

Influência do espaçamento do feixe de laser Nd:YAG na obtenção de óxidos e nitretos na superfície do titânio em pressão atmosférica

FILHO, E.A.^I; FRAGA, A.F.^I; BINI, R.A.^{II}; MARQUES, R.F.C.^{II}; GUASTALDI, A.C.^I

^IInstituto de Química, grupo de Biomateriais – Universidade Estadual Paulista – UNESP
Rua Francisco Degni, s/n - CEP: 14800-900, Araraquara, SP.

e-mail: edsonafilho@yahoo.com.br, affraga@yahoo.com.br, guastald@iq.unesp.br.

^{II}Instituto de Química, grupo de Colóides e Materiais Magnéticos – Universidade Estadual Paulista – UNESP
Rua Francisco Degni, s/n - CEP: 14800-900, Araraquara, SP.

e-mail: r_bini11@yahoo.com.br, rodrimar@iq.unesp.br

RESUMO

Neste trabalho investigou-se a modificação de superfície do titânio pela irradiação com feixe de Laser Nd:YAG. Os parâmetros do laser como a potência, o comprimento de onda, a frequência, a velocidade de varredura e a área de exposição foram mantidos constantes, exceto o espaçamento da matriz, o qual foi de 0,01 e 0,02 mm. A caracterização da superfície foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difração de Raios X (DRX), sendo que os espectros foram refinados pelo método Rietveld. Pela análise de MEV, observou-se uma mudança na topografia, obtendo uma superfície rugosa produzida pelo fenômeno de ablação. As análises por Rietveld dos espectros de difração de raios X detectaram TiN, Ti₂N, TiO₂ (anatásio e rutilo), sendo que a amostra com espaçamento 0,01 mm apresentou uma maior quantidade de óxidos e nitretos. Isso pode ser devido à sobreposição do feixe, induzindo à formação de uma superfície com maior estabilidade termodinâmica. Os óxidos e nitretos obtidos são de grande importância, pois são responsáveis por produzir uma maior interação entre o osso-implante.

Palavras chaves: Laser Nd:YAG, titânio c.p., modificação de superfície, biomateriais.

Influence of the Nd:YAG laser beam spacing in obtaining oxides and nitrides on titanium surface at atmospheric pressure

ABSTRACT

In this work the titanium surface modification by Laser Nd:YAG irradiation was investigated. Laser parameters such as power, wavelength, frequency, scanning speed and the exposure area were maintained constant, except the matrix spacing, which was equal 0,01 and 0,02 mm. Characterization was carried out by Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-Ray Diffraction (XRD) analysis, for which the spectra were refined by the Rietveld method. In the analysis by SEM, a change in the topography was observed, with a rough surface obtained by ablation phenomenon. The Rietveld analysis of the spectra presented the phases TiN, Ti₂N, TiO₂ (anatase and rutile), and the sample with spacing equal to 0,01 mm presented a larger amount of oxides and nitrides. This may be due to the beam overlapping, which induces a surface with larger thermodynamic stability. The oxides and nitrides are of great importance, because they are responsible for producing a satisfactory interaction between the bone and the implant.

Keywords: Nd:YAG Laser, titanium, surface modification, biomaterials

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos 20 anos a utilização de dispositivos metálicos, cerâmicos ou compósitos no campo biomédico possibilitou uma melhora na qualidade de vida da população. Nesse contexto, esses dispositivos são chamados de biomateriais, os quais são definidos como qualquer substância ou combinação de substâncias que não sejam drogas ou fármacos, de origem natural ou sintética, que podem ser usadas por qualquer que seja o período de tempo, como parte ou como todo de sistemas que tratam, aumenta ou substituem quaisquer tecidos, órgãos ou funções do corpo [1].

A evolução nessa área permitiu o desenvolvimento de mais de 50 materiais diferentes, utilizados em vários dispositivos protéticos. Estes devem estar de acordo com a norma ISO 10993-1 (*Biological evaluation of medical devices – Part 1: Evaluation and testing*). Esta norma é um guia para seleção e testes de materiais que serão usados na confecção dos dispositivos. Por meio dela, avaliam-se as características e propriedades do material, tais como: as mecânicas, as químicas, as toxicológicas, as físicas, as elétricas e as morfológicas [2].

