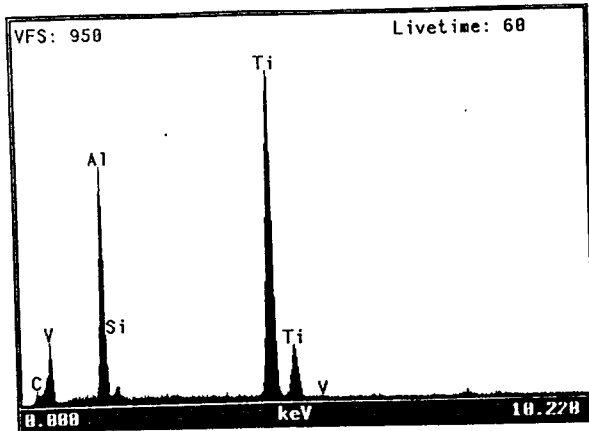


Fig.VI.42 - Espectro EDS para o substrato de Ti-6Al-4V.

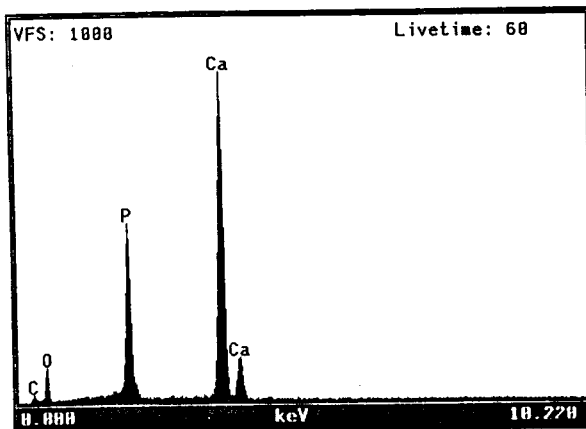


Fig.VI.43 - Espectro EDS correspondente a um revestimento de controlo. Relação Ca/P=1.70.

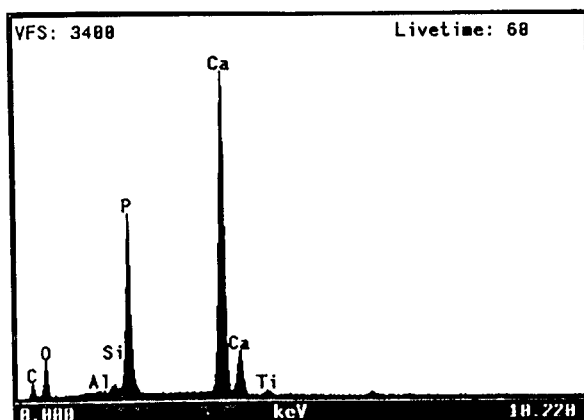


Fig.VI.44 - Espectro EDS correspondente a um revestimento testado sob acção de cargas cíclicas em HBSS. Relação Ca/P=1.67.

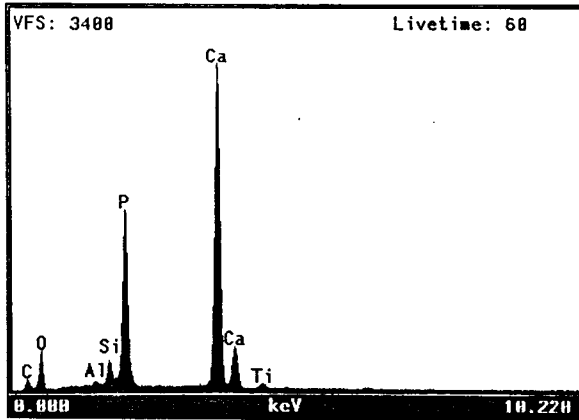


Fig.VI.45 - Espectro EDS correspondente a um revestimento testado sob acção de cargas cíclicas em NaCl 0.15 M. Relação Ca/P=1.70.

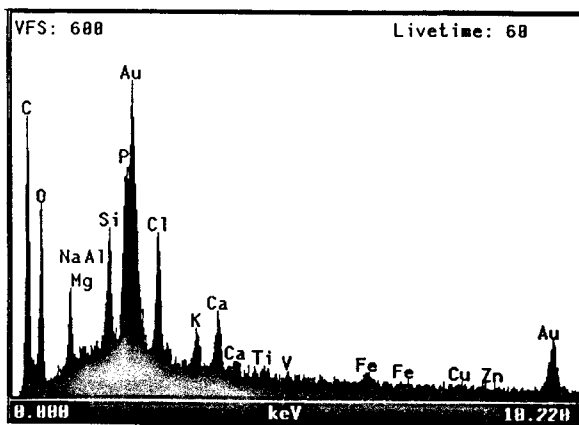


Fig.VI.46 - Espectro EDS correspondente ao hidrogel formado durante os ensaios cíclicos em HBSS. Detectaram-se diversos elementos com origem no metal, no revestimento, e na solução.

## VI.10. Rugosidades.

A Tabela VI.8 apresenta os resultados das medições de rugosidade efectuadas sobre as diferentes superfícies. Os diversos perfis de rugosidade podem ser observados na fig.VI.47.

Como se verifica a granalhagem foi efectuada correctamente levando  $R_A$  para valores da ordem dos 1.5-2  $\mu\text{m}$  e  $R_z$  para próximo de 5  $\mu\text{m}$ . O revestimento das amostras atenua ligeiramente a rugosidade da superfície. Os testes ao ar tendem a diminuir ainda mais os valores dos parâmetros  $R_A$  e  $R_z$ . Pelo contrário, os testes

em ambientes fisiológicos tendem, de novo, a levar os valores de rugosidade para próximo dos obtidos para o substrato metálico.

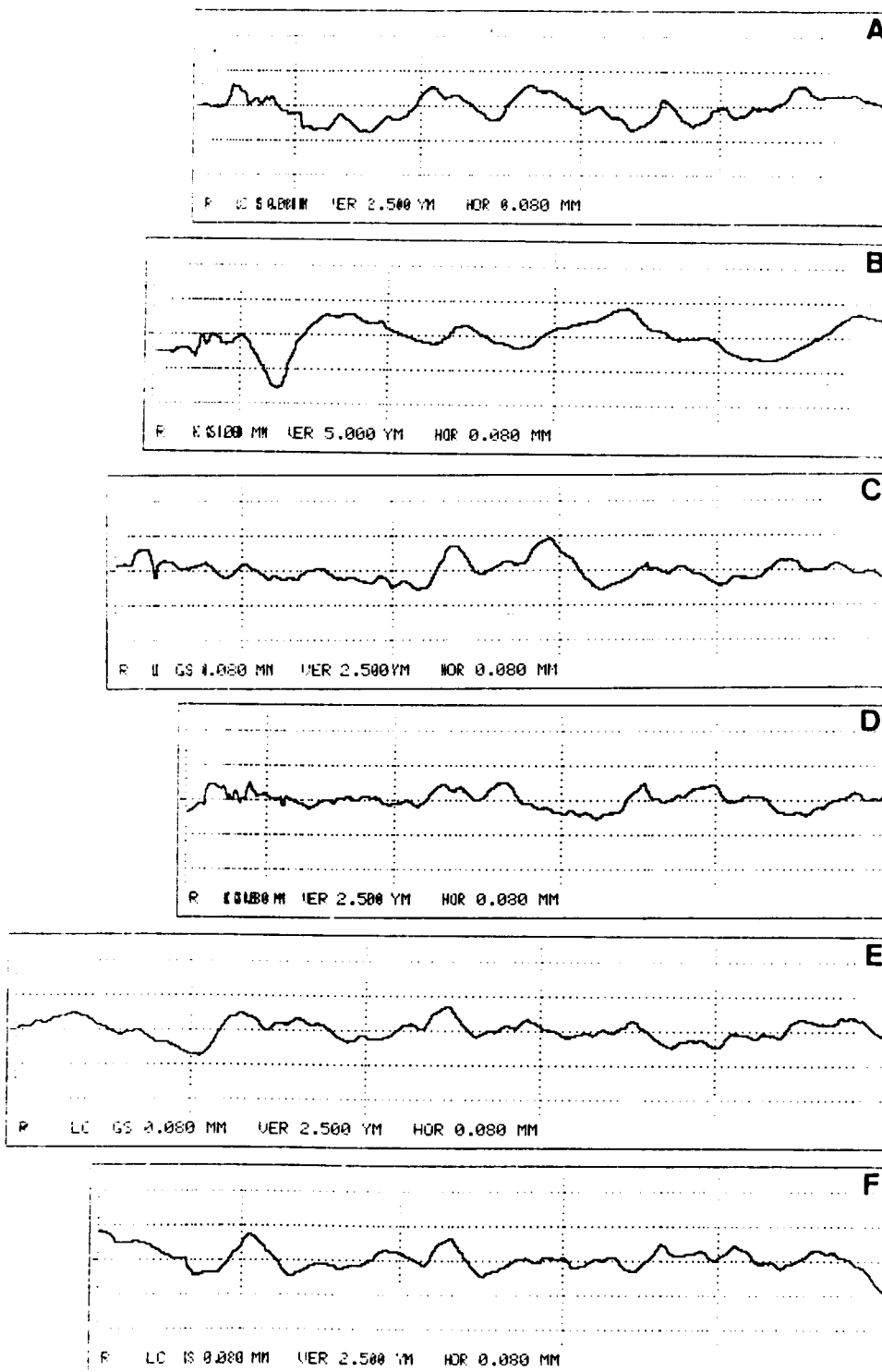


Fig.VI.47 - Perfis de rugosidade, determinados por rugosimetria laser, para:

A) Ti-6Al-4V "como recebido"; B) substrato após granalhagem; C) amostra de controlo com revestimento de 50 µm de HA; e as seguintes amostras testadas sob acção de cargas cíclicas: D) amostra testada ao ar; E) amostra testada em HBSS; F) amostra testada em NaCl 0.15 M.

**Tabela VI.8** - Rugosidade média ( $R_A$ ) e profundidade média do perfil rugoso ( $R_z$ ) para amostras de Ti-6Al-4V "como recebido", granalhado, revestido com 50  $\mu\text{m}$  de hidroxiapatite e amostras revestidas testadas sob acção de cargas cíclicas, para  $\sigma_0 = 80 \text{ MPa}$ , ao ar em solução de Hank (HBSS) e numa solução 0.15 M em NaCl.

| Amostra                                               | Espessura Revest. ( $\mu\text{m}$ ) | $R_A$ ( $\mu\text{m}$ ) | $R_z$ ( $\mu\text{m}$ ) |
|-------------------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Ti-6Al-4V "como recebido"                             | ---                                 | 0.65                    | 2.68                    |
| Substrato após granalhagem                            | ---                                 | 1.66                    | 5.61                    |
| Amostra de Controlo                                   | 50                                  | 0.57                    | 2.38                    |
| Testada ao ar ( $\sigma_0 = 80 \text{ MPa}$ )         | 50                                  | 0.50                    | 2.14                    |
| Testada em HBSS ( $\sigma_0 = 80 \text{ MPa}$ )       | 50                                  | 0.64                    | 2.55                    |
| Testada em NaCl 0.15M ( $\sigma_0 = 80 \text{ MPa}$ ) | 50                                  | 0.68                    | 2.64                    |

### VI.11. Ensaio de Envelhecimento.

Nestes ensaios avaliaram-se as modificações estruturais, provocadas nos revestimentos, pela imersão prolongada (6 meses) em solução de Hank a 37 °C. Recorreu à difracção de raios-x e calculou-se a cristalinidade antes e após os ensaios com base no método exposto anteriormente. O aspecto dos revestimentos a que chamamos amorfos é um pouco diferente do que temos vindo a observar ao longo do capítulo pelo que nos parece apropriado apresentarmos aqui uma fotomicrografia onde seja observável a sua morfologia (fig.VI.48).

Utilizaram-se revestimentos comerciais "cristalinos" e amorfos" com difractogramas em que os picos respeitam as relações de intensidade previstas teóricamente. Este aspecto é documentado na fig.VI.49 para um revestimento "cristalino".

Na fig.VI.50 apresentam-se os difractogramas para ambos os tipos de revestimento antes e após os ensaios de imersão. Nota-se em ambos os casos uma dissolução preferencial da fase amorfa dos revestimentos o que leva a um incremento da intensidade dos picos e portanto a um aumento da cristalinidade percentual.

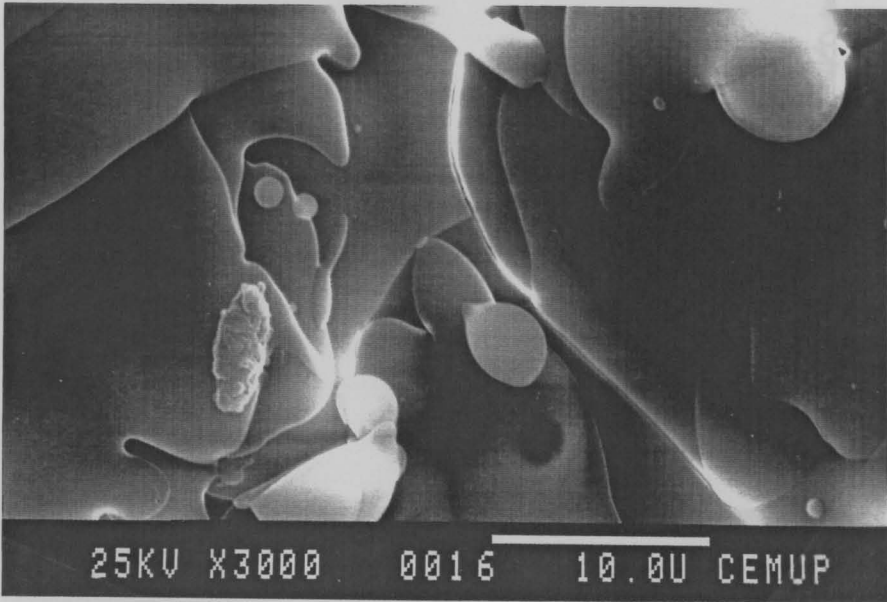


Fig.VI.48 - Morfologia de um revestimento comercial "amorfo". Pode ser observada uma grande vitrificação da estrutura do revestimento.

Tabela VI.9 - Cristalinidades calculadas e parâmetros usados para estimar o seu valor para os revestimentos "cristalinos" e "amorfos", antes e depois dos ensaios de envelhecimento. É notória uma dissolução preferencial da fase amorfa e portanto um incremento dos valores calculados para a cristalinidade dos revestimentos.

| Descrição da Amostra                     | Altura do pico 100%Int (211) | Altura do pico 60%Int (112) | Altura do pico 60%Int (300) | Largura a meia altura (FWHM) | Largura integral (IW) | % Cristalin. (calculada) |
|------------------------------------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------|--------------------------|
| Pó de HA usado nos revestimentos         | 1334.1                       | 938.7                       | 839.9                       | 0.070                        | 0.067                 | 99.8                     |
| Revestimento comercial "cristalino"      | 518.4                        | 282.8                       | 343.0                       | 0.188                        | 0.185                 | 54.5                     |
| Revestimento "cristalino" após imersão * | 754.5                        | 494.8                       | 471.3                       | 0.113                        | 0.118                 | 72.4                     |
| Revestimento comercial "amorfo"          | 223.8                        | 176.7                       | 164.9                       | 0.425                        | 0.438                 | 19.4                     |
| Revestimento "amorfo" após imersão *     | 353.4                        | 341.7                       | 164.9                       | 0.3460                       | 0.358                 | 34.9                     |

\* numa solução de Hank (HBSS) a 37±1 °C, durante 6 meses.

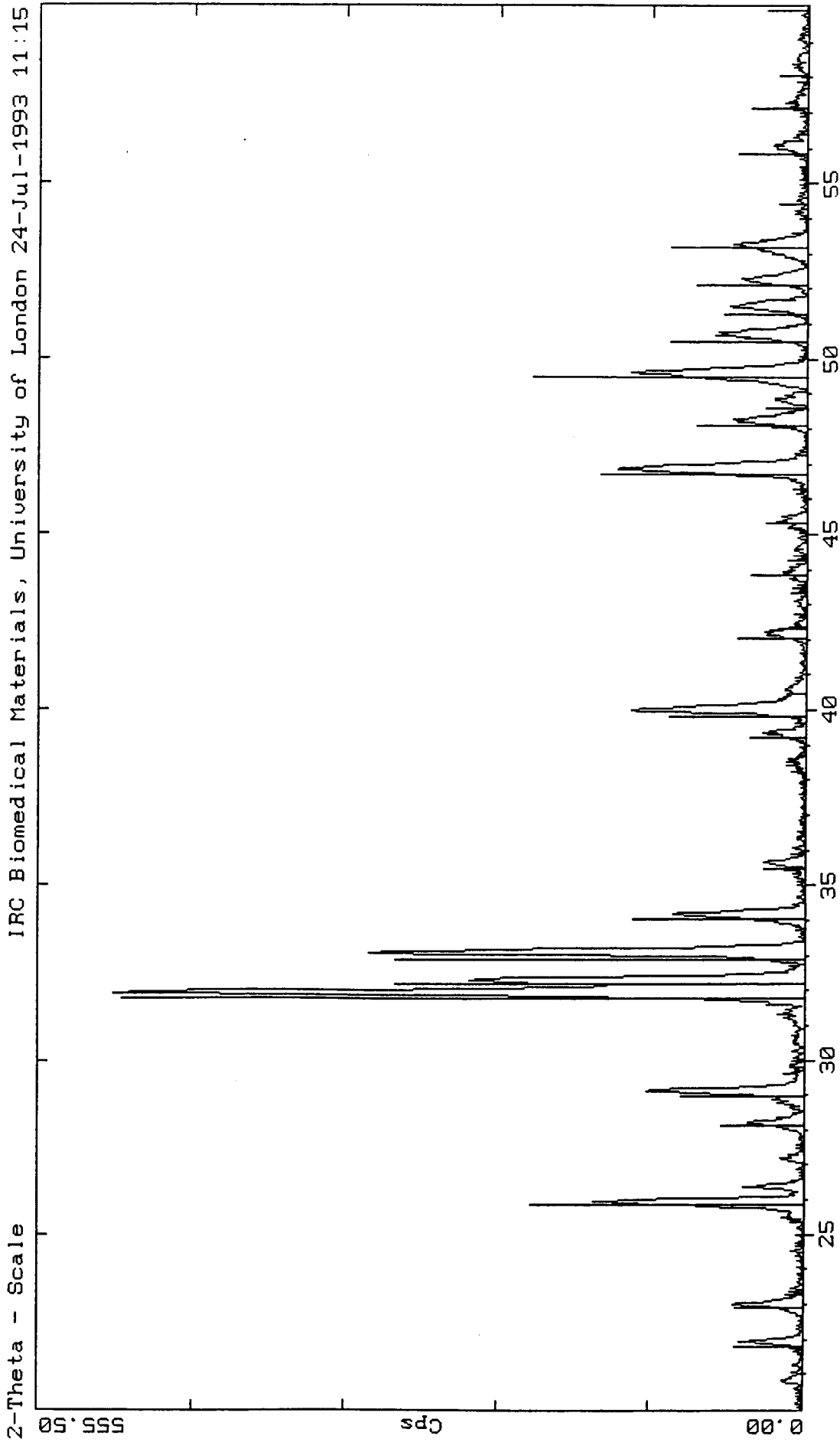


Fig.VI.49 - Difratograma de um revestimento comercial "cristalino". Existe uma correspondência quase perfeita com o que era previsível teóricamente.