Nos campos ortopédicos e odontológicos os metais destacam-se por possuírem propriedades mecânicas suficientes para suportar as altas cargas. Dentre eles, o titânio e suas ligas tornaram-se preferido na confecção de implantes aloplásticos devido à sua biocompatibilidade e propriedades mecânicas. As ligas a base de titânio são utilizadas em cirurgias de artroplastia e o titânio comercialmente puro (Ti c.p.) está sendo aplicado na área de implantes dentários pela sua adequada resistência à corrosão na cavidade oral [2].

Em implantes dentários, por si só o Ti c.p. usinado já apresenta bons resultados da interação com o tecido biológico. Entretanto, para melhorar essa interação, conhecida como osseointegração, são realizadas modificações na superfície dos implantes. As modificações mais utilizadas são: aspersão térmica com TiO₂, jateamento por partículas (Ti, Al ou Si), o ataque ácido e, mais recentemente, a técnica por feixe de Laser [3]. A técnica por feixe de Laser tem ganhando destaque por ser uma técnica que não deixa vestígios de contaminação da superfície. Pois os processos de texturização podem causar contaminação do implante, caso a neutralização dos agentes ácidos utilizados no processo seja insuficiente, ou a eliminação de elementos abrasivos aplicados nas técnicas de abrasão mecânica não seja realizada de maneira eficiente [3].

Para esse fim, os tipos de Lasers mais empregados nos trabalhos de materiais são os gerados por uma mistura gasosa contendo gás carbônico e os geradores por Nd:YAG (*Neodymium – Yttrium Aluminum Garnet*) no estado sólido. Ambos os lasers, CO₂ e Nd:YAG podem ser usados em aplicações de corte, solda e modificações de superfície. Pelo advento do laser de alta potência de Nd:YAG no mercado, existe uma tendência atual nas indústrias da troca do laser de CO₂ pelo de Nd:YAG, devido a sua vantagem de transporte do feixe por fibras óticas [4].

Hallgren (2003) e colaboradores, utilizando Laser Nd:YAG, irradiaram 120 implantes com intensidade de 3,5 mJ/pulso. Após 12 semanas de implantação, os implantes foram removidos por meio de torque reverso. Para os implantes irradiados por laser, obteve-se 52 N.cm e 35 N.cm para os usinados [5]. Os autores concluíram que os implantes com superfície modificada por feixe de laser obtiveram uma melhor e mais estável fixação ao osso em relação aos usinados, indicando a importância de uma estrutura espacial da topografia capaz de proporcionar a integração do implante ao osso. Essa estrutura é devida ao processo de oxidação da superfície, a qual resulta uma modificação na molhabilidade dos implantes [6]. A nitretação é um outro processo que também pode ser obtido pela irradiação por feixe de Laser, sendo ambos considerados pela Food and Drugs Administration como materiais biologicamente inertes e adequados ao uso em implantes de titânio e suas ligas [7].

Desta forma, a ferramenta Laser aplicada como modificador de superfície para aplicações em implantes dentários, apresenta-se viável do aspecto tecnológico, além dos bons resultados clínicos obtidos. Entretanto, o ciclo completo da interação laser-metal é complexo e não linear. Os fenômenos envolvidos acontecem com efeitos simultâneos e seqüenciais. Existem três componentes fundamentais na interação do feixe com a superfície do material: a fusão laminar, a evaporação e a quebra de ligações químicas. Os processos utilizando Laser infravermelho, com comprimento de onda de 1064 nm (Nd:YAG), há a ocorrência de fenômenos como a produção de plasma e ablação, mas neste caso, a ênfase se dá na fusão, e a extração acontece principalmente pelas interações que envolvam calor [8].

Neste sentido, pesquisas vêm sendo amplamente realizadas. Gyorgy (2002) e colaboradores fixaram a potência do feixe do laser e variaram a distância da lente do equipamento até a superfície da amostra mantendo o tempo de contato do feixe com a superfície entre 130-220 ns, constataram que cerca de 80 % da energia incidente na superfície do titânio era absorvida pela amostra o que induzia a formação de óxidos conseqüentes da oxidação da superfície do titânio em exposição ao ar [9]. Em outro trabalho, György (2004) e colaboradores estudaram a oxidação de superfícies metálicas através da irradiação por laser em ar e em pressão atmosférica, também estudaram a nitretação de superfícies metálicas de titânio mediante irradiação por laser em atmosfera de nitrogênio [10]. As estruturas formadas foram estudadas pela técnica de espectroscopia micro-Raman. Observou-se que a menor proporção O/Ti, ou seja, o maior desvio da estequiometria TiO₂ (rutilo e anatásio) encontra-se nas regiões do centro e na superfície da zona de irradiação.

Observando trabalhos citados na literatura, encontram-se diversos estudos variando-se os parâmetros do feixe do Laser, tais como potência de pico, frequência, largura e energia do pulso. Contudo, não foi encontrado estudo em relação à sobreposição da incidência do feixe sobre o substrato metálico. O estudo do espaçamento da matriz é importante, devido a sua influência na absorvidade do oxigênio e/ou nitrogênio na superfície do titânio, pois a quantidade presente no ponto da fusão laminar influencia a formação de óxidos ou nitretos estequiométricos ou não-estequiométricos. A formação de TiO_2 no processo é de grande interesse tanto físico, como químico, devido as suas propriedades que auxiliam a interação entre o tecido e o implante. Sendo assim, o presente trabalho teve como objetivo estudar a modificação superficial do Ti c.p. com aplicação de feixe de laser Nd:YAG, nas quais os parâmetros do laser: tempo de exposição, potência, velocidade de varredura, comprimento de onda, frequência, número de passo e área de exposição foram mantidos fixos, variando-se o espaço entre a varredura, ou seja, o espaçamento da matriz.

2 PARTE EXPERIMENTAL

As amostras de titânio c.p foram cortadas em pequenas barras com dimensão 3,75 X 7,5 mm, com o auxílio de uma máquina ISOMET 1000. Em seguida, os substratos foram limpos no ultra-som com soluções de detergente neutro-água destilada, água Milli-Q e acetona-etanol (1:1). Depois de secas em estufa, foram submetidas à irradiação por laser multi-pulso, em atmosfera ambiente, utilizando-se o equipamento Laser Nd:YAG pulsado Digilaser DML-100, gerando pulsos com forma temporal próxima Guassiana. A Tabela 1 apresenta os parâmetros do feixe de laser utilizados neste trabalho.

As amostras foram caracterizadas morfologicamente por meio de Microscópio Eletrônico LEO, modelo 440, acoplado a um analisador dispersivo de energia de Si(Li) com janela de Be, modelo 760 e resolução de 133eV espectroscópica por energia dispersiva – EDS. Para a identificação das fases presentes foi realizado um refinamento estrutural pelo método Rietveld usando o software GSAS (General Structure Analysis Software package), a qual o modelo usado nos refinamentos foi baseado na determinação do monocristal [11]. Os foram obtidos por um Difrátômetro de raios X Siemens D5000, varredura angular entre 20 e 80°, na montagem de Bragg-Brentano, utilizando-se radiação de Cu (α_1).

Tabela 1: Parâmetros do feixe de laser Nd:YAG utilizados.

Parâmetros fixos do feixe de Laser		
Potência (%)	100	
Comprimento de onda (nm)	1064	
Frequência (kHz)	35	
Velocidade de Varredura (mm/s)	100	
Diâmetro do feixe (μm)	30	
Área de Exposição (mm^2)	100	
Parâmetros variáveis do feixe de Laser		
	Amostra A	Amostra B
Espaço entre Varredura (mm)	0,02	0,01

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A Figura 1(a) apresenta a micrografia da superfície do titânio c.p. antes do processo de irradiação, sem nenhum procedimento de polimento, já a Figura 1(b) apresenta o DRX da amostra de Ti c.p. A Figura 2 apresenta as micrografias das superfícies das amostras A e B. Observando-se as micrografias das amostras A e B, Figuras 2(a e b) e 2(c e d), respectivamente, verifica-se que o processo laser proporciona uma modificação topográfica na superfície do metal quando comparada com a do Ti c.p (Figura 1(a)). Esta mudança da topografia esta relacionada com o processo de ablação. O fenômeno de ablação laser associa-se à ruptura em escala macroscópica da superfície devido ao processo de fusão e solidificação rápido na superfície do metal, o que conduz a perda da estequiometria e alterações de composição da superfície do material [9-10]. Pode-se observar que o processo de ablação proporcionou um aumento na rugosidade em ambas às amostras, assim, apresentando um aumento na área superficial, característica desejada para osseointegração, uma vez que, as respostas celulares (migração, ancoragem, diferenciação e expressão da matrix) são afetadas pelas características topográficas e pela composição química da superfície [12].