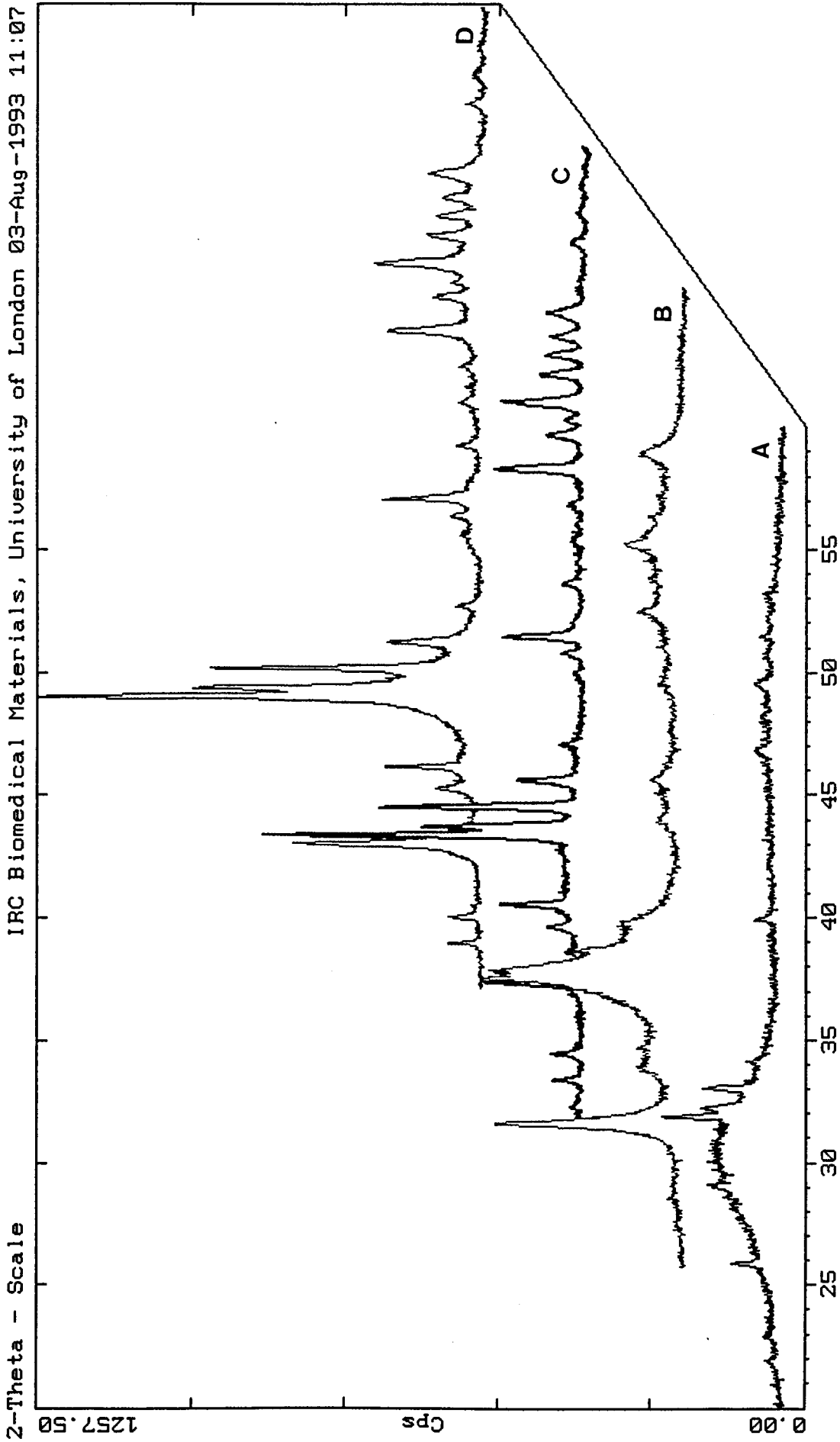


Fig.VI.50 - Espectros de difracção de raios-X de revestimentos "amorfo" [antes (A) e após (B) testes de envelhecimento] e "cristalinos" [antes (C) e após (D) testes de envelhecimento].

## VII. DISCUSSÃO DE RESULTADOS.

Não foi detectado um aumento significativo da tendência termodinâmica para a corrosão após os testes de fadiga-corrosão em circuito aberto. Parece que a fissuração do revestimento não aumentou a susceptibilidade à corrosão do substrato metálico.

Nos testes em HBSS formou-se um produto sólido contendo elementos metálicos, do revestimento e da solução. A integridade dos revestimentos foi seriamente afectada pelos carregamentos cíclicos em meios fisiológicos. Foi particularmente notório uma diminuição da espessura dos revestimentos.

Os resultados dos ensaios electroquímicos em condições a.c e d.c indicaram, de forma concordante, que existiu um aumento da velocidade de corrosão após os ensaios cíclicos quer em HBSS, quer em NaCl 0.15 M.

Existiu uma forte degradação das amostras quer mecânica, quer química por dissolução. A fase amorfa dos revestimentos foi dissolvida preferencialmente sendo a cristalinidade destes maior após os testes em soluções fisiológicas simuladas. Em condições estáticas, em ensaios de imersão prolongada, foi detectado exactamente o mesmo fenómeno.

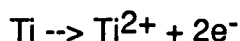
### VII.1. Ensaios de Fadiga-Corrosão.

Os resultados dos testes de fadiga-corrosão indicaram que não havia uma tendência nítida para a activação, mesmo que local, do substrato metálico, já que a fissuração do revestimento não aumentou a susceptibilidade à corrosão da liga Ti-6Al-4V, independentemente da tensão imposta inicialmente, 80 ou 40 MPa. Nos testes conduzidos em HBSS (fig.VI.5) o potencial em circuito aberto descia ligeiramente na fase inicial dos testes, tendendo depois dos  $6 \times 10^5$  ciclos a estabilizar. Pelo contrário, nos testes em NaCl 0.15 M o comportamento das amostras era muito instável e após os  $10^6$  ciclos não tinha ainda sido possível atingir um valor de potencial de repouso. Decidiu-se, no entanto, considerar como valor do potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) o potencial final (após  $10^6$  ciclos) para o período de teste. Os valores de  $E_{corr}$  foram -120 mV em HBSS e -90 mV na solução isotónica (fig.VI.6). As curvas  $E=f(t)$  obtidas para os dois níveis de tensão no instante inicial, 80 ou 40 MPa, provaram ser quase coincidentes. Como consequência apresentaram-se apenas as curvas correspondentes ao nível de

tensão mais elevado. Iman et al. [104], contráriamente, observaram uma grande dependência do potencial em circuito aberto do nível de tensão imposto inicialmente. Trabalharam também em solução de Hank mas com níveis de tensão 10 vezes mais elevados que os seleccionados no presente trabalho. As grandes variações ocorriam com o aumento da tensão no instante inicial de cerca de 400 MPa, a que correspondia um  $E_{corr}$  de cerca de -200 mV (apenas duplo do que determinamos para 80 e 40 MPa), para 800 MPa, com um novo  $E_{corr}$  da ordem dos -900 mV.

Em ambos os meios de teste a acção das cargas cíclicas foi notória. De facto se compararmos os valores de  $E_{corr}$  obtidos em condições estáticas (fig.VI.3 e VI.4) com os atingidos em condições de carregamento cíclico, verificamos que houve um ligeiro deslocamento no sentido dos potenciais menos nobres do valor do potencial em circuito aberto. Este resultado indica, claramente, que existe uma maior tendência para a corrosão quando as amostras se encontram sob acção simultânea do meio agressivo e dos esforços cíclicos. Isto pode ser explicado com base em fenómenos de passivação e despassivação sucessivos ocorrendo em pequena escala em alguns pontos da superfície, que poderão ser incrementados pela acção mecânica e electroquímica conjunta. As maiores espessuras de revestimento parecem provocar um pequeno efeito protector, visto que o valor de  $E_{corr}$  aumenta ligeiramente com o aumento da espessura dos depósitos.

O titânio e suas ligas, em soluções aquosas a pH próximos de 7, e para a gama de potenciais a que podem estar sujeitos no corpo humano, estarão numa situação termodinâmica estável se estiverem passivados. Esta situação que ocorre espontaneamente conduz á formação de um filme protector de  $TiO_2$  ou  $TiO_2.H_2O$ . Como é observável num diagrama de Pourbaix [163] e segundo Buchanan [141] se houver uma despassivação local da superfície o titânio tenderá, de novo, a passivar. Podemos prever a seguinte sequência de reacções:



Claro que a interacção com outras espécies potencialmente presentes nos meios de teste que utilizamos, tais como o  $Ca^{2+}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $Cl^-$ , etc, poderá alterar bastante este comportamento. Por exemplo a falta de iões cálcio e fosfato na solução salina

poderá provocar um gradiente que facilite o processo de dissolução, pelo menos nos primeiros instantes [96].

Quando comparamos os valores obtidos nessas condições com os obtidos ao ar (fig.VI.2) verificamos que os níveis de degradação mecânica não foram aumentados de forma muito sensível pela presença dos ambientes agressivos. Os referidos níveis de degradação mecânica foram maiores nas amostras testadas sob acção de uma tensão inicial de 80 MPa. Se avaliarmos este parâmetro com base no valor de  $\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma_f$  (ver Tabela VI.1) verificamos que a degradação foi mais acentuada em HBSS que na solução 0.15 M em NaCl. Isto pode ter sido provocado pela presença de iões cálcio e fosfato na solução de Hank que segundo alguns estudos [93,96,164] têm vindo a demonstrar aumentam a tendência para corrosão e a velocidade de corrosão do titânio.

O substrato de Ti-6Al-4V permaneceu no estado passivo durante os testes em circuito aberto. É, no entanto, de salientar que os materiais revestidos, mesmo sob acção de cargas cíclicas, mostraram sempre um valor de  $E_{corr}$  superior ao do Ti-6Al-4V em condições estáticas (ver Tabela VI.1). Estes resultados estão de acordo com o que tem vindo a ser afirmado por Ducheyne [87] e Sousa [165], segundo os quais os revestimento reduzem a susceptibilidade à corrosão do sistema. De acordo com este último autor o aumento da espessura do revestimento reduz ainda mais a susceptibilidade à corrosão.

No que diz respeito às experiências de fadiga-corrosão em condições potenciostáticas a escassez de resultados aconselha a alguma ponderação nos comentários. Podemos apenas destacar que próximo dos  $6 \times 10^5$  ciclos, valor a que  $E_{corr}$  começou a estabilizar, se notou um acréscimo do valor de corrente que chegou a atingir cerca de  $34 \mu A/cm^2$ . Este valor voltou, após algum tempo, de novo a tender para  $i=0$ . Os valores de tensão no instante final são semelhantes aos determinados em condições de circuito aberto, o que aponta para níveis de degradação da mesma ordem de grandeza em ambas as condições. Tal facto seria de esperar se nos lembrarmos que estamos a aplicar um potencial próximo do potencial de repouso determinado em circuito aberto. A relação entre o comportamento de um dado sistema em condições de ocorrência de fadiga-corrosão e o potencial imposto tem vindo a ser demonstrada por alguns autores [166-167]. Em futuros trabalhos será muito importante analisar a influência deste parâmetro sobre o sistema Ti-6Al-4V/HA.

## VII.2. Ensaio Electroquímico A.C e D.C.

Vamos inicialmente analisar os resultados obtidos em condições a.c e depois em condições d.c comparando os valores determinados para  $R_{tc}$  e  $R_p$ . As experiências de impedância electroquímica foram utilizadas com o objectivo de obter informações sobre a cinética do sistema sem perturbar de forma significativa o seu estado superficial. É assim possível caracterizar de forma rápida o "verdadeiro sistema" a estudar (estado das amostras após os testes de fadiga-corrosão) sem adulterar o estado superficial das amostras, mesmo em sistemas que se encontram ainda mal caracterizados electroquimicamente [153]. Os resultados obtidos por esta técnica serão à partida de maior confiança, para sistemas do tipo do que estamos a estudar, que os obtidos em ensaios potenciodinâmicos em que a polarização das amostras pode dificultar a análise de resultados [117].

As fig.VI.14 e VI.15 apresentam curvas de Nyquist típicas para respectivamente uma amostra de Ti-6Al-4V e uma amostra da mesma liga na qual se depositou um revestimento de controlo. Ambos os testes foram conduzidos em HBSS. O primeiro electródo sofre uma reacção com uma capacidade interfacial ( $C_i$ ) e uma resistência da solução ( $R_\Omega$ ) não compensada da ordem dos  $60\text{ K}\Omega\text{ cm}^2$ . Por sua vez a resistência à reacção pode ser decomposta em duas componentes uma resistência à transferência de carga ( $R_{tc}$ ) e uma impedância de Warburg ( $Z_w$ ). Temos um comportamento que pode ser descrito por um circuito de Randles, como o que se representa na fig.VII.1.

Se analisarmos as curvas de Nyquist com mais cuidado verificamos que o sistema revestido apresenta uma pseudocapacitância. Este comportamento, apenas verificado para as mais baixas frequências, já foi identificado por exemplo por Brett [168] para a corrosão do alumínio em presença de inibidores que se adsorvam nos electródos e, embora de forma não explícita, por Silva [169] para aços inoxidáveis AISI 316L tratados por laser imersos em soluções fisiológicas. O circuito equivalente que representa esta situação encontra-se representado na fig.VII.2 e corresponde a um circuito  $RC_1$  (em paralelo) em série com uma outra capacitância ( $C_2$ ). Esta segunda capacitância representa a adsorção de espécies no electródo poroso e é responsável pelo facto dos coeficientes angulares das representações de Bode se situarem entre (-0.5) e (-1). Devido à porosidade dos revestimentos o efeito das espécies adsorvidas sobre o comportamento do electródo é muito evidente, principalmente, como seria de esperar, nas mais baixas frequências. Após os ensaios os revestimentos são menos espessos, e como consequência a

influência da pseudocapacitância decresce (aumenta a inclinação da recta da representação de Bode).

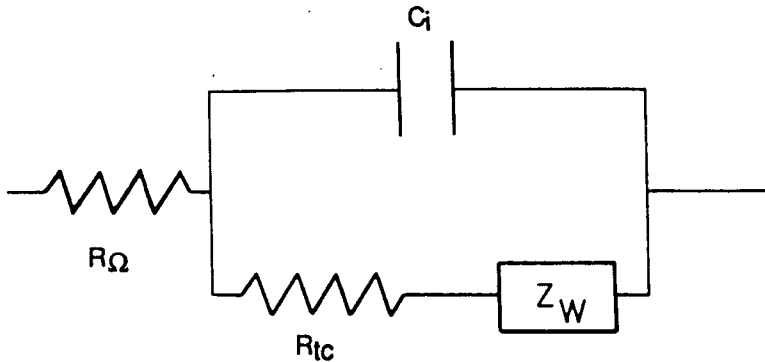


Fig.VII.1 - Circuito equivalente que representa a corrosão de um electródo de Ti-6Al-4V.

Os diâmetros dos semi-círculos nas representações de Nyquist diminuíram com o afastamento do potencial imposto do valor de  $E_{corr}$ . Este efeito torna-se mais claro para os potenciais menos nobres a que correspondem, assim, maiores velocidades de corrosão.

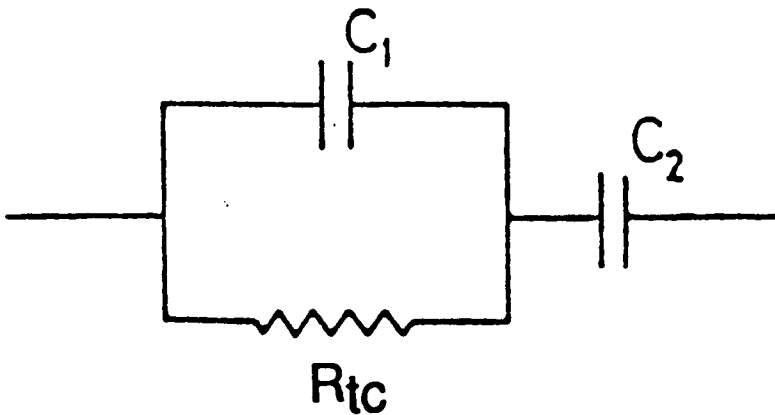


Fig.VII.2 - Circuito equivalente correspondente ao processo de corrosão de uma amostra de controlo revestida. Após os testes de fadiga-corrosão o comportamento dos electrodos continua a poder ser representado por um circuito deste tipo.

Claro que devemos ter cuidado ao analisar estes resultados devido á porosidade dos electrodos. Os resultados devem ser utilizados apenas para efeitos comparativos e não devem ser tomados como medidas absolutas.

Na fig. VI.16 mostram-se representações de Bode típicas para as diversas amostras. Os coeficientes angulares das rectas representadas nessa fig. podem ser analisados como função do potencial imposto na fig.VI.17. Após os ensaios de fadiga-corrosão, em ambos os meios de teste, as inclinações das rectas aumentam relativamente às obtidas com as amostras de controlo. Este resultado é uma indicação clara de que o comportamento das amostras tende a passar a ser

controlado por transferência de carga, em vez de por difusão de oxigénio nas áreas catódicas e pela adsorção nos electródos de diversas espécies como parecia verificar-se inicialmente.

A corrosão do substrato metálico é controlada por transferência de carga com um coeficiente da representação de Bode a tender para (-1). No entanto para as mais baixas frequências detecta-se a existência de uma impedância de Warburg. A comparação dos valores destes ensaios com os obtidos sobre amostras revestidas é muito problemática dado as porosidades das amostras diferirem consideravelmente.

Os resultados calculados para  $R_{tc}$  e  $C_i$  (Tabela VI.3) indicam uma clara tendência para um aumento da cinética de corrosão após os testes sob acção de cargas cíclicas. Os valores de  $R_{tc}$  são sistematicamente menores após os testes para todos os potenciais testados. Relembremos que  $R_{tc}$  pode ser tomado como uma medida da resistência de polarização para ser introduzido na equação de Stern-Geary [152] para o cálculo da velocidade de corrosão. A velocidade de corrosão é pois inversamente proporcional ao valor de  $R_{tc}$ . A resistência à transferência de carga foi drasticamente reduzida para as amostras testadas em HBSS, o que mais uma vez comprova a maior agressividade desta solução. Os valores mais pequenos de  $R_{tc}$  foram obtidos para os potenciais menos nobres, como seria de esperar. Resultados semelhantes foram obtidos por Barbosa [93].

Por sua vez os valores calculados para a capacidade interfacial,  $C_i$ , foram de uma forma consistente superiores após os testes de fadiga-corrosão. O valor de  $C_i$  pode ser relacionado com a espessura do filme passivo, desde que a contribuição da dupla camada eléctrica possa ser considerada desprezável [93, 163], através da seguinte expressão:

$$d = \frac{\epsilon \epsilon_0}{C_i} \quad (7.1)$$

sendo:

$\epsilon$  - constante dieléctrica do filme;

$\epsilon_0$  - permissividade do vácuo;

$d$  - espessura do filme passivo.

Se se considerar, tal como Barbosa [93],  $\epsilon = 100$  e  $\epsilon_0 = 0.87$  obteremos as estimativas para as espessuras dos filmes passivos que se apresentam na

Tabela VII.1. Mais uma vez a solução que originou um maior decréscimo da espessura dos filmes passivos foi a de Hank.

Analiseemos agora os resultados determinados em experiências d.c apresentados nas figs.VI.9, VI.10 e VI.11 e resumidos na Tabela VI.2. Antes de mais deve salientar-se o facto de que, como seria de esperar [170], todas as amostras responderem às polarizações anódicas com um comportamento activo/passivo típico. A velocidade de corrosão avaliada com base nos valores de  $R_p$  e  $i_{corr}$  aumentou ligeiramente após os ensaios sob acção de cargas cíclicas, confirmando os resultados conseguidos nas experiências de impedância electroquímica.

O valor da resistência de polarização determinado para o substrato de Ti-6Al-4V, embora não directamente comparável com os valores de  $R_p$  determinados para as amostras revestidas pelos motivos já expostos anteriormente, encontra-se próximo dos determinados, por exemplo, por Williams [171] que determinou um valor de  $R_p$  da ordem dos 122 K $\Omega$  cm<sup>2</sup> numa solução 0.15 M em NaCl.

**Tabela VII.1** - Estimativa da espessura dos filmes passivos sobre amostras de controlo e testadas em HBSS e 0.15 M NaCl. Apresentam-se também valores para a liga Ti-6Al-4V. De notar que os cálculos para as amostras revestidas estão afectados pelo facto da área realmente exposta à solução ser bastante superior à usada no cálculo de  $C_i$ .

| Designação da Amostra  | Estimativa da espessura do filme passivo (nm) |
|------------------------|-----------------------------------------------|
| Amostra de Controlo    | 0.35 a 0.65                                   |
| Testada em HBSS        | 0.05 a 0.10                                   |
| Testada em 0.15M NaCl  | 0.25 a 0.30                                   |
| Substrato de Ti-6Al-4V | 0.65 a 1.25                                   |

Na Tabela VII.2 comparam-se as velocidades de corrosão determinadas por métodos a.c e d.c. Os valores foram calculados com recurso à lei de Faraday, considerando que o processo de corrosão do titânio envolve a libertação de 4 electrões [141,172]:

$$V. Corr. = \frac{i_{corr}}{n F}$$

(7.2)

sendo:

- F- constante de Faraday= 96.500 C;
- n - nº electrões envolvidos no processo;
- i<sub>corr</sub> - densidade de corrente de corrosão.

**Tabela VII.2** - Comparação entre os valores calculados para a velocidade de corrosão com base em R<sub>p</sub> (experiências potenciodinâmicas) e R<sub>tc</sub> (experiências de impedância) para amostras de controlo e testadas em HBSS e 0.15 M NaCl. Apresentam-se também valores para o substrato de Ti-6Al-4V.

| Ensalos condições d.c  |                                      |                                         |                                                   | Ensalos condições a.c                              |                                         |                                                   |
|------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------------------|
| Descrição da Amostra   | R <sub>p</sub><br>KΩ cm <sup>2</sup> | i <sub>corr</sub><br>μA/cm <sup>2</sup> | Vel. Corr.<br>mol s <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> | R <sub>tc</sub> <sup>*</sup><br>KΩ cm <sup>2</sup> | i <sub>corr</sub><br>μA/cm <sup>2</sup> | Vel. Corr.<br>mol s <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> |
| Amostra de Controlo    | 160                                  | 0.51                                    | 1.32x10 <sup>-12</sup>                            | 512                                                | 0.16                                    | 4.15x10 <sup>-13</sup>                            |
| Testada em HBSS        | 141                                  | 0.72                                    | 1.87x10 <sup>-12</sup>                            | 132                                                | 0.77                                    | 2.00x10 <sup>-12</sup>                            |
| Testada em 0.15M NaCl  | 81                                   | 1.22                                    | 3.16x10 <sup>-12</sup>                            | 434                                                | 0.23                                    | 0.60x10 <sup>-12</sup>                            |
| Substrato de Ti-6Al-4V | 182                                  | 0.11                                    | 2.85x10 <sup>-13</sup>                            | 541                                                | 0.04                                    | 1.04x10 <sup>-13</sup>                            |

\* valores para E<sub>aplicado</sub> (componente d.c)= 0 mV

Os valores de velocidade de corrosão determinados por espectoscopia de impedância electroquímica são de uma forma genérica inferiores aos determinados pelo método da resistência de polarização. As variações não são demasiado significativas sendo usual que existam diferenças entre valores determinados em condições tão distintas.

Se ordenarmos as amostras por ordem decrescente de velocidade de corrosão teríamos para os ensaios a.c: amostra testada em HBSS, seguida da testada em NaCl 0.15M, controlo e por último substrato. Se nos basearmos nos ensaios d.c

verificamos que a amostra testada em NaCl 0.15 M troca de posição com a testada em HBSS, sendo a que se degrada a maior velocidade. Embora as diferenças entre os valores não sejam muito grandes podemos garantir estatisticamente que a velocidade de corrosão após os testes de fadiga-corrosão é superior à determinada antes de qualquer teste. É reconhecido por diversos autores [173-175] que o método da resistência de polarização resulta eficaz na maior parte dos casos mas é pouco adaptável a sistemas complexos em que possam co-existir processos de transporte de carga e de massa (polarização por activação e por concentração). Sendo esse o caso presente, na nossa opinião serão de maior confiança os resultados obtidos nas experiências de impedância dado, além do mais, provocarem uma menor perturbação da superfície das amostras. Este facto parece ser confirmado pelos resultados obtidos com as técnicas complementares em que a maior degradação ocorreu, sempre, nas amostras testadas em solução de Hank.

### VII.3. Degradação do Revestimento e do Substrato.

A integridade dos revestimentos foi fortemente afectada pelo carregamento cíclico, com diminuições acentuadas da sua espessura. A observação das diversas fotomicrografias apresentadas no cap.VI permite com facilidade ter uma ideia da dimensão da degradação das amostras. A solução de Hank provocou maiores níveis de degradação mecânica nos revestimentos de HA. A presença da solução parece ter facilitado a descoesão do revestimento. Não se verificaram alterações profundas nas relações Ca/P, que após pulverização eram sistematicamente 1.70. Este excesso de Ca tem vindo a ser também detectado em revestimentos obtidos por plasma-spraying atmosférico por outros autores [94,96]. Após testes em HBSS a relação Ca/P tendeu para o valor de equilíbrio, 1.67. Isto poderá ser justificado pela maior degradação destas amostras, sendo as camadas superiores, excendências em Ca, dissolvidas. As análises EDS são, depois, realizadas sobre zonas que eram camadas interiores do revestimento, com relações Ca/P próximas das da teórica para a HA. Por outro lado, como se pode ver na Tabela VI.6, o cálcio tende a dissolver-se mais que o fósforo, sendo a relação molar Ca/P na solução igual a 1.24. A relação Ca/P no revestimento decresce como consequência destes dois fenómenos. Algumas publicações [94,176] têm demonstrado que existe um aumento da relação Ca/P no sentido interface com o metal --> superfície.

A fase amorfa com relações Ca/P da ordem dos 0.6-1.0 [94,176] foi preferencialmente dissolvida em ambos os meios de teste. Esta dissolução preferencial dos fosfatos de cálcio amorfos presentes nos revestimentos tem vindo também a ser verificada por diversos autores [94,112,176-177].

A acção simultânea das cargas cíclicas e dos meios agressivos provocou um efeito sinérgico. Ambas as soluções provocaram não só degradação mecânica dos revestimentos mas também a dissolução dos mesmos. Os níveis de libertação de Ca para solução foram maiores na solução isotónica, mas na solução de Hank não se detectou Ca na solução apenas porque este ficou incorporado no produto sólido formado.

As espessuras dos revestimentos de 50  $\mu\text{m}$  foram reduzidas para 38  $\mu\text{m}$  ( $\sigma_0=40$  MPa) e 32  $\mu\text{m}$  ( $\sigma_0=80$  MPa) após teste em 0.15M NaCl, 35  $\mu\text{m}$  ( $\sigma_0=40$  MPa) e 28  $\mu\text{m}$  ( $\sigma_0=80$  MPa) após teste em HBSS. Nos testes a seco, a espessura foi apenas reduzida para aproximadamente 40-43  $\mu\text{m}$ . Deve ser referido que estas medidas se encontram afectadas de um erro de  $\pm 10$   $\mu\text{m}$ , devido à porosidade e rugosidade dos revestimentos, tal como se refere na Tabela VI.4.

Esta tabela também contém os resultados das medições de pH. O pH da solução de Hank diminuiu após os testes, enquanto que o da solução isotónica aumentou. O pH da solução de Hank baixou de 7.43 para 6.68 ( $\sigma_0=40$  MPa) ou 6.65 ( $\sigma_0=80$  MPa) após os ensaios, pelo contrário o pH da solução 0.15M em NaCl, que era inicialmente 6.30, aumentou após os testes para 7.70 ( $\sigma_0=40$  MPa) ou 7.89 ( $\sigma_0=80$  MPa). Estas variações de pH devem ser relacionadas com as dissoluções de Ca, P, elementos metálicos (Ti, Al, V), e com a alteração das composição das soluções durante os testes.

As características de dissolução dos cerâmicos de fosfato de cálcio são controladas pelas suas propriedades, nomeadamente pela sua cristalinidade, composição química, densidade e quantidade de fases secundárias [112]. Todavia, o comportamento dos revestimentos é antes de mais função do pH da solução. A hidroxiapatite é menos estável em soluções ácidas [96,112]. A dissolução do revestimento tende a aumentar o pH da solução. A dissolução do revestimento na solução 0.15 M em NaCl fez o pH desta subir. Sendo a dissolução mais acentuada para maiores níveis de tensão também o aumento do pH foi mais nítido para  $\sigma_0=80$  MPa (ver Tabela VI.4). A evolução do pH da solução de Hank para um valor mais ácido é de mais difícil explicação dado que não foram detectados níveis significativos de Ca ou iões metálicos na solução. Uma possível justificação será a

incorporação de elementos da solução que seriam responsáveis pela manutenção do pH em valores mais alcalinos (Mg, Na, K), no produto sólido com o consequente decréscimo do valor do pH.

Embora as libertações de iões metálicos estivessem sempre abaixo dos limites de detecção do aparelho de A.A.S, 5 ppm ou 1 ppm dependendo do elemento em causa, durante os testes em HBSS formou-se um produto sólido fortemente hidratado (hidrogel) contendo Ti, Al, V, Ca, P e elementos da solução. Estes resultados (Tabela VI.6) devem ser analisados simultaneamente com os que se discutiram anteriormente (Tabelas VI.4 e VI.5).

Whitehead et al [112] realizaram ensaios de imersão, sobre provetes de Ti-6Al-4V revestidos por plasma-spraying, numa solução de Hank sem cálcio em condições estáticas. Verificaram que existia libertação de Ca, cerca de 10 ppm durante a primeira semana atingindo-se um máximo de cerca de 16 ppm ao fim de 6 semanas. Não houve precipitação de qualquer produto sólido. Verifica-se desta forma que é necessária a presença de iões metálicos libertados por acção simultânea do meio e das cargas cíclicas para que haja formação do produto sólido referido anteriormente.

Refira-se ainda que, embora neste estudo não tenham sido utilizados meios infectados, resultados obtidos por Kieswetter [178] indicaram que a velocidade de libertação de Ca é superior em meios infectados, devido ao abaixamento do valor de pH. Este fenómeno, que poderá acelerar fortemente a cinética dos processos de degradação detectados neste estudo, é muito mais rápido quando estamos em presença de revestimentos com uma grande componente amorfa.

#### **VII.4. Caracterização Estrutural.**

Os difractogramas correspondentes aos pós utilizados nos revestimentos e aos revestimentos com 50  $\mu\text{m}$  de espessura corresponderam sempre, quanto à localização dos picos, à ficha JCPDS 9-0432 [155] (ver figs.VI.18 a VI.20). A tabela VII.3 refere as intensidades tabeladas, em percentagens relativas, para os picos mais relevantes situados entre 20 e 60° de  $2\theta$ . No entanto, nos difractogramas dos revestimentos os picos correspondentes às reflexões dos planos da família (002) e (004) apareceram sistematicamente com intensidades (contagens em unidades arbitrárias) muito superiores às esperadas. Estes picos situam-se respectivamente em valores de  $d=3,442$  ( $2\theta=25,86^\circ$ ) e  $d=1,721$  ( $2\theta=53,18^\circ$ ) com  $j=2$ . Se

compararmos os difractogramas dos revestimentos com os dos pós utilizados para os produzir (fig.VI.21) notamos com maior nitidez o que acabamos de referir.

Podemos, assim, concluir que existe uma orientação preferencial do revestimento, gerando um efeito de textura, provocado pelo processo de deposição. Este efeito deve-se provavelmente a uma direcção preferencial de escoamento de calor durante o arrefecimento, imediatamente após deposição. Alguns testes foram conduzidos com rotação das amostras, procurando eliminar este efeito, mas devido à orientação dos planos (00n) os resultados foram sempre concordantes com os referidos anteriormente. A produção de revestimentos mais espessos (fig.VI.22) elimina este efeito devido à deposição de um maior número de camadas (geralmente revestimentos mais espessos produzem-se apenas à custa de um maior número de passagens da pistola de pulverização) sobre as primeiras partículas a arrefecer. Estas novas camadas arrefecem já de uma forma diferente e originam um difractograma muito mais concordante com o que seria de esperar, á partida.

**Tabela VII.3** - Comportamento esperado da hidroxiapatite na difracção de raios-X. Apresentam-se só os picos mais relevantes situados entre 25° e 60°.

| <b>Ca<sub>5</sub> (PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> OH</b><br><br><b>Hidroxiapatite</b><br><br>Rad : CuKα<br>λ = 0.154056 nm<br>Sist. Cristalográfico : Hexagonal<br>a = 9.481<br>c = 6.884 | 2 θ    | Int | h k l |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|-----|-------|
|                                                                                                                                                                                        | 25.354 | 2   | 2 0 1 |
|                                                                                                                                                                                        | 25.879 | 40  | 0 0 2 |
|                                                                                                                                                                                        | 28.127 | 12  | 1 0 2 |
|                                                                                                                                                                                        | 28.967 | 18  | 2 1 0 |
|                                                                                                                                                                                        | 31.774 | 100 | 2 1 1 |
|                                                                                                                                                                                        | 32.197 | 60  | 1 1 2 |
|                                                                                                                                                                                        | 32.902 | 60  | 3 0 0 |
|                                                                                                                                                                                        | 34.049 | 25  | 2 0 2 |
|                                                                                                                                                                                        | 35.431 | 6   | 3 0 1 |
|                                                                                                                                                                                        | 39.205 | 8   | 2 1 2 |
|                                                                                                                                                                                        | 39.819 | 20  | 3 1 0 |
|                                                                                                                                                                                        | 46.702 | 30  | 2 0 2 |
|                                                                                                                                                                                        | 49.480 | 40  | 2 0 3 |
|                                                                                                                                                                                        | 53.182 | 16  | 0 0 4 |

A fig.VI.23 representa os resultados obtidos após testes em HBSS, NaCl 0.15M, e a seco (ar), comparando-os com a amostra de controlo. Não houve deslocamento de qualquer pico ou aparecimento de qualquer nova fase. Detectou-se no entanto um marcado decréscimo do sinal emanado pelas amostras (usando idênticas condições experimentais), particularmente nas amostras testadas a seco. Estes resultados devem-se à diminuição da espessura dos revestimentos. Embora

pareça muito estranho o facto de o efeito ser mais acentuado para as amostras testadas a seco existe uma explicação razoável para esse resultado. Durante os testes, quer em HBSS, quer em NaCl 0.15 M, existiu uma dissolução preferencial das áreas amorfas dos revestimentos. Este facto concorre em sentido oposto com a diminuição de espessura levando a um incremento da intensidade do sinal de difracção, e portanto a maiores intensidades dos picos mais significativos após os testes em meios fisiológicos.

A difracção de raios-X, com incidência rasante, permitiu ter uma ideia sobre a composição e estrutura do produto sólido formado nos ensaios em HBSS (fig.VI.24). Co-existem fases cristalinas com fase(s) amorfa(s). A identificação, com recurso à base de dados, dos produtos cristalinos presentes embora não totalmente conclusiva permitiu indicar alguns compostos possíveis. Os mais prováveis são:  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{13}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (óxido complexo de alumínio e cálcio hidratado),  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (fosfato de sódio hidratado) e  $\text{CaTi}_3\text{AlO}_{19}$  (óxido complexo de cálcio alumínio e titânio). Estas fases podem estar todas presentes simultaneamente e incorporam não só elementos do substrato e revestimento, mas também da própria solução. A(s) fase(s) amorfa(s) incorpora(m) também diversos elementos.

### VII.5. Cristalinidades e Topografia dos Revestimentos.

Diversos autores [112,158,177] têm também vindo a verificar uma dissolução preferencial da fase amorfa dos revestimentos quando estes se encontram imersos, *in-vitro*, em soluções fisiológicas simuladas. de Bruijn [115] observou o mesmo fenómeno *in-vivo*. De referir que este autor [115,158] calcula a cristalinidade de forma muito semelhante à aqui utilizada [157].

Para se analisar a evolução das cristalinidades devemos centrar a nossa atenção nos diversos difractogramas e nas Tabelas VI.7 e VI.9. A primeira ilacção a tirar é que realmente a fase amorfa se dissolveu preferencialmente, tanto sob carregamento cíclico como com imersão prolongada em condições estáticas. No primeiro caso ocorreu um incremento do valor da cristalinidade de 13% após testes cíclicos em HBSS e de 17% após testes em NaCl 0.15 M. A maior taxa de dissolução da fase amorfa no segundo caso poderá ter a ver com um mecanismo de gradiente provocado pela inexistência de Ca e P na solução isotónica [96]. No caso dos ensaios estáticos de longa duração a cristalinidade dos revestimentos ditos "cristalinos" aumentou 33% e a dos revestimentos ditos "amorfos" 80%. O

tempo de contacto com a solução e a quantidade inicial de fase amorfa são, como se vê, factores determinantes, mas a acção das cargas cíclicas acelera muito o processo de dissolução da fase amorfa.

Weng et al. [177] afirma que após os revestimentos não se detecta hidroxiapatite mas sim oxihidroxiapatite devido à perda de iões  $\text{OH}^-$  que ocorre durante o processo de deposição. Os seus resultados de FTIR mostram claramente que houve uma grande perda de iões hidroxilo durante a deposição. Por outro lado, devemos lembrar que estas fases amorfas são muito instáveis e têm tendência para se transformarem em fases cristalinas mais de equilíbrio [94].

Quando as amostras estão em contacto com um meio aquoso se os iões  $\text{OH}^-$  penetraram na oxihidroxiapatite a estrutura amorfa tenderá a recrystalizar formando-se HA [177]. Trabalhos de de Groot [179] mostraram que a simples manutenção dos revestimentos em água destilada poderia provocar o aumento da cristalinidade dos revestimentos. Este facto torna-se, por um lado interessante porque leva a concluir que nos primeiros tempos o material terá um comportamento muito bio-reactivo que assegurará a fixação das próteses e que, depois tenderá a perder reactividade permanecendo sem se dissolver o tempo necessário para cumprir a sua missão.

Todavia, Whitehead [112] demonstrou que a longo prazo a dissolução da fase amorfa poderá degradar a adesão do revestimento provocando a sua libertação. Por exemplo Sousa [165] observou mesmo descoesão total entre algumas partes do revestimento e o metal em ensaios de imersão prolongada. De facto a ligação revestimento/metal é assegurada principalmente pela fase amorfa que se localiza próximo da interface [176]. Ji [176] garante ainda que existem evidências da existência de uma ligação química formando-se um produto do tipo  $\text{CaTi}_2\text{O}_5$  na interface metal/cerâmico. Esta ligação degradar-se-á fortemente se a fase amorfa se for dissolvendo. Será ainda de prever que os revestimentos se tornem cada vez mais frágeis e que a sua adesão ao substrato baixe se efectuarmos testes mais prolongados, digamos por exemplo  $10^7$  ciclos.

As rugosidades medidas neste trabalho são sistematicamente inferiores às obtidas quer por Delécrin [180], quer por de Bruijn [158], que se situavam na ordem dos  $R_A=5 \mu\text{m}$ . Não deve todavia ser esquecido que sendo estas medições efectuadas por rugosimetria tradicional será de esperar a obtenção de valores superiores aos obtidos por rugosimetria laser.

Se se analisarem os resultados apresentados na Tabela VI.8 verifica-se que o revestimento tende a atenuar o perfil rugoso do substrato após granalhagem. Os testes ao ar diminuem o valor obtido o que indica que as partículas mais salientes se libertam com maior facilidade atenuando-se o perfil rugoso. Nos testes em soluções fisiológicas simuladas a rugosidade dos revestimentos tende, pelo contrário, a aumentar. Este resultado é mais notório após testes cíclicos em NaCl 0.15 M. Estas observações devem ser relacionadas com o que se disse anteriormente. Existindo uma dissolução preferencial de uma das fases haverá uma tendência para se obter um perfil mais rugoso. Após testes em NaCl 0.15 M houve um maior acréscimo de cristalinidade, portanto uma maior dissolução da fase amorfa, e como consequência um perfil superficial mais rugoso.

**VIII. CONCLUSÕES.**

Da realização experimental bem como da explanação bibliográfica que lhe deu suporte ressaltaram um conjunto de resultados que apontam para as seguintes conclusões:

- ✓ Aplicou-se com sucesso uma filosofia de ensaio inovadora no teste do comportamento sob acção de cargas cíclicas, em ambientes fisiológicos, de metais revestidos por plasma-spraying com hidroxiapatite.
- ✓ Desenvolveram-se equipamentos e metodologias de teste que permitiram por em prática a filosofia de teste referida.
- ✓ Não foi detectado um aumento significativo da tendência para a corrosão durante os testes de fadiga-corrosão em circuito aberto.
- ✓ Houve fissuração do revestimento, mas este facto não aumentou a susceptibilidade à corrosão do substrato metálico.
- ✓ A solução de Hank provou ser a mais agressiva de entre os meios ensaiados.
- ✓ Na gama de tensões aplicadas não foi possível detectar uma relação entre o valor da tensão no instante inicial e a evolução do potencial em circuito aberto.
- ✓ Mesmo sob acção de cargas cíclicas os potenciais em circuito aberto dos sistemas revestidos foram sempre superiores aos do substrato não revestido, embora menos nobres que em condições estáticas. Este resultado indica que o revestimento tem um certo efeito protector.
- ✓ Nos ensaios de impedância os sistemas revestidos apresentaram sistematicamente uma pseudocapacitância para as mais baixas frequências, o que indica que a adsorção de diversas espécies no eléctrodo tenderá a controlar o mecanismo de corrosão.
- ✓ Para as altas frequências o comportamento das amostras é controlado, tal como para o substrato, por transferência de carga.

- ✓ Face à constatação experimental e limitado por simplificações de cálculo, estimou-se que houve uma perda de espessura dos filmes passivos originada pelos testes de fadiga-corrosão em circuito aberto.
- ✓ Os valores de  $R_p$  (determinados em ensaios potenciodinâmicos) e de  $R_{tc}$  (determinados em ensaios de impedância) provaram de forma consistente que existiu um aumento da velocidade de corrosão após os testes sob acção de cargas cíclicas. O maior aumento ocorreu na solução de Hank.
- ✓ A integridade dos revestimentos foi fortemente afectada pelo carregamento cíclico que provocou diminuições acentuadas da sua espessura. A degradação ocorreu quer por simples acção mecânica, quer por dissolução química.
- ✓ Nos testes em circuito aberto, em solução de Hank, ocorreram libertações de iões metálicos que se combinaram com elementos do revestimento e da solução formando um produto sólido fortemente hidratado. Este produto foi analisado por difracção de raios-X. A sua deficiente cristalinidade não permitiu uma clara identificação, mas foram sugeridos compostos com os quais parece haver afinidades.
- ✓ Os revestimentos de menor espessura ( $50\text{ }\mu\text{m}$ ) apresentavam uma orientação preferencial segundo os planos (00n) provocada possivelmente por uma direcção mais favorável para o escoamento de calor durante o processo de deposição.
- ✓ A produção de revestimentos mais espessos, com deposição de um maior número de camadas sobre as primeiras partículas a arrefecer, eliminou este efeito.
- ✓ Existiu uma dissolução preferencial da fase amorfa dos revestimentos tanto em ensaios sob acção de cargas cíclicas como em ensaios de imersão prolongada. As cargas cíclicas aceleraram o processo de dissolução da fase amorfa.