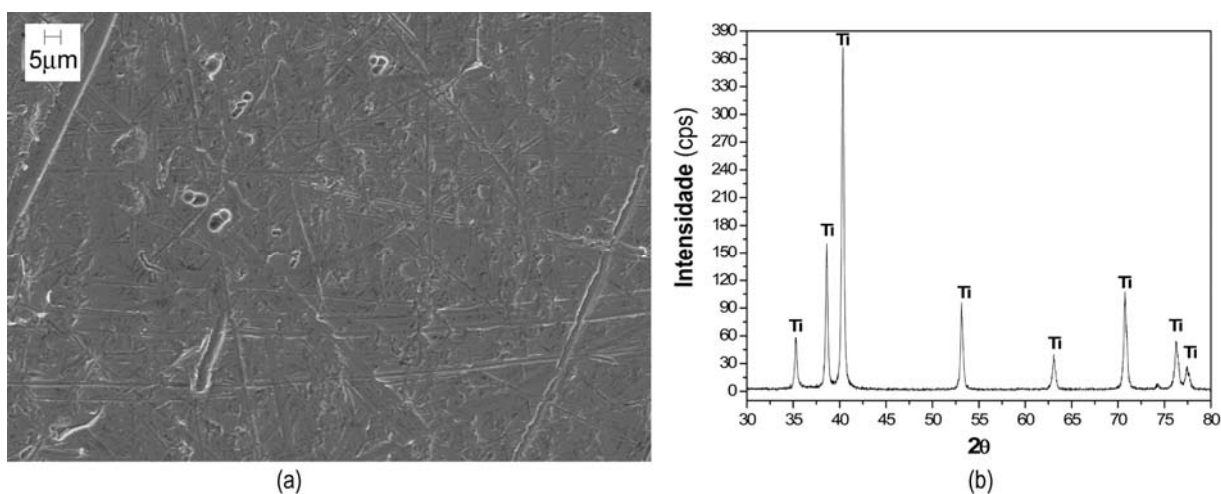


Figura 1: Substrato de Titânio c.p. sem polimento mecânico antes do processo de irradiação pelo feixe de Laser; (a) Microscopia Eletrônica de Varredura (com aumento de 500 vezes) e (b) Difratoograma de Raio X.

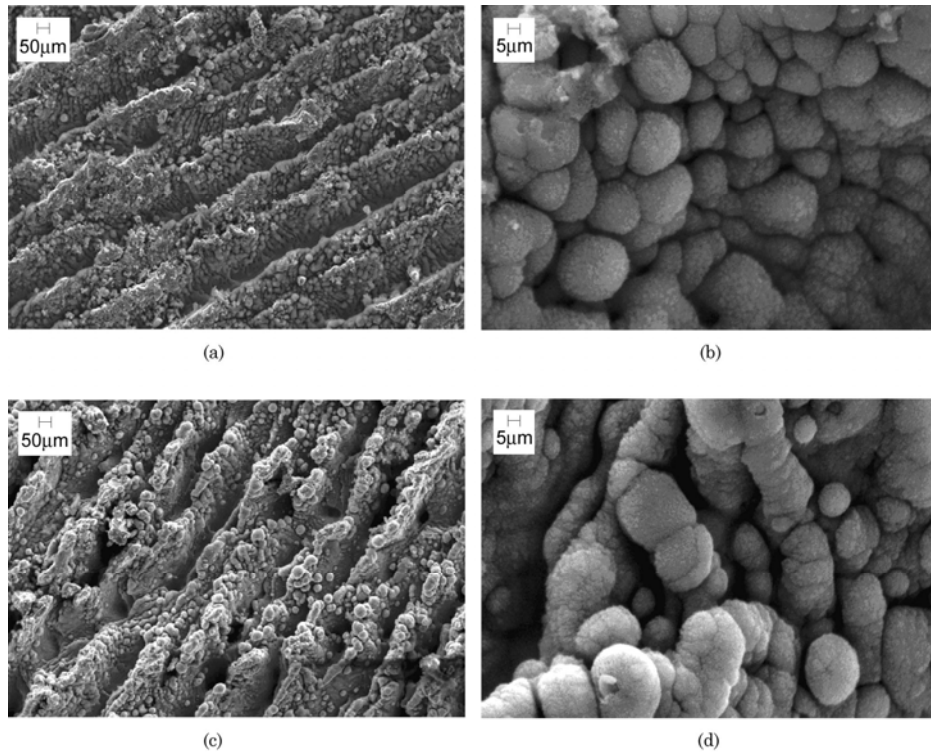


Figura 2: Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície após irradiação pelo feixe de Laser das amostras A (a e b) e B (c e d) com aumento de 500 e 5000 vezes.