## IX. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.

Gostaria de começar esta secção final por expressar algumas opiniões pessoais. Acredito pessoalmente que existem materiais e combinações de materiais alternativos que poderão vir a substituir a hidroxiapatite e os seus revestimentos num futuro próximo [181]. Eu próprio tenho estado envolvido no estudo de algumas dessas alternativas como poderão vir a ser os compósitos hidroxiapatite/biovidro [182-184] e os compósitos isoelásticos polímero/hidroxiapatite [185]. Continuo, no entanto, também a crer que os metais revestidos com hidroxiapatite por plasma-spraying são uma solução muito razoável e não perderão o seu campo de aplicação com facilidade. Penso, todavia, que se pode melhorar o comportamento electroquímico destes materiais.

É minha opinião que se deve continuar a investir em estudos do tipo que apresentamos neste trabalho. Deve-se procurar caracterizar o comportamento de sistemas revestidos quando estes se encontram sob acção simultânea de esforços cíclicos e fluídos agressivos. Apresenta-se de seguida uma lista, obviamente não exaustiva, de alguns pontos que seria interessante aprofundar futuramente:

- Realização de testes de fadiga-corrosão com provetes de menor espessura (cerca de 1 mm) de forma a avaliar melhor a degradação do substrato metálico.
- Insistir nos estudos de fadiga-corrosão em condições potenciostáticas que ficaram por explorar neste trabalho.
- Procurar acompanhar a evolução das fissuras nucleadas nos revestimentos e da sua propagação, ao longo dos testes, com um equipamento próprio. Adaptar o equipamento de forma a ser possível monitorizar também o pH da solução durante os ensaios.
- Estudar a influência do estado superficial do substrato (após granalhagem), do seu estado de tratamento térmico, e das condições de passivação, sobre o comportamento do sistema nas condições de teste que ensaiamos.
- Continuar a complementar os estudos sob acção de cargas cíclicas com recurso a diversas técnicas electroquímicas a.c e d.c e caracterização estrutural por difracção de raios-X. Será aconselhável passar a utilizar também FTIR para complementar a caracterização estrutural.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1] 4 Muster, D., "Biomaterials for Hard Tissue Repair and Reconstruction", in "Biomaterials Degradation", ed. Barbosa, M.A., Elsevier, 1991, 1-11
- [2] 5 Orgaz, F., Rincon, J., Capel, F., " Materiais Bioceramicos e Biovidros", Boletim Soc. Espanhola de Ceramica e Vidro, 1987, 26, 13-19
- [3] 6 Laing, P.G., "Clinical Experience with Prosthetic Materials: Historical Perspectives, Current Problems, and Future Directions", in "Corrosion and Degradation of Implant Materials", ASTM STP 684, Ed. Syrett, B.C., Acharya, A., ASTM STP 684, 1979, 199-211
- [4] 7 Santos, J.D., "Estudo do aço inoxidável AISI 316L Revestido com ceramicos para aplicação em Biomateriais", Provas de Aptidão Pedagógica, Universidade do Porto, 1988
- [5] 8 Heimke, G., "Ceramic for Osseo-integrated Implants", Adv. Ceram. Mat., 1987, 2(4), 764-770
- [6] Brown, S.D., "The Medical-Physiological Potential of Plasma-Sprayed Ceramic Coatings", Thin Solid Films, 1984, 119, 127-139
- [7] 9 Geesink, R. G. T., "Hydroxyl-Apatite Coated Hip Implants", Ph.D. Thesis, Univ. Leiden, 1988
- [8] Muster, D., "Biomateriaux en Chirurgie Osseuse et Dentaire", Encyclopedie Médico Chirurgicale, 1987, 22014-F10-1-32
- [9] Jozefonvicz, J., Jozefonvicz, M., "Les Biomatériaux", La Research, 1982, 134, 708-717
- [10] Bokros, J.C., "Carbon in Medical Devices", Ceram. Int., 1983, 9(1), 3-7
- [11] Ducheyne, P., Hastings, G.W., in "Metals and Ceramic Materials", C.R.C Press-Florida, 1980
- [12] Boretos, J.W., "Advances in Bioceramics", Adv. Ceram. Mat., 1987, 2(1), 15-30
- [13] 10 De Groot, K., Geesink, R., Klein, C.P.A.T, Serekian, P., "Plasma-Sprayed Coatings of Hydroxylapatite", J. Biomed. Mater. Res., 1987, 21, 1375-1381
- [14] Hastings, G.W., Dailly, D., Morrey, S., "Hydroxyapatite Coatings", in Bioceramics 1, Kyoto, 1988, 355-358
- [15] Chuanxian, D., Bingtang, H., "Plasma Spayed Oxide Coatings-New Biological Implant Materials", National Thermal Spray Conferences Proc., Orlando, 1987, 407-411
- [16] 12 Mittelmeir, H., "Selflocking Ceramic Total Hip Prosthesis", Orthopaedic Transactions, 1981, 5, 376-382
- [17] 11 Christel, P., Meunier, A., Leclercq, S., Bouquet, P., Buttazoni, B., "Development of a Carbon-carbon Hip Prosthesis", J. Biomed. Mater. Res., 1987, 21, 191-218
- [18] 13 Ducheyne, P., Doremus, H.R., "Manufacturing Processes of Ceramics", in Metal and Ceramic Biomaterials, ed. Ducheyne, P., Hasting, G.W., CRC Press, vol. I, 1984, 107-120
- [19] 14 Osborn, J. F., "The Biological Behaviour of the Hydroxyapatite Ceramic Coating on Titanium Stem of a Hip Prosthesis - the First Histological Evaluation of Human Autopsy Specimens", Biomedizinische Technik, 1987, 32, 177-188

- 
- [20] Hench, L. L., "Biomedical and Clinical Applications - Advances in Biomaterials", ed Pizzoferrato et al., 1987, Vol2, 75
  - [21] Bonfield, W., "Biomedical and Clinical Applications - Advances in Biomaterials", ed Pizzoferrato et al., 1987, Vol2, 23
  - [22] Ribeiro, C.C., Barbosa, M.A., "The influence of Metal Ions on the Dissolution Behaviour of Hydroxyapatite", in Bioceramics 4, Ed. Bonfield, W., Hastings, G. W., Tanner, K. E., Butterworth-Heinemann, London, U.K, 1991, 145-153
  - [23] Kawahara, H., "Bioceramics for Hard Tissue Replacements", Clinical Materials, 1987, 2, 181-206
  - [24] Hernandez, J.R., la Rosa, T., Llames, M.A., Giles, F.G., Aragon, A.B., "Estudio de materiales metálicos recubiertos de ceramica para aplicacion en el campo de las endoprotesis", Rev. Metalurgia, Julho-Agosto, 1976, 196-203
  - [25] Reis, R. L., F. J. Monteiro, A. Garrido, " A method to test corrosion-fatigue behaviour of ceramic coated biomaterials ", Bioceramics 5, Kyoto, Japão, Nov., 1992, ed. T. Yamamuro et al., Kobunshi Kankokai, 259-266
  - [26] Pfaff, H.G., Willmann, G., Henne, R., "Osseointegrative Coatings on Implants", Proceedings of the 10th European Society for Biomaterials Meeting, Davos, Suíça, Set., 1993, 110
  - [27] Collis, D.K., "Cemented Total Hip Replacement in Patients Who are Less than Fifty Years Old", J. Bone Joint Surgery, 1984, 66A, 353-359
  - [28] Soballe, K., Hansen, E.S., Rasmussen, H.B., Jorgensen, P.H., Bunger, C., "Tissue Ingrowth into Titanium and Hydroxyapatite-Coated Implants During Stable and Unstable Mechanical Conditions", J. Orthopaedic Research, 1992, 10, 285-299
  - [29] Brand, R.A., Pederson, D.R., Yoder, S.A., "How Defenition of Loosening Affects the Incidence of Loose Total Hip Reconstructions", Clinical Orthopaedic Related Research, 1986, 210, 185-191
  - [30] Geesink, R.G.T, de Groot, K., Klein, C.A.P.T., "Chemical Implant Fixation using Hydroxylapatite coatings", Clinical Orthopaedics, 1987, 225, 147-170
  - [31] Cavalheiro, J.R., "Hidroxiapatite modificada: um sucedâneo do tecido ósseo", Quintessência, 1990, 1, 69-75
  - [32] "Plasma Spray Technique", in Flame Spray Handbook
  - [33] Mateijka, D., Benko, B., in "Plasma Spraying of Metallic and Ceramic Materials", John Wiley & Sons, Chichester, 1989
  - [34] Van Raemdonck, W., Ducheyne, P., De Meester, P., "Calcium Phosphate Ceramics", in Metal and Ceramic Materials, Vol II, ed. Ducheyne, P., Hastings, G. W., 1984, 143-163
  - [35] Ravaglioli, A., Krajewski, A., in "Bioceramics - Materials - Properties - Applications", Chapman & Hall, London, 1992
  - [36] Kanazama, T., "General Background of Phosphate Materials", in "Inorganic Phosphate Materials", ed. Kanazama, T., Elsevier, 1989, 1-15
-

- [37] Yamashita, K., Kanazama, T., "Hydroxyapatite", in "Inorganic Phosphate Materials", Ed. Kanazama, T., Elsevier, 1989,15-50
- [38] Xingdong, Z., Jiyong, C., Jiming, Z., Jianqing, F., Chegwei, L., Anyu,C., Yuankun, C., Shaoan, W., "Porous Hydroxyapatite Granules:Their Synthesis, Application and Characterisation", Clinical Materials, 1989, 4, 319-327
- [39] Santos, J. D., Morrey S., Hastings, G. W., Monteiro, F. J., "The Production and Characterisation of a Hydroxyapatite Ceramic Material", in Bioceramics 4, Ed. Bonfield, W., Hastings, G. W., Tanner, K. E., Butterworth-Heinemann, London, U.K, 1991, 71-78
- [40] Reis, R.L., Paiva, O.C., Monteiro, F.J., "Caracterização Estrutural de Revestimentos de Hidroxiapatite", 5º Encontro Nacional da SPM, Lisboa, 1991, 319-326
- [41] Chagnon, P., Tronche, A., Fauchais, P., "Frottement des depots d'Alumine projetés par Plasma", L'Industrie Ceramique, 1986, 805, 319-325
- [42] Rey, C., "Calcium Phosphate Biomaterials and Bone Mineral. Differences in Composition, Structures and Properties", Biomaterials, 1990, 1, 13-15
- [43] Ellies, L. G., Nelson, D. F. A., Featherstone, J. D. B., "Christalhographic Structure and Surface Morphology of Sintered Carbonated Apatites", J. Biomed. Mater. Res., 1988, 22, 541-553
- [44] Reis, R.L., Paiva, O.C., "Relatório Estágio COMETT II", FEUP, Univ. Porto, 1991
- [45] de Groot, K., "Based on Calciumphosphates", in Ceramics in Surgery, ed. Vicenzini, P., Elsevier, Amsterdam, 1983, 79-90
- [46] Ryshekewitch, E., "Compression Strength of Porous Sintered Alumina and Zirconia", J. Am. Ceram. Soc. , 1953, 36, 65-72
- [47] Kingery, W. D., "Introduction to Ceramics", John Wiley and Sons, New York, 1960
- [48] Evans, F. G., in "Mechanical Properties of Bone", Charles C Thomas, Springfield, Ill, 1973
- [49] Peyton, F. A., "Materials in Restorative Dentistry", Ann. N. Y. Acad. Sci., 1968, 146, 96-98
- [50] Bowen, R. L., Rodriguez, M. S., "Tensile Strength and Modulus of Elasticity of Tooth Structure and Several Restorative Materials", J. Am. Dent. Assoc., 1962, 64, 378-386
- [51] Denissen, H. W., "Dental Root Implants of Apatite Ceramics", Ph.D. thesis, Free University of Amsterdam, Amsterdam, 1977
- [52] Peelen, J. G. J., Rejda B. V., de Groot, K., "Preparation and Properties of Sintered Hydroxylapatite", Ceramurgia, 1978, 4, 71-77
- [53] Cameron, H. U., MacNab, I., Pilliar, R. M., "Evaluation of a Biodegradable Ceramic", J. Biomed. Mater. Res., 1977, 11, 179-188
- [54] Jarcho, M., Bolen, C. H., Thomas, M. B., Bobick, J., Kay, J. P., Doremus, R. H., "Hydroxylapatite Synthesis and Characterization in Dense Polycrystalline Form", J. Mater. Sci., 1976, 11, 2027
- [55] Rao, R. W. R., Boehm, R. F., "A Study of Sintered Apatite", J. Dent. Res., 1974, 53, 1351

- [56] Akao, M., Aoki, H., Kato, K., " Mechanical Properties of Sintered Hydroxyapatite for Prosthetic Application", J. Mater. Sci., 1981, 16, 809
- [57] de With, G., Van Dijck, H. J. A., Hattu, N., Prijs, K., "Preparation, Microstructure and Mechanical Properties of Dense Polycrystalline Hydroxyapatite", J. Mater. Sci., 1961, 16, 1592
- [58] Nthan, K., "Characterization of Ceramic Powder", 35-39
- [59] Norma ASTM F138-86, "Stainless Steel Bar and Wire for Surgical Implants (Special Quality)"
- [60] Norma ASTM F-136-84-"Wrought Ti-6Al-4V ELI Alloy for Surgical Implants"
- [61] Pilliar, R.M., "Manufacturing Processes of Metals. The Processing and Properties of Metal Implants", in "Metal and Ceramic Biomaterials", Ed. Ducheyne, Hastings, CRC Press, 1988
- [62] Barbosa, M.A., "Corrosion Mechanisms of Metallic Biomaterials", in "Biomaterials Degradation", ed. M.A. Barbosa, 1991, 227-258
- [63] Smith, " $\alpha$ - $\beta$  Titanium Alloys", Mat. Science and Engineering Series
- [64] Williams, D.F., "The Biological Applications of Titanium and Titanium Alloys", Mat. Sciences and Implant Orthopaedic Surgery, Nato ASI Series, 1986, 107-116
- [65] Trainel, M., Maguer, D., Hildebrand, H.F., Iost, A., "Corrosion of Surgical Implants", Clinical Materials, 1990, 5, 309-318
- [66] Solar, R.J., "Corrosion Resistance of Titanium Surgical Implant Alloys: A Review", in "Corrosion and Degradation of Implant Materials", ASTM STP 684, Ed. Syrett, B.C., Acharya, A., ASTM STP 684, 1979, 259-273
- [67] Silva, R.A., "Estudos de Degradação e Passivação de Biomateriais Utilizados em Cirurgia", Tese de Doutorado, Univ. do Porto, 1991
- [68] Bernache-Assolant, D., "Bioceramics Processing-Properties", in "Biomaterials Degradation", Ed. Barbosa, M.A., Elsevier, 1991, 1-11
- [69] Brown, S.A., Margevicius, R.W., Merritt, K., "Fretting and Accelerated Fretting Corrosion of Titanium in vitro and in vivo", Clinical Implant Materials, Vol.9, 1990
- [70] Carrerot, H., Rieu, J., Bousquet, G., Rambert, A., "Alumina Plasma Spray Coating on Stainless Steel and Titanium Alloys for Prothesis Anchorage", in Bioceramics 2, 1989, 20-26
- [71] Fauchais, M.P., Desmaison, J., Machet, J., " Les dépôts ceramiques", em L'Industrie Ceramique, 1987, 812, 48-56
- [72] Ke-Shun-Shi, Zeng- Ying- Qian, Ming-Sie-Zhuang, "Microstructure and Properties of Sprayed Ceramic Coatings", J. Am. Ceramic Society, 1988, 71, 924-929
- [73] Dykhuizen, R.C., Smith, M.F., "Investigations into the Plasma Spray Process", Surface and Coating Technology, 1989, 37, 349-358
- [74] Bunshah, R.F. ., "Selection and Use of Wear Tests for Coatings", ASTM, STP 769, 1981, 3-15

- [75] Silva, P.L., Monteiro, F.J., "A Study of Alumina Plasma Sprayed Coatings for Total HIP Replacement - An Attempt to Improve the Coating Characteristics", 9th European Conference on Biomaterials, Chester, 1991,363-376
- [76] K.L. Mittal, "Adhesion Measurement: Recent Progress, Unsolved Problems and Prospects", Techtrends II - International Reports on Advanced Technologies, ASTM STP640, 8-17
- [77] Lugsscheider, E., Weber, T.F., Knepper, M., "Production of Biocompatible Coatings of Hydroxyapatite and Fluorapatite", In Thermal Spray Technology-New Ideas and Process, ed. Lonck, D., 1988, 337-343
- [78] Nobuya, I., Norimassa, U., Shigeki, E., "Characterization of Plasma-Sprayed Zirconia Coatings by X-Ray Diffraction and Raman Spectroscopy", Trans. JWRI, 1985, 14, 43-50
- [79] Koschlig, T., Damasschenh, F., "X-Ray Diffractions Measurements Of the Phase Distribution in Plasma-Sprayed ZrO<sub>2</sub>/CaO Layers", Silikattechnik, 1987, 38, 89-95
- [80] Koch, B., Wolke, J.G.C, de Groot, K., "X-Ray Diffraction Studies in Plasma-Sprayed Calcium Phosphate Coated Implants", J. Biomed. Mater. Res., 1990, 24, 655-667
- [81] Steinmann, P.A., Tardy, Y., Hintermann, H.E., "Adhesion Testing by the Scratch Test Method: The Influence of Intrinsic and Extrinsic Parameters on the Critical Load", Thin Solid Films, 1987, 154, 333-349
- [82] Bull, S.J., Rickerby, D.S., Matthews, A., Leyland, A., Pace, A.R., Valli, J., "The use of the Scratch Adhesion Testing for the Determination of Interfacial Adhesion: The Importance of Frictional Drag", Surface and Coating Technology, 1988, 36, 503-517
- [83] Herman, H., Bhat, H., "Plasma Spray Deposition of Mat.", Prep. and Characterization of Materials, Ed. J.R. Honig, CNR, 1981, 315-335
- [84] Hench, L.L., Clark, A.E., "Physiological Factors at Bioceramic Interfaces", in Biocompatibility of Orthopaedic Implants, Ed Williams, D.F., Vol.2, CRC Press Boca Raton, Florida, 1982
- [85] Williams, D.F., "Biomaterials and Biocompatibility: An Introduction in Fundamentals Aspects of Biocompatibility", 1981, 2, CRC Press, Boca-Raton, Florida
- [86] Zitter, H., Plenk jr., H., "The Electrochemical Behaviour of Metallic Implant Materials as an Indicator of their Biocompatibility", J. Biomed. Mater. Res., 1987, 21, 881-896
- [87] Ducheyne, P., Healy, K.E., "The Effect of Plasma-Sprayed Calcium Phosphate Ceramic Coatings on the Metal Ion Release from Porous Titanium and Cobalt-Chromium Alloys", J. Biomed. Mater. Res., 1988, 22, 1137-1163
- [88] Bundy, K.J., Luedemann, R., "Factors wich Influence the Accuracy of Corrosion Rate Determination of Implant Materials", Annals of Biomedical Engineering,1989, 117, 159-175
- [89] Black, J., in "Orthopaedic Biomaterials in Research and Practice", Academic Press, New York, 1988
- [90] Ducheyne, P., Van Raendonck, W., Henghebaert, J.C., Henghebaert, M., "Structural Analysis of Hydroxyapatite Coatings on titanium", Biomaterials, 1986, Z, 97-103

- [91] Van Raendonck, W., Ducheyne, P., de Meest, P., "Auger Electron Spectroscopic Analysis of Hydroxyapatite Coatings on titanium", J. Am. Ceramic. Soc., 1984, **7**, 381-384
- [92] Hayashi, K., Noda, I., Uenoyama, K., sigioka, Y., "Breakdown Corrosion Potential of Ceramic Coated Metal Implants", J. Biomed. Mater. Res., 1990, **24**, 1111-1113
- [93] Barbosa, M.A., "Electrochemical Impedance Studies on Calcium Phosphate-Metal Interfaces", in Bioceramics 4, Ed. Bonfield, W., Hastings, G. W., Tanner, K. E., Butterworth-Heinemann, London, U.K, 1991, 325-333
- [94] Ji, H., Marquis, P.M., "Effect of Heat Treatment on the Microstructure of Plasma-Sprayed Hydroxyapatite Coating", Biomaterials, 1993, **14**, 64-68
- [95] van Blitterswijk, C.A., Grote, J.J., Kuypers, W., Blok-van Hoek, C.J.G., Daems, W.Th., "Bioreaction at the Tissue/Hydroxylapatite Interface", Biomaterials, 1985, **6**, 243-251
- [96] Kummer, F., Jaffe, W., "Stability of a Cyclically Loaded Hydroxyapatite Coating: Effect of Substrate Material, Surface Preparation, and Testing Environment", J. Applied Biomaterials, 1992, **3**, 211-215
- [97] Eskelinen, P., Forsen, O., Spahn, H., Ylasaari, S., "Determination of Upper Boundary Pitting Resistance Potential Values for Austenitic Stainless Steel under Corrosion fatigue", Werkstoffe und Corrosion, 1992, **43**, 17-22
- [98] Ruys, A.J., Zeigler, K.A., Brandwood, A., Milthorpe, B.K., Morrey, S., Sorrell, C.C., "Reinforcement of Hydroxylapatite with Ceramic and Metal Fibers", in Bioceramics 4, Ed. Bonfield, W., Hastings, G. W., Tanner, K. E., Butterworth-Heinemann, London, U.K, 1991, 281-286
- [99] Ostojic, P., Berndt, C.C., "The Variability in Strength of Thermally Sprayed Coatings", Surface Coatings Technology, 1988, **34**, 43-50
- [100] Colin, C., Boussuge, M., Valentin, D., Desplanches, G., "Mechanical Testing of Plasma-Sprayed Coatings of Ceramics", J. Materials Science., 1988, **23**, 2121-2128
- [101] Wood, M.I., "The Mechanical Properties of Coatings and Coated Systems", Materials Science and Engineering, 1989, **A121**, 633-643
- [102] Cook, S.D., Thongreda, N., Anderson, R.C., Haddad Jr, R.J., "The Effect of Post-Sintering Heat Treatments on the Fatigue Properties of Porous Coated Ti-6Al-4V Alloy", J. Biomed. Mater. Res., 1988, **22**, 278-302
- [103] Dobbs, H.S., Robertson, J.L.M., "Tensile Strength, Fatigue Life, and Corrosion Behaviour of Ti-318 and Ti-550", in "Titanium Alloys in Surgical Implants", ASTM STP 796, ed. Luckey, H.A., Kubli Jr., F., 1983, 227-237
- [104] Iman, M.A., Fraker, A.C., Gilmore, C.M., "Corrosion Fatigue of 316L Stainless Steel, Co-Cr-Mo Alloy, and Ti-6Al-4V", in "Corrosion and Degradation of Implant Materials", ASTM STP 684, ed. Syrett, B.C., Acharya, A., 1979, 128-143

- [105] Sloter, L.E., Piehler, H.R., "Corrosion-Fatigue Performance of Stainless Steel Hip Nails - Jewett Type", in "Corrosion and Degradation of Implant Materials", ASTM STP 684, ed. Syrett, B.C., Acharya, A., 1979, 173-195
- [106] Morita, M., Sasada, T., Hayashi, H., Tsukamoto, Y., "The Corrosion Fatigue Properties of Surgical Implants in a Living Body", J. Biomed. Mater. Res., 1988, **22**, 529-540
- [107] Taira, M., Lautenschlager, P., ".In-Vitro Corrosion Fatigue of 316L Cold Worked Stainless Steel", J. Biomed. Mater. Res., 1992, **26**, 1131-1139
- [108] Fong, C., Tromans, D., "Stage I Corrosion Fatigue Crack Crystallography in Austenitic Stainless Steel (316L)", Metallurgical Transactions A, 1988, **19A**, 2765-2773
- [109] Kohn, D.H., Ducheyne, P., Awerbuch, J., "Acoustic Emission During Fatigue of Porous-Coated Ti-6Al-4V Alloy", J. Biomed. Mater. Res., 1992, **26**, 19-38
- [110] Cohrt, H., Thummler, F., "Degradation Mechanisms of Thermal Barrier Coatings in Bending Tests", Surface and Coatings Technology, 1987, **32**, 339-348
- [111] Pilliar, R.M., Filiaggi, M.J., "Mechanical Characterisation of Plasma-Sprayed Hidroxyapatite-Titanium Alloy Interface", in Bioceramics 4, Ed. Bonfield, W., Hastings, G. W., Tanner, K. E., Butterworth-Heinemann, London, U.K, 1991, 343-350.
- [112] Whitehead, R.Y., Lucas, L.C., Lacefield, W.R., "The Effect of Dissolution on Plasma-Sprayed Hydroxyapatite on Titanium", Clinical Materials, 1993, **12**, 31-39
- [113] Lin, H., Cu, H., de Groot, K., "Tensile Strength of Interface Between Hydroxylapatite and Bone", in Trans. 4th World Biomaterials Congress, Berlin, April, 1992, 193
- [114] de Bruijn, J.D., Davies, J.E., Flach, J.S., de Groot, K., van Blitterswijk, C.A., "Ultrastructure of the Mineralized Tissue/Calcium Phosphate Interface In-Vitro", in Mat. Res. Soc. Symp on Inducing Biomaterials, Ed. Cima, L., Fall 1991, Boston, vol. 252, 1992, 63-70
- [115] de Bruijn, J.D., "Calcium Phosphate Biomaterials: Bone-Bonding and Biodegradation Properties", Ph.D. Thesis, Univ. Leiden, 1993
- [116] Silva, R., Barbosa, M.A., Rondot, B., Cunha-Belo, M., "Impedance and Photoelectrochemical Measurements on Passive Films Formed Metallic Biomaterials", Br. Corros. J., 1990, **25**, 136-140
- [117] Sousa, S.R., Barbosa, M.A., "Electrochemistry of AISI 316L Stainless Steel in Calcium Phosphate and Protein Solutions", J. Mater. Sci.: Materials in Medicine, 1991, **2**, 19-26
- [118] Bundy, K.J., Dillard, J., Luedemann, R., "Use of A.C. Impedance Methods to Study the Corrosion Behaviour of Implant Alloys", Biomaterials, 1993, **14**, 529-536
- [119] Frost, N.E, Marsh, K.J., Pook, L.P, "Metal Fatigue", Oxford Engineering Science Series, Clarendon Press, Oxford, 1974
- [120] Branco, C.M., Fernandes, A.A., Castro, P.M.S.T., "Fadiga de Estruturas Soldadas", Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1986
- [121] Davim, J.P., Magalhães, A.G., "Ensaio Mecânicos e Tecnológicos", Estante Editora, Aveiro, 1992

- [122] Little, R.E, Jebe, E.H, in "Statistical Design of Fatigue Experiments", Applied Science Publishers, Essex, England, 1975
- [123] "Calcium Phosphate (Ca-P) Coating Draft Guidance for Preparation of FDA Submissions for Orthopaedic and Dental Endosseous Implants", Convatec Racine Development, Division of General and Restorative Devices, Nov., 1992
- [124] Tarr, R.R., Clarke, I.C., Gruen, T.A., Sarmiento, A., "Comparison of Loading Behaviour of Femoral Stems of Ti-6Al-4V and Cobalt-Chromium Alloys: A Finite Element Analysis", in "Titanium Alloys in Surgical Implants", ASTM STP 796, ed. Luckley, H.A., Kubli jr. F., 1983, 88-101
- [125] Stubbington, C.A., Bowen, A.W., "Improvements in the Fatigue Strength of Ti-6Al-4V Through Microstructural Control", J. Biomed. Mat. Res., 1974, 9, 941-947
- [126] Stubbington, C.A., Bowen, A.W., "The Fatigue Strength of Porous Coated Ti-6%Al-4%V Implant Alloy", J. Biomed. Mat. Res., 1984, 18, 1043-1058
- [127] Crichlow, C.J., Walter, J., Lunde, T., "High Cycle Fatigue Properties of Titanium in Aircraft Applications", in "Titanium Science and Technology", ed. Jaffee, R.I., Burte, H.M., Plenum, New York, 1973
- [128] Saritas, S., Procter, R.P.M., Grant, W.A., "Effect of Ion Implantation on Fatigue, Freting and Fretting-Corrosion of Ti-6Al-4V", Materials Science and Engineering, 1989, A115, 307-314
- [129] Bergengren, Y., Melander, A., "An Experimental and Theoretical Study of the Fatigue Properties of Hot-Dip-Galvanized High-Strength Steel", Int. J. Fatigue, 1992, 14, 154-162
- [130] Bergengren, Y., Melander, A., "Fatigue Properties of Hot-Dip-Galvanized High-Strength Sheet Steels Part I: Experimental Study of the Fatigue Mechanisms", Swedish Institute for Metals Research, Aug., 1991, 1-48
- [131] Melander, A., "Fatigue Properties of Hot-Dip-Galvanized High-Strength Sheet Steels Part 2: Finite Elementl Study of Driving Forces of Cracks in the Coating", Swedish Institute for Metals Research, Jul., 1991, 1-16
- [132] Brown, S. A., Farnsworth, L. J., Merritt, K., Crowe, T.D., "In Vitro and In Vivo Metal Ion Release", J. Biomed. Mater. Res. , 1988, 22, 321-338
- [133] Colangelo, V. J., "Corrosion Fatigue in Surgical Implants", J. Basic Eng. Trans. ASME., 19869, 12, 581-586
- [134] Aragon, P. J., Hulbert, S. F., "Corrosion of Ti-6Al-4V in Simulated Body Fluids and Bovine Plasma", J. Biomed. Mater. Res. , 1972, 6, 155-164
- [135] Wheeler, K. R., James, L. A., "Fatigue Behaviour of Type 316 Stainless Steel under Simulated Body Conditions", J. Biomed. Mater. Res. , 1971, 5, 267-281
- [136] Cahoon, J. R., Holte, R.N., "Corrosion Fatigue of Surgical Stainless Steel in Synthetic Physiological Solution", J. Biomed. Mater. Res. , 1978, 15, 137-145

- [137] Shuter, D. M., Austen, I. M., "Polarization Experiments with Constant  $\Delta K$  for the Examination of Competing Environmental Mechanisms in Corrosion Fatigue", in "Environment Assisted Fatigue", Sheffield, U.K., 1988, ed. Scott, P., Mechanical Engineering Publications, London, 173-187
- [138] Charles, E. A., Congleton, J., Parkins, R. N., "Various Electrochemical Measurements in a Simulated Corrosion Fatigue Crack", Corrosion Science, 1988, **44**, 599-605
- [139] Wei, R. P., Chiou, S., "Corrosion Fatigue Crack Growth and Electrochemical Reactions for X-70 Linepipe Steel in Carbonate-Bicarbonate Solution", Engineering Fracture Mechanics, 1992, **41**, 463-473
- [140] Zhang, X.G., Vereecken, J., "Stress Corrosion Cracking Mechanism of Ti-6Al-4V in Acidic Methanol", Corrosion, 1990, **46**, 136-141
- [141] Buchanan, R. A., Rigney jr., E. D., Williams, J. M., "Wear-Accelerated Corrosion of Ti-6Al-4V Nitrogen-Ion-Implanted Ti-6Al-4V: Mechanisms and Influence of Fixed Stress Magnitude", J.Biomed. Mater. Res., 1987, **21**, 367-377
- [142] Aoki, H., "Science and Medical Applications of Hydroxyapatite", Japanese Association of Apatite Science, Takayama Press System Center Co., Tokyo, 1991
- [143] Bearcroft, J.A., Robinson, T.J., Beals, N.B., "Effect of In Vitro Aging on the Mechanical Properties of Plasma Sprayed Hydroxylapatite Coatings on Porous and Non-Porous Titanium Substrates", Bioceramics **6**, Philadelphia, E.U.A, Nov., 1993, ed. Ducheyne, P., Christiansen, D., Butterworth-Heinemann, 413-418
- [144] Reis, R. L., Monteiro, F.J., Hastings, G.W., "Stability of Hydroxylapatite Plasma-Sprayed Coated Ti-6Al-4V under Cyclic Bending in Simulated Physiological Solutions", Journal of Materials Science: Materials in Medicine, aceite para publicação
- [145] Reis, R. L., Garrido, A., Monteiro, F.J., "Caracterização Electroquímica de Biomateriais Metálicos Revestidos sob Acção de Esforços Cíclicos", 6º Encontro Nacional da SPM, Porto, Nov., 1993, 895-902
- [146] Reis, R. L., Monteiro, F.J., "A Method to Test Corrosion-Fatigue Behaviour of Ceramic Coated Biomaterials II: Open Circuit Experiments for Assesing Corrosion-Fatigue Susceptibility", Bioceramics **6**, Philadelphia, E.U.A, Nov., 1993, ed. Ducheyne, P., Christiansen, D., Butterworth-Heinemann, 413-418
- [147] Harrison, P., Evans, P., "Fatigue Testing of Hydroxylapatite Coated Titanium Alloy", Progress Report, H. E. Associates, Leeds, U.K., Fev., 1992, 1-25
- [148] Oliveira, F. M. F., "Concepção e Desenvolvimento de uma Máquina de Ensaio de Fadiga em Flexão Alternada", Tecnometal, 1980, **12**, 3-8
- [149] ASTM E399-74, "Standard Method of Tests for Plane Strain Fracture Toughness of Metallic Materials", Annual Book of ASTM Standards, 1975, **10**, 561-580

- [150] Magalhães, A. G., Marques, A. T., Oliveira, F. M. F., Soukatchoff, P., de Castro, P. T., "Behaviour of Cementitious Matrix Composites under Displacement Controlled Cyclic Loading", 9th International Congress on Composite Materials, Madrid, Espanha, Jul., 1993
- [151] ASTM G5-82, "Standard Practice for Standard Reference Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements", Annual Book of ASTM Standards, 1982
- [152] Stern, M., Geary, A. L., "Measurement of Instantaneous Corrosion Rates by Means of Polarization Data", Corrosion, 1957, **13**, 139-152
- [153] Silverman, D. C., "Rapid Corrosion Screening in Poorly Defined Systems by Electrochemical Impedance Technique", Corrosion, 1990, **46**, 589-598
- [154] Greef, R., Peat, R., Peter, L. M., Plechter, D., Robinson, J., "Instrumental Methods in Electrochemistry", Ellis Horwood Limited, Londres, 1990
- [155] JCPDS-ICDD, X-Ray Powder Diffraction Computer Data-Base, SIEMENS, 1990.
- [156] Cockfort, J. K., "Program DRAGON version 3.1", 1987
- [157] Flach, J. S., van Blitterswijk, C., Informação Pessoal
- [158] de Bruijn, J. D., Flach, J. S., Leenders, H., van der Brink, J., van Blitterswijk, C., "Degradation and Interface Characteristics of Plasma-Sprayed hydroxyapatite Coatings with Different Crystallinities", Bioceramics **5**, Kyoto, Japão, Nov., 1992, ed. T. Yamamuro et al., Kobunshi Kankokai, 259-266
- [159] Sotera, J. J., Stux, R. L., "Standard Operations for Flame Operations", Vol.1., Intrumental Laboratory Inc., 1977
- [160] Heimke, G., "Alumina Oxide", in "Concise Encyclopedia of Medical & Dental Materials", ed.. Williams, D. F., Pergamon Press, Oxford, 1990
- [161] Chistrel, P. , Meniuer, A., Dorlot, J. M., Crolet, J. M., Witvoet, J., Sedel, L., Boutin, P., "Biomechanical Compatibility of Ceramic Implants for Orthopaedic Surgery, in "Bioceramics Material Characteristics versus In Vivo Behaviour", ed. Ducheyne, P., Annals New York Academy of Science, Vol. 523, New York, 1988
- [162] Dorre, E., "High-Tech Ceramic Materials in Hard Tissue Replacement", in "Biomaterials: Hard Tissue Repair and Replacement", ed. Muster, D., E - MRS Monographs, Vol.3, North-Holand, Amsterdam, 1992, 41-66
- [163] Pourbaix, M., in "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", NACE, Houston, Texas, E.U.A, 1974
- [164] Sousa, S. R., Barbosa, M.A, "Corrosion Resistance of Titanium CP in Saline Physiological Solutions with Calcium Phosphate and Proteins", Clinical Materials, 1993, **14**, 287-294
- [165] Sousa, S. R., Barbosa, M.A, "Electrochemical Degradation Studies on Metal/HAp Interfaces", in Biointeractions'93, Noordwijkerhout, Holanda, Ago., 1993, 82
- [166] Shalaby, H. M., Zhao, P., Cragolino, G., Macdonald, D. D., "Corrosion Fatigue Behaviour of Alloy 600 in High-Salinity Brine", Corrosion 1988, **44**, 905-915

- 
- [167] Duquette, D. J., "Chemo-Mechanical Interactions in Environmentally Induced Cracking-1990 Whitney Award Lecture", Corrosion 1990, **46**, 434-443
  - [168] Brett, C. M. A., Gomes, I. A. R., Martins, J. P. S., "Inibidores da Corrosão do Alumínio: Mecanismo de Acção", 6º Encontro Nacional da SPM, Porto, Nov., 1993, 157-165
  - [169] Silva, R. A., Barbosa, M.A, Vilar, R., Conde, O., Cunha-Belo, M., Sutherland, I., "Electrochemical Behaviour of Laser Treated AISI 316L Stainless Steel Surfaces in a Physiological Solution", Clinical Materials, 1991, **12**, 31-37
  - [170] Barbosa, M.A, "Surface Layers and the Reactivity of Metallic Implants", in "Biomaterials: Hard Tissue Repair and Replacement", ed. Muster, D., E - MRS Monographs, Vol.3, North-Holand, Amsterdam, 1992, 257-283
  - [171] Williams, R. L., Brown, S. A., Merritt, K., "Electrochemical Studies on the Influence of Proteins on the Corrosion of Implant Alloys", Biomaterials, 1988, **9**, 181-186
  - [172] Aragon, P. J., Hulbert, S. F., "Corrosion of Ti-6Al-4V in Simulated Body Fluids and Bovine Plasma", J. Biomed. Mater. Res., 1972, **6**, 155-164
  - [173] Macdonald, D.D., Kubre, M. C. H., " Electrochemical Techniques in Corrosion Science", in "Electrochemical Corrosion Testing", Ed. Mansfeld, F., Bertocci, U., ASTM STP 727, 1979, 110-149
  - [174] Epelboin, I., Keddam, M., Takenouti, H., "Use of Impedance Measurements for the Determination of Instant Rate of Metal Corrosion", J. Applied Electrochemistry, 1979, **2**, 171-184
  - [175] Alves dos Reis, M. J. C., "Análise Teórica de Método de Determinação da Velocidade de Corrosão por Medição da Resistência de Polarização", Prova Complementar de Doutoramento, Universidade do Porto, 1982
  - [176] Ji, H., Ponton, C. B., Marquis, P. M., "Microstructural Characterization of Hydroxyapatite Coating on Titanium", J. Mater. Sci.: Materials in Medicine, 1992, **3**, 283-287
  - [177] Weng, J., Liu, X., Zhang, X., Ma, Z., Ji, X., Zyman, Z., "Further Studies on the Plasma-Sprayed Amorphous Phase in Hydroxyapatite Coatings and its Deamorphization", Biomaterials, 1993, **14**, 578-582
  - [178] Kieeswetter, K., Merritt, K., Myers, R., "Effect of Cristalliniity of Plasma-Sprayed Hydroxylapatite Coatings on Microbial Induced Degradation", in Bioceramics **6**, , Ed.. Ducheyne, P., Christiansen, D., Butterworth-Heinemann, Philadelphia, E.U.A, Nov., 1993, 443-447
  - [179] de Groot, K., Klein, C. A. P. T., Wolke, J. G. C., Blicck-Hogervorst, J. M. A., "Plasma-Sprayed Coatings of Calcium Phosphate", in "Handbook of Bioactive Ceramics", , Vol.2, Ed. Yamamuro, T., Hench, L. L., Wilson, J., CRC Press, Boca Raton, E.U.A., 1990, 133-142

- [180] Delécrin, J., Szumuckler-Moncler, S., Daculsi, G., Rieu, J. Duquet, B., "Ultrastructural, Christallographic and Chemical Analysis of Different Calcium Phosphate Plasma Coatings Before Implantation", in Bioceramics 4, Ed. Bonfield, W., Hastings, G. W., Tanner, K. E., Butterworth-Heinemann, London, U.K, 1991, 311-315
- [181] Reis, R. L., Santos, J. D, "Several Material Combinations for Designing and Producing Bioactive Prosthetic Devices with Improved Properties", Junior Euromat 94, Lausanne, Suíça, Set., 1994, proposto para apresentação pela SPM
- [182] Santos, J. D, Knowles, J. C., Reis, R. L., Monteiro, F. J., Hastings, G. W., "Microstructural Characterization of Glass Reinforced Hydroxyapatite Composites, Biomaterials, 1994, 15, 5-10
- [183] Santos, J. D, Reis, R. L., Knowles, J. C., Monteiro, F. J., Hastings, G. W., "Liquid Phase Sintering of Hydroxyapatite by Phosphate Glass Additions. Microstructure and Properties of the Composites", Journal of Materials Science: Materials in Medicine, aceite para publicação
- [184] Reis, R. L., Santos, J. D, Monteiro, F. J., "Influência da Temperatura de Sinterização na Composição Física de Compósitos de Hidroxiapatite Reforçada", 6º Encontro Nacional da SPM, Porto, Nov., 1993, 885-894
- [185] Ferreira, F. G., Granja, P. L., "Produção de Compósitos Polímero/Cerâmico Bio-reactivos", Relatório de Seminário, FEUP, 1993, orientado por Reis, R. L. e Cunha, A. G.

**ÍNDICE DE FIGURAS**

Fig.II.1 - a) Projecção dos grupos PO<sub>4</sub> da hidroxiapatite segundo o plano basal (001);  
b) Projecção dos diversos iões constituintes da hidroxiapatite segundo o mesmo plano. ....10

Fig.II.2 - Fluxograma representando um processo simples de sinterização para obter uma hidroxiapatite densa.....15

Fig.II.3 - Curva de densificação/temperatura para uma hidroxiapatite.....15

Fig.II.4 - Espectro de difracção de raios X de uma hidroxiapatite de alta pureza.....18

Fig.II.5 - Espectro de espectroscopia de infravermelhos (FTIR) de uma hidroxiapatite.....18

Fig.II.6 - Análise termogravimétrica de um pó de hidroxiapatite durante o seu aquecimento até à temperatura de sinterização e no posterior arrefecimento .....22

Fig.II.7 - Microestrutura de um pó de hidroxiapatite.....24

Fig.II.8 - Aspecto de uma câmara de granalhagem mostrando o operador executar a operação sobre implantes dentários .....28

Fig.II.9 - Fotografia obtida em microscopia electrónica de varrimento mostrando o aspecto superficial de um implante dentário após granalhagem .....28

Fig.II.10 - Vista geral de um equipamento de plasma spraying .....30

Fig.II.11 - Representação esquemática da formação de um revestimento pulverizado por plasma.....30

Fig.II.12 - Tipos de ataque corrosivo possíveis de ocorrer numa prótese do cólo fémur .....37

Fig.III.1 - Curvas S-N para materiais com limite de fadiga definido (Ex: Fe, Ti e respectivas ligas) e materiais com limite de fadiga convencional (Al, Cu, Mg) .....42

Fig.III.2- Curvas tensão vs. log (nº ciclos) obtidas para amostras de Ti-6Al-4V para: a)provetes não revestidos e b) provetes com um revestimento metálico poroso de Ti-6Al-4V, em diversos estados microestruturais.....45

Fig.III.3 - Potencial em circuito aberto em função do tempo durante ensaios de fadiga-corrosão sobre amostras de Ti-6Al-4V. a) amostra de controlo; b) deformação de corte  $\gamma = \pm 0.010$ ; c) deformação de corte  $\gamma = \pm 0.018$  para Ti-6Al-4V no estado recozido (c1) e temperado (c2). De notar o deslocamento do potencial na direcção menos nobre com o aumento da deformação introduzida. ....48

Fig.III.4 - Curvas tensão máxima vs. nº de ciclos (S-N) para aço inoxidável 316L testado em três condições ambientais distintas.....49

Fig.III.5 - Representação esquemática da montagem experimental utilizada por Morita nos seus testes de fadiga-corrosão in-vivo.....50

Fig. IV.1 - Vista lateral e de frente da máquina de ensaios de fadiga.....55

Fig. IV.2 - Sistema de carregamento utilizado, indicando-se as distâncias usuais entre os diversos pontos.....56

Fig.IV.3 - Aspecto do sistema de carregamento utilizado nos ensaios de fadiga-corrosão.....57

Fig.IV.4 - Montagem experimental para realização de experiências de fadiga-corrosão .....58

Fig.IV.5- Célula electroquímica, consumível, utilizada nos ensaios.....59

Fig.IV.6 - Representação esquemática do sistema de aquisição de dados implementado.....61

Fig.IV.7 - Representação esquemática de um sinal a adquirir, originário dos transdutores de força .....63

Fig.IV.8 - Vista geral do equipamento de teste utilizado.....64

Fig.V.1 - Representação de Nyquist típica para uma amostra com um comportamento de Randles II, mostrando-se o significado gráfico dos valores  $R_{TC}$  e  $R_{\Omega}$ .....72

Fig.V.2 - Circuito equivalente de Randles II, para uma dada reacção de electródo com uma capacitância correspondente à dupla camada ( $C_i$ ) e uma resistência da solução não compensada ( $R_{\Omega}$ ). A resistência à reacção pode ser decomposta numa resistência à transferência de carga ( $R_{TC}$ ) e numa impedância de Warburg ( $Z_W$ ).....72

Fig.V.3 - Representação de Bode típica para uma amostra com um comportamento de Randles, mostrando-se o significado gráfico de  $C_i$ .....72

Fig.V.4 - Representação esquemática do significado da variável  $R_A$ .....78

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Fig.V.5 - Representação esquemática do significado da variável $R_z$ .....                                                                                                                                                                                                                                                 | 78 |
| Fig.VI.1 - Evolução das tensões máxima e mínima em cada um dos transdutores ao longo de um ensaio típico. ....                                                                                                                                                                                                             | 81 |
| Fig.VI.2 - Experiência de fadiga ao ar. A amplitude de tensão ( $\sigma_r$ ) é representada como função do número de ciclos para dois níveis de tensão inicialmente impostos.....                                                                                                                                          | 81 |
| Fig.VI. 3 - Potencial em circuito aberto de uma amostra de controlo seguido durante 27,7 horas (equivalente a 1 milhão de ciclos). Ensaio em HBSS sem a aplicação de qualquer carga.....                                                                                                                                   | 82 |
| Fig.VI. 4 - Potencial em circuito aberto de uma amostra de controlo seguido durante 27,7 horas (equivalente a 1 milhão de ciclos). Ensaio conduzido em NaCl 0.15M sem a aplicação de qualquer carga.....                                                                                                                   | 82 |
| Fig.VI.5 - Curva correspondente a um ensaio de fadiga-corrosão em circuito aberto em HBSS. A amplitude de tensões ( $\sigma_{m\acute{a}x} - \sigma_{m\acute{i}n}$ ) é representada, conjuntamente com o potencial de corrosão, em função do número de ciclos, para dois níveis de tensão impostos no instante inicial..... | 83 |
| Fig.VI.6 - Experiência de fadiga-corrosão em circuito aberto realizada numa solução 0.15M em NaCl. Pode-se verificar com facilidade que não houve estabilização do potencial durante o período de teste. a) $\sigma_0 = 80$ MPa, b) $\sigma_0 = 40$ MPa, c) $E_{corr}$ . ....                                              | 84 |
| Fig.VI.7 - Experiência de fadiga-corrosão em circuito aberto para amostras com 200 $\mu m$ de espessura de revestimento. Apenas se ensaiou um nível de tensão, 80 MPa. O meio de teste foi a solução de Hank. ....                                                                                                         | 85 |
| Fig.VI.8 - Um exemplo dos resultados obtidos nos testes de fadiga-corrosão em condições potencioestáticas. Aplicou-se um potencial de -100 mV e utilizou-se como meio de teste HBSS.....                                                                                                                                   | 86 |
| Fig.VI.9 - Curvas de polarização anódica e catódica para o substrato de Ti-6Al-4V não revestido.....                                                                                                                                                                                                                       | 87 |
| Fig.VI.10 - Curvas de polarização anódica e catódica para uma amostra de controlo revestida com 50 $\mu m$ de Hidroxiapatite.....                                                                                                                                                                                          | 88 |
| Fig.VI.11 - Curvas potenciodinâmicas para as diversas amostras antes a após testes sob acção de cargas cíclicas.....                                                                                                                                                                                                       | 88 |

|                                                                                                                                                                                                                                  |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Fig.VI.12 - Ensaio potenciostático sobre uma amostra de Ti-6Al-4V. Aplicou-se um potencial d.c de -100 mV.....                                                                                                                   | 90  |
| Fig.VI.13 - Ensaio potenciostático sobre uma amostra de controlo. Aplicou-se um potencial d.c de -100 mV.....                                                                                                                    | 90  |
| Fig.VI.14 - Representação de Nyquist para uma amostra de controlo (50 $\mu$ m de espessura do revestimento de HA). Aplicou-se um potencial d.c de -500 mV. ....                                                                  | 92  |
| Fig.VI.15 - Representação de Nyquist para uma amostra que foi anteriormente testada sob acção de cargas cíclicas em HBSS. Da mesma forma que na experiência anterior aplicou-se um potencial d.c de -500 mV .....                | 92  |
| Fig.VI.16 - Representações de Bode para diversas amostras antes e após testes sob acção de cargas cíclicas. O potencial contínuo aplicado foi em todos os casos -100 mV.....                                                     | 93  |
| Fig.VI.17 - Relação entre o potencial aplicado e o coeficiente angular da representação de Bode para as diversas situações referidas na Tabela VI.3. Nas amostras revestidas detectou-se um comportamento pseudo-capacitivo..... | 94  |
| Fig.VI.18 - Difractograma previsto para a hidroxiapatite pela ficha 9-0432 da JCPDS-ICD .....                                                                                                                                    | 100 |
| Fig.VI.19 - Espectro de difracção de raios-X de um dos pós usados na produção dos revestimentos. ....                                                                                                                            | 101 |
| Fig.VI.20 - Difractograma de um dos revestimentos de controlo. É notório o aumento da intensidade dos picos correspondentes aos planos (002) e (004).....                                                                        | 102 |
| Fig.VI.21 - Comparação dos espectros de difracção de raios-X obtidos sobre dois pós (A) e (B) utilizados como matéria prima na produção de revestimentos e um revestimento de controlo (C).....                                  | 103 |
| Fig.VI.22 - Comparação entre os difractogramas correspondentes a revestimentos com uma espessura de 50 $\mu$ m (janela superior) e de 200 $\mu$ m (janela inferior) .....                                                        | 104 |
| Fig.VI.23 - Difractograma de uma amostras: de controlo (A), testadas em NaCl 0.15 M (B), testadas em HBSS (C), e testadas a seco (D). ....                                                                                       | 105 |
| Fig.VI.24 - Análise, com incidência rasante, do produto sólido formado durante os ensaios em HBSS. Foram detectadas fases cristalinas.....                                                                                       | 106 |

|                                                                                                                                                                                                                      |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Fig.VI.25 - Revestimento de hidroxiapatite (>99% de HA no difractograma respectivo) sobre liga Ti-6Al-4V antes de qualquer teste. No canto superior esquerdo pode ser observada uma zona mais ampliada (1500 X)..... | 107 |
| Fig.VI.26 - Aspecto da superfície do Ti-6Al-4V após a operação de granalhagem. Imagem de electrões secundários.....                                                                                                  | 109 |
| Fig.VI.27 - Aspecto da superfície do Ti-6Al-4V após a operação de granalhagem. Imagem de electrões retrodifundidos.....                                                                                              | 109 |
| Fig.VI.28 - Secção transversal de uma amostra revestida com cerca de 50 µm de hidroxiapatite.....                                                                                                                    | 110 |
| Fig.VI.29 - Ampliação da zona do revestimento da secção transversal da fig.VI.28. São visíveis diversas fissuras no interior do revestimento.....                                                                    | 110 |
| Fig.VI.30 - Vista de topo de uma amostra de controlo. O revestimento nos bordos é extremamente irregular .....                                                                                                       | 111 |
| Fig.VI.31 - Vista de cima da amostra anterior. Nota-se uma estrutura diferente da apresentada como típica na fig.VI.25.....                                                                                          | 111 |
| Fig.VI.32 - Vista de topo de uma amostra testada sob acção de cargas cíclicas em HBSS. é visível uma degradação acentuada do revestimento.....                                                                       | 112 |
| Fig.VI.33 - Vista de cima da amostra da fig. anterior. Mais uma vez se observa uma estrutura atípica para um revestimento de HA, nitidamente degradada.....                                                          | 112 |
| Fig.VI.34 - Aspecto ampliado de uma zona bastante degradada após testes de fadiga-corrosão em HBSS. Parece ter havido um incremento na cristalinidade do revestimento.....                                           | 113 |
| Fig.VI.35 - Vista lateral de um revestimento testado ciclicamente em NaCl 0.15 M. Notam-se inúmeros arrancamentos e zonas dissolvidas.....                                                                           | 113 |
| Fig.VI.36 - Vista de cima da amostra da fig.VI.35. Volta-se a observar uma estrutura parecida com as amostras de controlo e as testadas em HBSS .....                                                                | 114 |
| Fig.VI.37 - Aspecto ampliado de uma zona fortemente degradada de um provete testado em NaCl 0.15 M. Mais uma vez é detectável um aspecto mais cristalino, menos vitrificado, que nas amostras de controlo. ....      | 114 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Fig.VI.38 - Vista lateral de um revestimento testado ao ar durante $10^7$ ciclos. Observou-se, também neste caso uma forte degradação das amostras.....                                                                                                                                                                                                            | 115 |
| Fig.VI.39 - Mesma amostra que na fig.VI.38. Nota-se um marcado desgaste e degradação do revestimento.....                                                                                                                                                                                                                                                          | 115 |
| Fig.VI.40 - Aspecto geral do hidrogel contendo elementos metálicos formado durante os ensaios cíclicos em HBSS.....                                                                                                                                                                                                                                                | 116 |
| Fig.VI.41 - Maior ampliação do hidrogel da fig. anterior.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 116 |
| Fig.VI.42 - Espectro EDS para o substrato de Ti-6Al-4V. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 117 |
| Fig.VI.43 - Espectro EDS correspondente a um revestimento de controlo. Relação Ca/P=1.70 .....                                                                                                                                                                                                                                                                     | 117 |
| Fig.VI.44 - Espectro EDS correspondente a um revestimento testado sob acção de cargas cíclicas em HBSS. Relação Ca/P=1.67 .....                                                                                                                                                                                                                                    | 117 |
| Fig.VI.45 - Espectro EDS correspondente a um revestimento testado sob acção de cargas cíclicas em NaCl 0.15 M. Relação Ca/P=1.70 .....                                                                                                                                                                                                                             | 118 |
| Fig.VI.46 - Espectro EDS correspondente ao hidrogel formado durante os ensaios cíclicos em HBSS. Detectaram-se diversos elementos com origem no metal, no revestimento, e na solução.....                                                                                                                                                                          | 118 |
| Fig.VI.47 - Perfis de rugosidade, determinados por rugosimetria laser, para: A) Ti-6Al-4V "como recebido"; B) substrato após granalhagem; C) amostra de controlo com revestimento de 50 $\mu$ m de HA; e as seguintes amostras testadas sob acção de cargas cíclicas: D) amostra testada ao ar; E) amostra testada em HBSS; F) amostra testada em NaCl 0.15 M..... | 119 |
| Fig.VI.48 - Morfologia de um revestimento comercial "amorfo". Pode ser observada uma grande vitrificação da estrutura do revestimento.....                                                                                                                                                                                                                         | 121 |
| Fig.VI.49 - Difractograma de um revestimento comercial "cristalino". Existe uma correspondência quase perfeita com o que era previsível teóricamente. ....                                                                                                                                                                                                         | 122 |
| Fig.VI.50 - Espectros de difracção de raios-X de revestimentos "amorfos" [antes (A) e após (B) testes de envelhecimento] e "cristalinos" [antes (C) e após (D) testes de envelhecimento]. ....                                                                                                                                                                     | 123 |

**Fig.VII.1 - Circuito equivalente que representa a corrosão de um electródo de Ti-6Al-4V .....128**

**Fig.VII.2 - Circuito equivalente correspondente ao processo de corrosão de uma amostra de controlo revestida. Após os testes de fadiga-corrosão o comportamento dos electródos continua a poder ser representado por um circuito deste tipo.....128**

**ÍNDICE DE TABELAS**

Tabela II.1 - Características estruturais de diversas apatites de forma genérica  
[M<sub>10</sub> (PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> (OH)<sub>2</sub>].....11

Tabela II.2 - Esforço de investigação desenvolvido no campo dos fosfatos de cálcio no  
período compreendido entre 1974-1987, medido pelas publicações citadas no  
Ceramics Abstracts .....12

Tabela II.3 - Teores máximos de impurezas permitidos numa hidroxiapatite para aplicações  
clínicas.....19

Tabela II.4 - Resistência à compressão de grânulos porosos de hidroxiapatite, comparação  
com os valores típicos determinados para grânulos densos .....20

Tabela II.5 - Comparação entre as resistências à compressão e à tracção de tecidos duros e  
fosfatos de cálcio .....21

Tabela II.6 - Libertação de sódio e valor do pH, para duas hidroxiapatites, medidos ao fim de  
12 meses de imersão .....23

Tabela II.7 - Composição química do aço inoxidável AISI 316L segundo a norma ASTM  
F138-86 e da liga Ti-6Al-4V segundo a norma ASTM F136-84 .....25

Tabela II.8 - Algumas propriedades do aço inoxidável 316L e da liga Ti-6Al-4V .....27

Tabela II.9 - Parâmetros de deposição que permitem obter um revestimento de  
hidroxiapatite sobre um substrato metálico ( Ti-6Al-4V, ou aço inoxidável  
316L, com uma rugosidade média inicial de 4 µm (RA) ) com 50 µm de  
espessura, 60% de cristalinidade e uma adesão de 60 MPa.....32

Tabela II.10 - Valores de adesão em tracção e corte puros para revestimentos de  
hidroxiapatite (50 ± 20 µm) sobre Ti-6Al-4V .....34

Tabela III.1 - Resultados de testes de fadiga para diversos estados microestruturais de uma  
liga Ti-6Al-4V. De notar a grande degradação de propriedades provocada pelos  
revestimentos porosos .....44

Tabela III.2 - Resultados de testes de fadiga para provetes de flexão rotativa (f=47 Hz) de  
Ti-6Al-4V em diversos estados de tratamento, incluindo implantação iónica com  
boro e azoto .....45

Tabela III.3 - Resultados de testes de fadiga para 2 ligas de Ti revestidas e não revestidas .....46

Tabela III.4 - Resultados de ensaios de fadiga-corrosão para diversas ligas metálicas frequentemente usadas em implantologia para dois níveis de amplitude de tensão .....47

Tabela III.5 - Espessuras dos revestimentos após testes sob acção de cargas cíclicas e estáticas em: ar, solução 0.9% em NaCl, solução de Ringer e solução de Hank. Referem-se apenas valores para a liga Ti-6Al-4V .....52

Tabela IV.1 - Características do equipamento de fadiga e condições típicas de teste.....57

Tabela IV.2 - Principais características do sistema de aquisição de dados.....60

Tabela IV.3 - Principais características das unidades de amplificação dos sinais dos transdutores de força.....61

Tabela V.1 - Composição química dos provetes de Ti-6Al-4V .....65

Tabela V.2 - Composição da solução de Hank utilizada .....67

Tabela VI.1 - Resumo dos resultados obtidos nas experiências em circuito aberto em HBSS e NaCl 0.15M. Para comparação apresentam-se os valores determinados a seco (ar) e em circuito aberto em condições estáticas. A influência da espessura dos revestimentos pode também ser analisada .....85

Tabela VI.2 - Resultados dos ensaios potenciodinâmicos. Apresentam-se os valores dos coeficientes de Tafel anódico ( $\beta_a$ ) e catódico ( $\beta_c$ ) e resistência de polarização ( $R_p$ ) calculados e a respectiva densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ). .....89

Tabela VI.3 - Resultados obtidos nas experiências de espectroscopia de impedância electroquímica de Bode-Nyquist para amostras testadas em HBSS, em NaCl 0.15M, amostras de controlo (tal qual recebidas, não sujeitas a qualquer teste) e substrato de Ti-6Al-4V. ....93

Tabela VI.4 - Espessuras do revestimentos, pH das soluções, e relação Ca/P, antes e depois dos ensaios de fadiga-corrosão, em HBSS e NaCl (0.15M), para dois níveis distintos de tensão impostos (inicialmente). Dissolução do revestimento foi avaliada pelos níveis de dissolução de cálcio determinados por A.A.S.....95

Tabela VI.5 - Concentrações de Ti, Al, V (no meio de teste) detectadas por espectroscopia de absorção atômica, antes e depois dos ensaios cíclicos (a dois níveis de tensões inicialmente aplicados), para as duas soluções fisiológicas utilizadas (HBSS e NaCl 0.15M).....96

Tabela VI.6 - Concentração dos diversos elementos presentes no produto sólido (hidrogel) formado durante os ensaios de fadiga-corrosão em circuito aberto realizados em HBSS .....97

Tabela VI.7 - Valores das variáveis usadas para estimar a cristalinidade dos diversos revestimentos e valor calculado para cada caso .....99

Tabela VI.8 - Rugosidade média ( $R_A$ ) e profundidade média do perfil rugoso ( $R_z$ ) para amostras de Ti-6Al-4V "como recebido", granalhado, revestido com 50  $\mu$ m de hidroxiapatite e amostras revestidas testadas sob acção de cargas cíclicas, para  $\sigma_0$ = 80 MPa, ao ar em solução de Hank e numa solução 0.15 M em NaCl.....120

Tabela VI.9 - Cristalinidades calculadas e parâmetros usados para estimar o seu valor para os revestimentos "cristalinos" e "amorfo", antes e depois dos ensaios de envelhecimento .....121

Tabela VII.1 - Estimativa da espessura dos filmes passivos sobre amostras de controlo e testadas em HBSS e 0.15 M NaCl. Apresentam-se também valores para a liga Ti-6Al-4V .....130

Tabela VII.2 - Comparação entre os valores calculados para a velocidade de corrosão com base em  $R_p$  (experiências potenciodinâmicas) e  $R_{TC}$  (experiências de impedância) para amostras de controlo e testadas em HBSS e 0.15 M NaCl. Apresentam-se também valores para o substrato de Ti-6Al-4V.....131

Tabela VII.3 - Comportamento esperado da hidroxiapatite na difracção de raios-X. Apresentam-se só os picos mais relevantes situados entre 25° e 60°.....135

## **APÊNDICE 1 - Publicações mais relevantes**

# A Method to Test Corrosion-Fatigue Behaviour of Ceramic Coated Biomaterials

R. L. Reis, F. J. Monteiro and A. Garrido

INEB-National Institute of Biomedical Engineering University of Porto, Rua dos Bragas, 4099 Porto Codex,

## ABSTRACT

A new corrosion-fatigue testing rig, suitable to test ceramic coated biomaterials, is described. A constant deflection is imposed to the coated samples, which are stressed through a repeating pure four-point bending system, moving at 10 Hz frequency, typically during  $10^6$  cycles. The fatigue-strength measurements are obtained using a double strain gauge system on which the samples coated sides are being supported, while in contact with a simulated physiological solution, kept inside a specially designed electrochemical cell. This allows for simultaneous recording, and real time displaying of stress signals and corrosion potentials and currents.

## INTRODUCTION

Plasma-sprayed hydroxylapatite (HAp) coatings are widely used for orthopaedic and dental implants due to their reactivity and affinity with human bone tissue. Unfortunately, the biomechanical properties of sintered HAp are poor and its fatigue resistance is very low<sup>(1)</sup>. Normal physiological cyclic tensile loading is sufficient to cause fatigue fracture of dense HAp<sup>(1)</sup>. Thermally sprayed ceramic coatings applied to tough metallic substrates have been proposed to circumvent the problems encountered in using either metals or ceramic on their own as implant materials<sup>(2)</sup>.

Hydroxylapatite coatings are porous, to permit bone ingrowth and attachment<sup>(2-3)</sup>, and may easily crack under load<sup>(4)</sup>. These fractures may change metal substrate corrosion behaviour and dangerous depassivation may be induced. Anodic polarization methods may be used to determine breakdown corrosion potentials of ceramic coated metal implants<sup>(5)</sup>. The influence of variables such as coating parameters and coating thickness must therefore be studied. Also coating structure and phase composition must be taken into account. Crystallinity and possible HAp decomposition to form tricalcium phosphate must be referred to coating parameters<sup>(6)</sup>.

It is therefore important both to test plasma-sprayed coatings performances under cyclic loads and to assess the possibility of occurrence of corrosion-fatigue phenomenae within metal substrate, and to link the data obtained to coating characterization results. Coatings defect nature depends upon these factors<sup>(7)</sup> and the variability in strength of thermally sprayed coatings in different conditions is considerable<sup>(8)</sup>.

Application of electrochemical techniques in the field of biomaterials to screen metallic materials for corrosion resistance is quite common<sup>(9)</sup>. The study of coated samples and corrosion resistance modifications caused by coating processes and techniques is however not so usual. If one wants to investigate simultaneously mechanical and electrochemical behaviours of ceramic coated samples the problem starts to be rather complex. It is expected that HAp will act as a barrier to elemental transfers from underlying substrates, but the release of metal ions may influence the coatings dissolution behaviour<sup>(10)</sup>. Also the mechanical loads stressing the coating layer will tend to destroy it, producing cracking and possibly increasing the rate of ion release.

Although mechanical testing of plasma-sprayed coatings and coated systems are well documented in the literature<sup>(11-12)</sup>, it seems to be a gap of information on mechanical-electrochemical testing of such systems. Fatigue studies usually deal with metal implants<sup>(13)</sup>. Bending tests are used mostly to evaluate coatings strain tolerance<sup>(14)</sup> and susceptibility to cracking<sup>(15)</sup>.

In this paper a new approach is reported. Fatigue testing is performed using loads that do not intend to induce fracture of the metal substrate, but instead to cause fatigue stressing of the ceramic coating. This allows for the monitoring of coating crack effects on the electrochemical behaviour of the coated system and ion release from metal substrate.

## TESTING METHOD

The main objective of this work is to design and build an equipment suitable to perform corrosion-fatigue experiments on ceramic coated biomaterials. This must be done in a continuous way. Mechanical signals (stresses) and corrosion signals (potentials and currents) should be acquired simultaneously. Also the amounts of aggressive ions released to the testing solution must be controlled and related to corrosion kinetics. Correlations with dry fatigue bending tests and static corrosion experiments are desirable.

### Testing Rig

A new fatigue testing rig was built (see fig.1) and is now operational. It is based on a repeated four-point bending system, which simulates the cycling stresses that, for instance, an orthopaedic implant has to withstand under service conditions. The advantage of this test is the occurrence of a region of constant moment between the inner rollers. The special design of the equipment ensures that the specimen will be loaded under pure bending.

In spite of applying a constant load, as usual, a constant deflection is imposed and stresses determined in each cycle. Results obtained are not common S-N curves. Applied forces are controlled by means of changing imposed deflection or selection of distances between points (arms of applied momentae). Fatigue strength measurements are produced using a double strain-gauge system on which the coated face of the samples are supported. These strain-gauges have been calibrated to 500N each. Fig.2 schematically shows the four-point bending loading system. Typical testing conditions are represented in Table I.

### Electrochemical Measurements Set-Up

Testing methods were selected based fundamentally on an electrochemical point of view aiming the monitoring at only one electrochemical variable

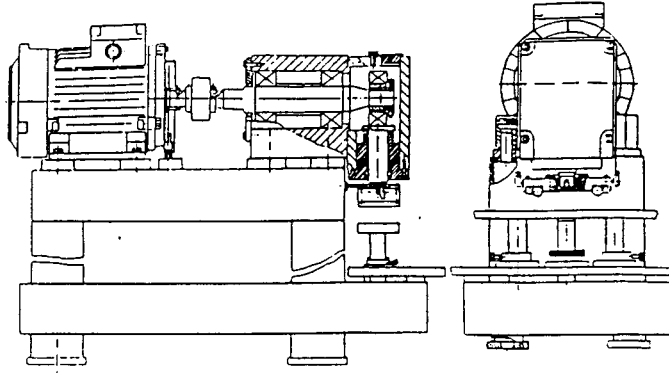
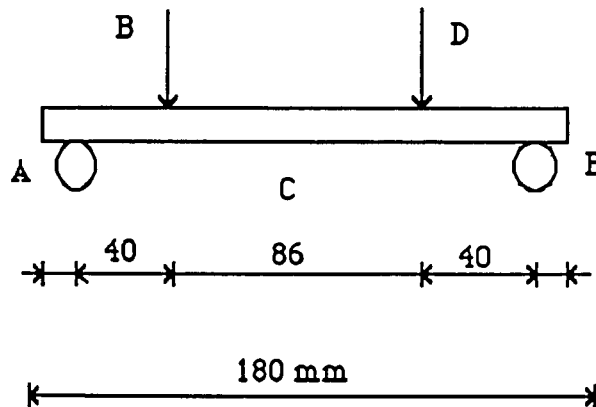


Fig.1- Fatigue testing rig detailed drawing.



A, E - Sample edges  
B, D - Loading points  
C - Sample center

Fig.2 - Four point bending loading system showing distances between points.

during each testing procedure to allow for results correlation. A special electrochemical cell was built as a means to performing both open-circuit and potentiostatic corrosion-fatigue experiments. This is done continuously during fatigue testing, enabling the synergy of mechanical and electrochemical degradation phenomena, under real fatigue-corrosion conditions. A simulated physiological solution is used and in some tests proteins will be added to it. The working temperature is  $37^{\circ}\text{C}$  (accuracy= $0,5^{\circ}\text{C}$ ).

#### Data Acquisition System

A data acquisition system was developed specifically to be used together with the corrosion fatigue equipment, converting the information returned from strain gauges and electrochemical cell into ready to use data. The hardware components are mainly commercially available ones. However the software was home developed<sup>(16)</sup> because the requirements are somewhat specific and not easily available in commercial programmes.

**TABLE I - Fatigue testing rig characteristics and typically testing conditions**

|                                 |                                                                                         |
|---------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>LOADING</b>                  | Repeated four point bending                                                             |
| <b>DEFLECTION</b>               | Constant, max deflection is imposed at point C (0,80 mm)<br>At points B and D = 0,09 mm |
| <b>DEFLECTION ADJUSTMENT</b>    | May be adjusted between 0 and 4 mm.                                                     |
| <b>LOADING FREQUENCY</b>        | 10 Hz                                                                                   |
| <b>CYCLES' COUNTING</b>         | Directly counted ; programmable                                                         |
| <b>DISTANCES BETWEEN POINTS</b> | (B-D), Constant = 86 mm<br>(A - B) and (D - E) changeable ( fig.1 )                     |
| <b>STRESS APPLIED</b>           | 1000 $\mu$ strains<br>(equivalent to 195 MPa)                                           |
| <b>NUMBER OF CYCLES</b>         | $10^6$<br>(27,4 hours/test)                                                             |
| <b>SAMPLES</b>                  | Prismatic with different depths, the position of the supporting table is changeable     |

**TABLE II - Main characteristics of the data acquisition system**

|                                |                                                                                                                     |
|--------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>RESOLUTION</b>              | 12 bits                                                                                                             |
| <b>INPUT VOLTAGE RANGE</b>     | +/- 5V                                                                                                              |
| <b>MAXIMUM GAIN</b>            | 100000                                                                                                              |
| <b>NUMBER OF INPUT SIGNALS</b> | 4                                                                                                                   |
| <b>ACCURACY</b>                | +/- 0,03%                                                                                                           |
| <b>DATA ACQ. MAX FREQUENCY</b> | 20000 Hz                                                                                                            |
| <b>OTHER CHARACTERISTICS</b>   | Real time monitoring<br>Graphics printout capability<br>Data processing capability<br>Media data storing capability |

The main characteristics of this data acquisition system are listed at Table II. Main system components are:

- Microcomputer and printer
- Data acquisition board
- Transducer amplifier units
- Specific computer programme

The microcomputer is a PC compatible, using MS-DOS operating system. For time processing needs a unit with a 80386 microprocessor was choose. The screen should have high enough resolution and be able to display color graphics. The printer is a standard graphics type device.

TABLE III - Main characteristics of the transducer amplifier units.

|                             |                          |
|-----------------------------|--------------------------|
| EXCITATION SIGNAL           | 5V rms; 5 KHz sinusoidal |
| MAXIMUM AMPLIFIER GAIN      | 200                      |
| LINEARITY                   | +/- 0,1% of full scale   |
| N°TRANSDUCERS<br>CONECTABLE | 1                        |

Data acquisition board is suitable for microcomputer internal slot mounting and allows for a gain which may vary from 1 to 500.

The transducer amplifier units (2 units used) provide excitation for the resistive strain-gauges. They also obtain the transducer response, process and amplify it; generating output signals that can be acquired by the data acquisition board. Table III lists the units main characteristics.

The data acquisition software has been developed in C programming language and is prepared to receive and process 4 input signals, 2 amplified stress signals (strain-gauges) and 2 electrochemical signals (corrosion potential and current). For each strain-gauge signal maximum and minimum stresses are calculated for every cycle (100 ms periode) and displayed. The screen is divided into two windows allowing real time curves visualization; the upper side window presents the 4 curves corresponding to maximum and minimum values for each transducer; the lower side window presents potential and current curves. The data files generated by this programme can easily be read by data processing commercial programmes such as spreadsheets or graphics generation programmes.

Programme main features are:

- Options available from a general menu
- Option to create a file that contains all the parameters needed to define completely a measurement procedure (examples: screen coordinates, strain-gauges characteristic parameters, testing time, acquisition interval, display time base)
- Option to start the data acquisition procedure (real time curve visualization and values display)
- Option to generate graphics on screen. It is possible to read a file corresponding to a previous experiment and generate a graphic. Also zooming parts of the acquired curves and graphics printouts are performed.
- Option to list results on screen or printer.
- Option to run any operating system command without having to leave the programme.

The developed software has also functions to control all acquisition steps (signal magnifications, number of points acquired in each cycle used to calculate maximum and minimum stresses, etc), conditioning modules operation and real time displaying functions. Signals can be analysed through a digital oscilloscope. Wave form of a typical stress signal is presented in fig.3. Fig.4 schematically shows the complete system. In Fig.5 a general view of the equipment required to perform these kind of fatigue corrosion experiments may be seen.

### Experimental

Ti-6Al-4V ELI Grade and AISI 316L Stainless steel samples are being tested Plasma-sprayed coated samples with different thicknesses of 50, 200 and 300  $\mu\text{m}$

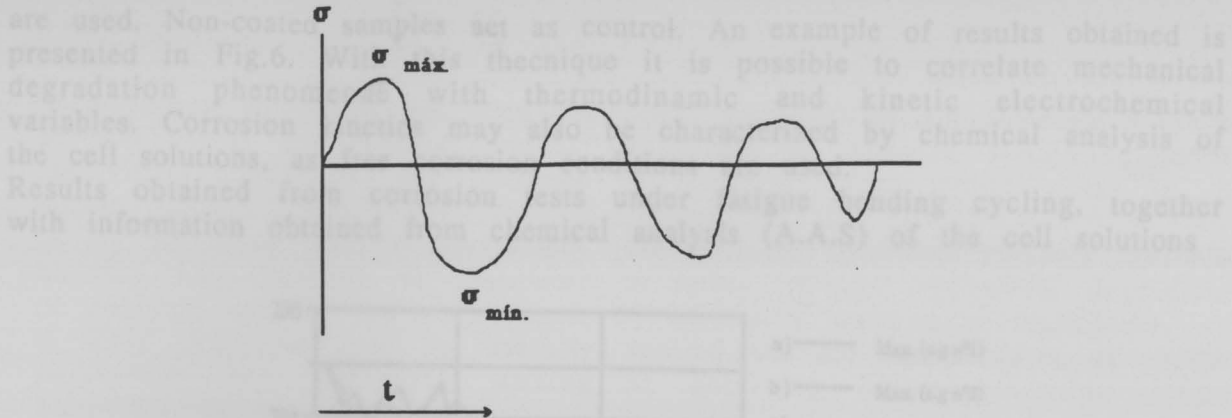


Fig.3 - Wave form of a typical stress signal

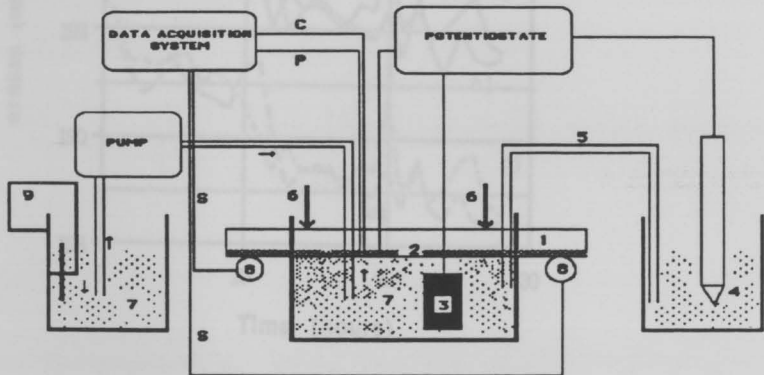


Fig.4 - Experimental set-up for corrosion fatigue real time experimentation:

- 1- Metal substrate; 2- HAp coating; 1+2- Working electrode
- 3- Counter electrode; 4- Reference electrode cell; 5- Salt bridge;
- 6- Loading points; 7- Simulated physiological solution;
- 8- Strain gauges; C- Corrosion current signal;
- P- Corrosion potential signal; S- Stress signals

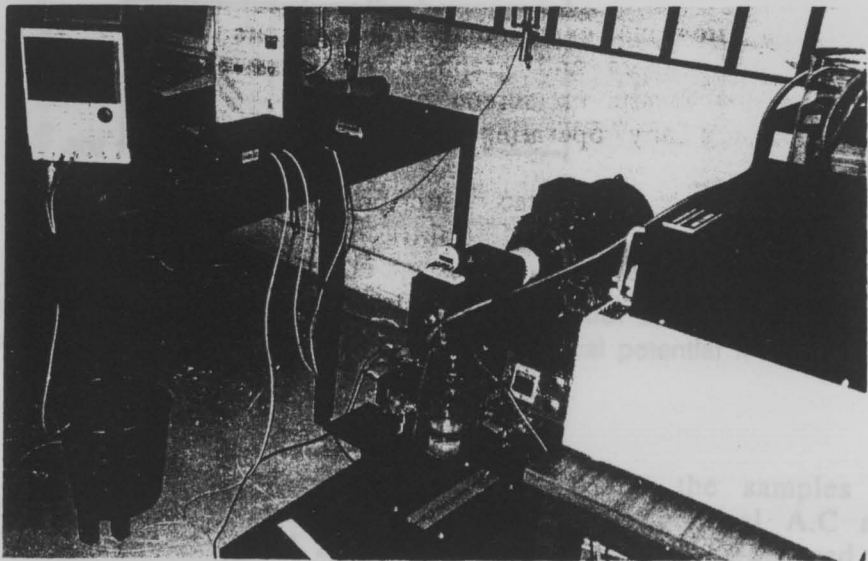


Fig.5 - General view of the testing equipment.

are used. Non-coated samples act as control. An example of results obtained is presented in Fig.6. With this technique it is possible to correlate mechanical degradation phenomena with thermodynamic and kinetic electrochemical variables. Corrosion kinetics may also be characterized by chemical analysis of the cell solutions, as free corrosion conditions are used.

Results obtained from corrosion tests under fatigue bending cycling, together with information obtained from chemical analysis (A.A.S) of the cell solutions

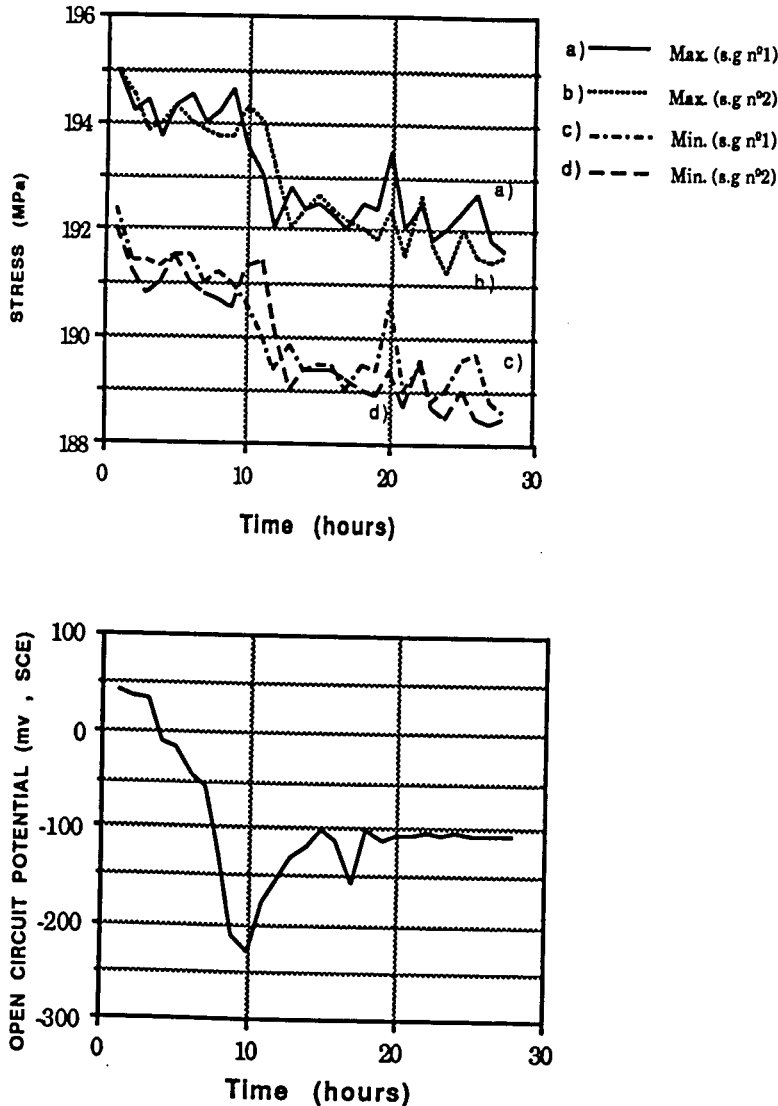


Fig.6-Real time open-circuit corrosion testing of HAp coated AISI Stainless Steel: (i) Mechanical degradation under four point cyclic bending; (ii) Electrochemical potential measurements

should allow for some conclusions to be drawn about the samples corrosion-fatigue behaviour. Also other techniques, such as electrochemical A.C and D.C. tests, ESCA, XPS, SEM/EDS, TEM and X-Ray Diffraction, are being used for further characterization of materials. This is being done both before and after fatigue-corrosion testing.

## CONCLUSIONS

- A testing equipment has been developed, allowing for simultaneous following of mechanical and electrochemical behaviours of samples simulating, under "in vitro" conditions, the presence of implants under cyclic stress in the human body.
- By following several parameters (ion release, corrosion current) corrosion kinetics may therefore be associated to stress induced mechanical degradation of coatings without the requirement of substrate's mechanical breakdown.
- This technique may be usefully applied on the optimization of coating parameters and structures, aiming at obtaining better corrosion fatigue behaviour of biomaterials.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The support of the BRITE/EURAM programme under project BREU-0172-C is gratefully acknowledged.

## REFERENCES

1. De Groot, K., Geesink, R., Klein, C.P.A.T, Serekian, P., J. Biomed. Mater. Res., 1987, **21**, 1375-1381
2. Brown, S.D., Thin Solid Films, 1984, **119**, 127-139
3. Rivero, D.P., Fox, J., Skipor, A.K., Urban, R.M., Galante, J.O, J. Biomed. Mater. Res. 1988, **22**, 191-201
4. Ruys, A.J., Zeigler, K.A., Brandwood, A., Milthorpe, B.K., Morrey, S., Sorrell, C.C., in Bioceramics 4, London, 1991, 281-286
5. Hayashi, K., Noda, I., Venoyama, K., Sugioka, Y., J. Biomed. Mater. Res. 1990, **24**, 1111-1113
6. Hastings, G.W., Dailly, D., Morrey, S., in Bioceramics 1, Kyoto, 1988, 355-358
7. Stevenson, J. R., Solnick-Legg, H., Legg, K., Mat. Res. Symp. Proc., 1989, **110**, Materials Research Society
8. Ostojic, P., Berndt, C.C., Surface Coatings Technology, 1988, **34**, 43-50
9. Barbosa, M.A., in Bioceramics 4, London, 1991, 325-333
10. Ribeiro, C.C., Barbosa, M.A., in Bioceramics 4, London, 1991, 145-153
11. Colin, C., Boussuge, M., Valentin, D., Desplanches, G., J. Materials Science., 1988, **23**, 2121-2128
12. Wood, M.I., Materials Science and Engineering, 1989, **A121**, 633-643
13. Cook, S.D., Thongreda, N., Anderson, R.C., Haddad Jr, R.J., J. Biomed. Mater. Res., 1988, **22**, 278-302
14. Cohrt, H., Thummler, F., Surface and Coatings Technology, 1987, **32**, 339-348
15. Pilliar, R.M., Filiaggi, M.J., in Bioceramics 4, London, 1991, 343-350
16. Garrido, A., Reis, R.L., BIOFATCOR Software, INEB / Univ. Porto, Portugal

## **A Method to Test Corrosion Fatigue Behaviour of Ceramic Coated Biomaterials II: Open Circuit Experiments for Assessing Corrosion Fatigue Susceptibility**

R. L. Reis and F. J. Monteiro

INEB-National Institute for Biomedical Engineering, Faculty of Engineering, University of Porto,  
Rua dos Bragas-4099 Porto, Codex, Portugal

### **ABSTRACT**

Open circuit corrosion fatigue experiments were conducted on hydroxylapatite plasma-sprayed coated Ti-6Al-4V samples. Tests were carried out both in Hank's balanced salt solution and in a 0.15M NaCl solution. Metal substrate corrosion susceptibility was assessed during test, in real time conditions, together with samples' mechanical behaviour. Applied loads were intended to simulate physiological loads that implants have to withstand in service and were not aimed at trying to cause fatigue failure of the substrate.

Results indicate that there was no clear tendency for an increase in corrosion susceptibility originated by coating cracking. Coatings degradation occurred both of mechanical but also chemical type, as calcium was released to the solution. Bode-Nyquist Impedance was used for characterisation of the tested samples. A clear tendency for the increase in the corrosion kinetics was detected after corrosion fatigue testing.

### **1. INTRODUCTION**

Hydroxylapatite (HA) implants have shown to bond to bone without any bone resorption around them<sup>(1,2)</sup>. However, HA low toughness and insufficient fatigue properties<sup>(3)</sup> do not allow it to be used as bulk material. The association of HA with metals, namely Titanium alloys and Stainless steels, is the most wide spread way of solving this problem. Plasma-spraying<sup>(4-6)</sup> is by far the most used technology to produce these bioactive, load bearing materials.

Metallic substrates have been studied for fatigue and corrosion fatigue by several authors<sup>(7-10)</sup>. Different testing techniques have been used<sup>(8-10)</sup>, but tests were always conducted until metal fracture or fatigue limit was achieved. Many studies were also carried out for metal substrate electrochemical characterisation<sup>(11-14)</sup>. Some studies on the corrosion fatigue behaviour of biomaterials have been published<sup>(8-10,15-16)</sup>, but only a few<sup>(15-16)</sup> deal with HA coated systems. A recent study has further shown that bone-bonding properties of HA coatings seems to be associated with dissolution of hydroxylapatite<sup>(17)</sup>.

In this study results obtained using a different testing method are presented. As previously reported<sup>(16)</sup>, a method to test corrosion fatigue behaviour of ceramic coated biomaterials was developed. The proposed method is based on a new testing concept. The imposed stress levels intend to simulate the cyclic physiological loads that implants must withstand in service and are the lowest

that may cause coating cracking, without leading metal substrate to corrosion fatigue failure. However, any localised corrosion or related phenomena may be catastrophic when implants are in service. Furthermore there seems to be a gap in the information related to resistance to cyclic loading of ceramic coated metal systems. Although substrate corrosion fatigue behaviour is well documented, both coating degradation and ion release levels induced by concomitant action of physiological stresses and fluids must be characterised under this type of conditions.

## **2. MATERIALS & METHODS**

Ti-6Al-4V ELI grade samples coated with hydroxylapatite (HA) by plasma-spraying were tested. All samples were beam shaped, 180x30x6 mm, only one side HA coated (50  $\mu\text{m}$  thickness).

Open circuit fatigue corrosion experiments were carried out. Testing conditions were as follows: four-point cyclic bending loading scheme, controlled (imposed) deflection conditions, sine wave, stress ratio=  $R(\sigma_{\min}/\sigma_{\max})=0$ , initial stress range=  $\sigma_0(t=0)=80$  or 40 MPa, loading frequency= 10Hz, testing period=  $10^6$  cycles, continuous monitoring of the corrosion potential versus standard calomel electrode (SCE).

Applied stress levels were intended to simulate very small actual loads that may be responsible for coating's cracking, inducing localised attack and eventually pitting or crevice corrosion. Tests were carried out in air and in two types of simulated physiological solutions: Hank's balanced salt solution (HBSS) and pure isotonic saline solution (0.15 M NaCl). Coating's thickness was measured before and after the experiment, using optical and scanning electron microscopes. Energy dispersion spectroscopy (EDS) was used to look for possible coating incongruent dissolution. Ion released levels were analysed by atomic absorption spectroscopy (AAS). Some electrochemical a.c experiments, namely Bode-Nyquist impedance spectroscopy, were also carried out to characterise sample's fatigue corrosion kinetics. Five different potentials (d.c) were applied: -500, -100, 0, 100 and 500 mV. Samples were scanned from 100.000 to 0.005 Hz, while an a.c sinusoidal wave with an amplitude of 10 mV was imposed. These tests were carried out in a 0.15M NaCl solution.

## **3. RESULTS & DISCUSSION**

Results obtained in tests carried out in air, 0.15M NaCl and HBSS are presented in fig.1, fig.2 and fig.3, respectively. These results indicated that there was not clear tendency for an increase in corrosion susceptibility of the cyclic stressed substrates. It appears that coating cracking doesn't activate the metal substrate. Titanium alloy substrate remains in the passive state, and its thermodynamic tendency to corrode is not significantly increased, for the tested conditions. Open circuit potential only slightly decreased during tests. A corrosion potential of -120 mV was attained in HBSS. No rest potential was obtained, for the testing period in 0.15M NaCl solution. The final potential, after  $10^6$  cycles, was -90 mV, but still unstable. Mechanical degradation levels were much more significant for the 80 MPa imposed stresses, and were not dramatically increased by the presence of

the simulated body fluids. On the other hand, coating integrity was deeply affected by cyclic loading thereby reducing its thickness. Coating thickness was 50  $\mu\text{m}$  before testing, 38  $\mu\text{m}$  ( $\sigma_0=80\text{ MPa}$ ) and 32  $\mu\text{m}$  ( $\sigma_0=40\text{ MPa}$ ) after testing in 0.15M NaCl, 35  $\mu\text{m}$  ( $\sigma_0=80\text{ MPa}$ ) and 28  $\mu\text{m}$  ( $\sigma_0=40\text{ MPa}$ ) after testing in HBSS. In air, thickness was only reduced to approximately 40-43  $\mu\text{m}$ . It must be stated that all these measurements are associated to an error of  $\pm 10\text{ }\mu\text{m}$ , due to coating roughness variations, however the error is approximately the same for every sample condition.

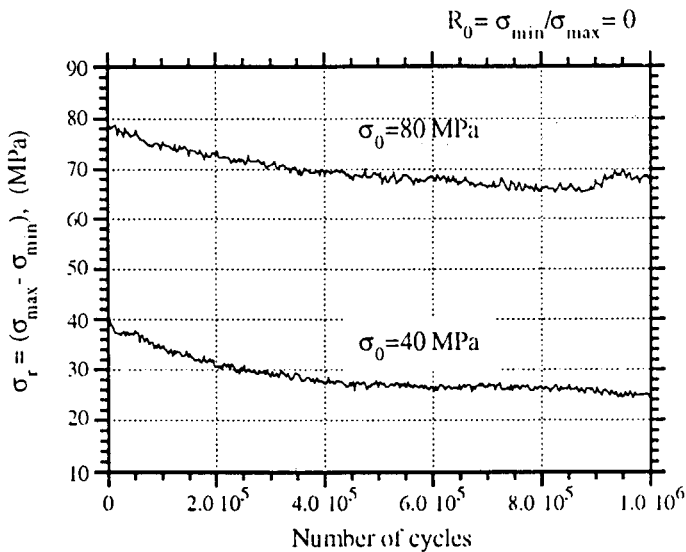


Fig.1- Fatigue experiment performed in air. Stress range ( $\sigma_r$ ) is plotted vs. number of cycles.

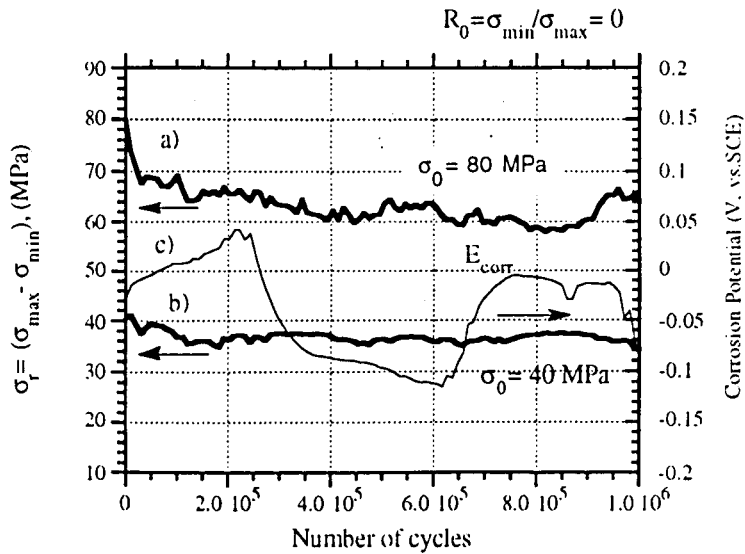


Fig.2- Open circuit corrosion fatigue experiment carried out in a 0.15M NaCl solution.  
a) Stress range ( $\sigma_r$ ) variation for  $\sigma_0= 80\text{ MPa}$ ; b) Stress range variation for  $\sigma_0= 40\text{ MPa}$ ; c) Open circuit potential vs. SCE.

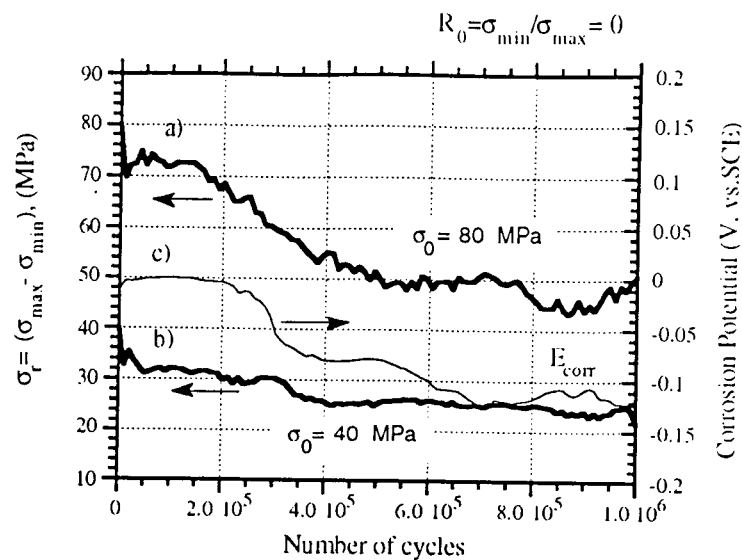


Fig.3- Open circuit corrosion fatigue experiment carried out in HBSS.  
 a) Stress range ( $\sigma_r$ ) variation for  $\sigma_0= 80$  MPa; b) Stress range variation for  $\sigma_0= 40$  MPa; c) Open circuit potential vs. SCE.

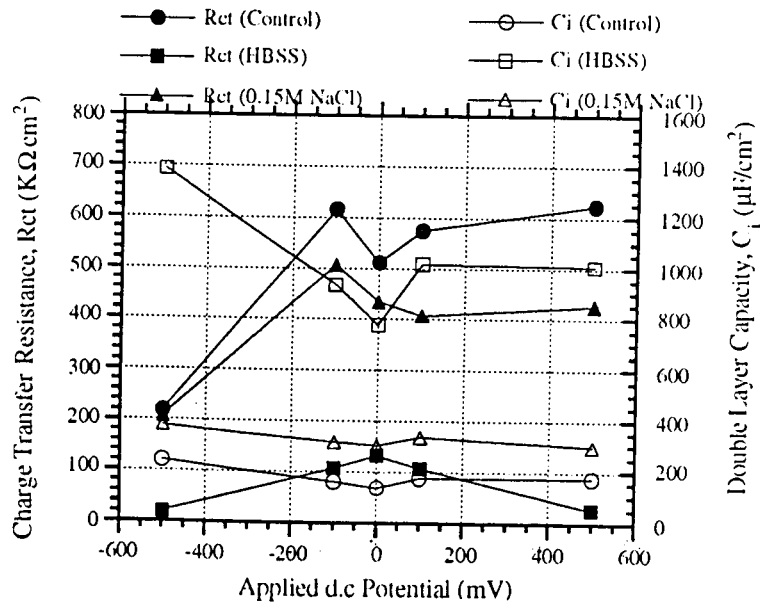


Fig.4- Charge transfer resistance ( $R_{ct}$ ) and double layer capacity ( $C_i$ ) as a function of applied potential for samples tested for corrosion fatigue in: HBSS and in a 0.15M NaCl solution. Results obtained with control samples (non-tested) are also plotted.

The coating degradation is not only mechanical (loosening of solid particles) but also chemical, as dissolution of calcium was found, specially in the 0.15M NaCl solution. Nevertheless, coating dissolution is occurring in a stoichiometric ratio (Ca/P) as confirmed by EDS analysis, after fatigue experiments. The Ca/P ratio was always in the 1.67-1.70 range. pH of HBSS tended to decrease from an initial value of 7.43 to 6.68 ( $\sigma_0=40$  MPa) or 6.65 ( $\sigma_0=80$  MPa) after testing, as

opposed to that of the 0.15M NaCl solution, which initially was 6.30, and after test 7.70 ( $\sigma_0=40$  MPa) or 7.89 ( $\sigma_0=80$  MPa). Metal ions released levels were always below 5 ppm, for Ti, Al and V, but there was some precipitation of a solid product containing metallic elements. X-ray diffraction studies are in course to identify this product.

Fig.4 represents the results obtained in Bode-Nyquist Impedance tests for the five applied potential. Charge transfer resistance ( $R_{ct}$ ) and double layer capacity ( $C_i$ ) results are plotted as functions of the applied potential.  $R_{ct}$  values are consistently lower after corrosion fatigue testing, which indicates an increase



Fig.5- Cross-section of a plasma-sprayed sample showing cracking and large pores in the coating layer.

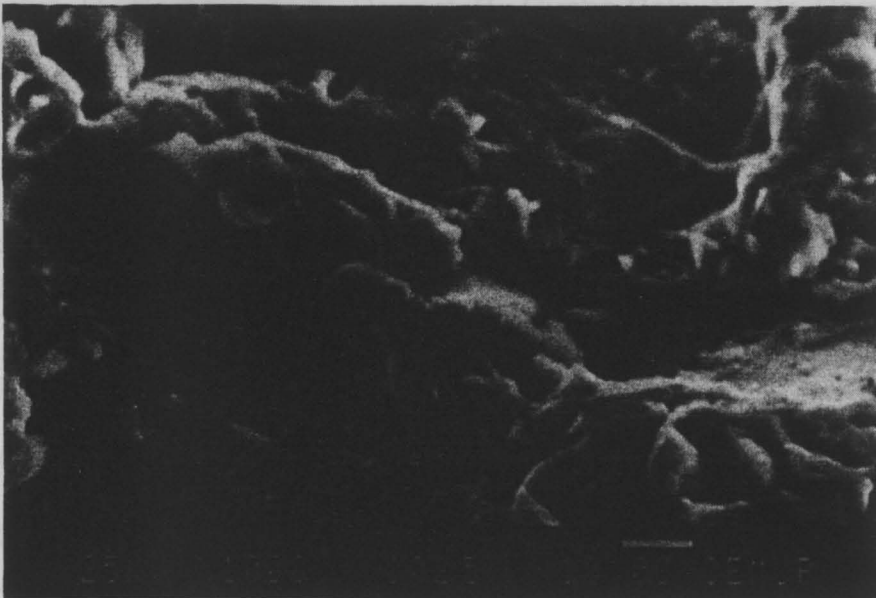


Fig.6- An aspect of sample's surface tested for corrosion fatigue in HBSS.

in corrosion kinetics. C<sub>i</sub> results are always higher after tests confirming that samples are corroding at higher rates.

Fig.5 presents a cross-section of a typical coating, showing large porosity and many cracks. The propagation of these cracks did not lead to localised attack of the metal, but coating surface was highly damaged by cyclic loads as presented in fig.6. The amorphous phase was preferentially dissolved, as it may be extrapolated from photomicrograph, and has already been confirmed by X-ray diffraction.

## **REFERENCES**

1. Denissen, H.W., Walk, W., Veldhuis, A.A.H., van der Hoof, A., J. Prosthet. Dent., (1989), **61**, 706-712
2. Moroni, A., Caja, V., Egger, E., Pezzuto, V., Chao, Y., in Bioceramics 5, ed. Yamamuro, T. et al., Kobunshi Kankokai, Kyoto, Japan, (1992), 299-305
3. De Groot, K., Geesink, R., Klein, C.P.A.T., Serekian, P., J. Biomed. Mater. Res., (1987), **21**, 1375-1381
4. Brown, S.D., Thin Solid Films, (1984), **119**, 127-139
5. Weng, J., Liu, X., Zhang, X., Ma, Z., Ma, X., Zyman, Z., Biomaterials, (1993), **14**, 578-582
6. Hahn, H., Lare, P.J., Rowe, R.H., Fraker, A.C., Ordway, F., in Corrosion and Degradation of Implant Materials, ASTM STP 859, ed. Fraker, A.C. et al., (1985), 179-189
7. Taira, M., Lautenschlager, P., J. Biomed. Mater. Res., (1992), **26**, 1131-1139
8. Eskelinen, P., Forsen, O., Spahn, H., Ylasaari, S., Werkstoffe und Corrosion, (1992), **43**, 17-22
9. Fong, C., Tromans, D., Metallurgical Transactions A, (1988), **19A**, 2765-2773
10. Kohn, D.H., Ducheyne, P., Awerbuch, J., J. Biomed. Mater. Res., (1992), **26**, 19-38
11. Silva, R., Barbosa, M.A., Rondot, B., Cunha-Belo, M., Br. Corros. J., (1990), **25**, 136-140
12. Zitter, H., Plenk Jr., H., J. Biomed. Mater. Res., (1987), **21**, 881-896
13. Sousa, S.R., Barbosa, M.A., J. Mater. Sci.: Materials in Medicine, (1991), **2**, 19-26
14. Bundy, K.J., Dillard, J., Luedemann, R., Biomaterials, (1993), **14**, 529-536
15. Kummer, F., Jaffe, W., J. Applied Biomaterials, (1992), **3**, 211-217
16. Reis, R.L., Monteiro, F.J., Garrido, A., in Bioceramics 5, ed. Yamamuro, T. et al., Kobunshi Kankokai, Kyoto, Japan, (1992), 259-266
17. de Bruijn, J.D., Davies, J.E., Flach, J.S., de Groot, K., van Blitterswijk, C.A., 4th World Congress on Biomaterials, Workshop on Biomaterials and Tissue Interactions, April, (1992), Berlin, 23-26

## **ACKNOWLEDGEMENTS**

The support of the BRITE/EURAM programme under project BREU-0172-C is gratefully acknowledged. We are also grateful to Dr. Carlos Sa for helping in the SEM/EDS studies. One of the authors (Rui L. Reis) would like to thank JNICT and FLAD for funding.



FACULDADE DE ENGENHARIA  
UNIVERSIDADE DO PORTO

BIBLIOTECA



0000019813