3.2 Difratometria de raios X - DRX

A Figura 3 apresenta os difratogramas das amostras A e B modificadas pelo feixe de Laser nas condições estabelecidas. Em ambas as amostras verificaram-se a oxidação da superfície, a qual foi provida pela irradiação em atmosfera ambiente e pela elevada temperatura proporcionada pelo feixe de Laser. As análises pelo método Rietveld identificaram em ambas amostras as fases: Ti, TiN, Ti₂N e TiO₂. Verificou-se, conforme o difratograma, que a amostra B apresenta uma maior cristalinidade quando comparada com a amostra A. Os alargamentos dos picos nos difratogramas são devidos a uma distorção do retículo do titânio e de seus óxidos formados durante o processo fusão e de solidificação rápida proporcionada pelo feixe de Laser.

Os difratogramas foram analisados pelo método Rietveld, aos quais obteve as porcentagens em massa de óxidos e nitretos na superfície, conforme Tabela 2. Analisando os resultados da amostra A, verifica-se a presença de 82.45% de titânio α , óxidos de titânio nas fases de anatásio (7,25%) e de rutilo (3,98%), e nitretos de titânio em dois arranjos estequiométrico, TiN (5,57%) e o Ti₂N (0,75%). Já para a amostra B, verifica-se a presença de 86.56% de titânio α , TiO₂ anatásio (2.24%) e rutilo (2.97%), TiN (6,20%) e o Ti₂N (2.03%). Esses resultados indicam que a amostra B, a com menor espaçamento da matriz, apresentou uma menor oxidação, entretanto, induziu a formação de óxidos e nitretos com maior cristalinidade. Isso se deve ao fato do tamanho do spot (diâmetro) do feixe de Laser, pois como o spot é maior que o deslocamento da matriz, ocorre assim, a superposição da aplicação do feixe. Essa superposição mantém uma maior temperatura na superfície, o que aumenta a absorvidade de oxigênio e nitrogênio, favorecendo a formação dos óxidos e nitretos, de acordo com o diagrama de fases dos mesmos [13].

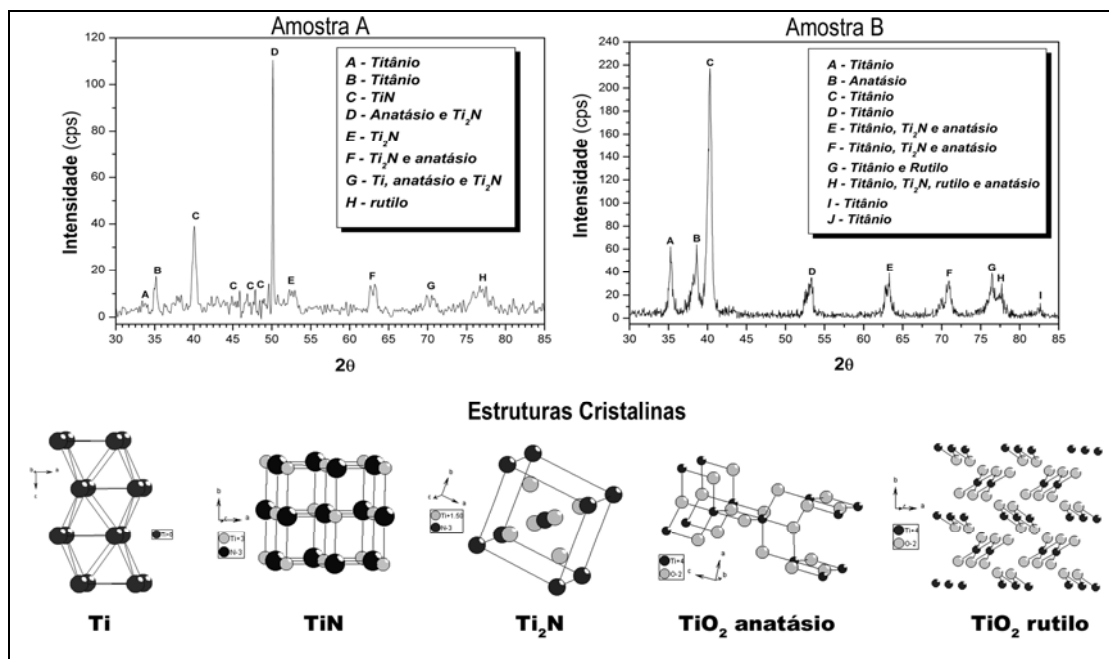


Figura 3: Difratomogramas das amostras A e B. Figuras das estruturas cristalinas dos compostos encontradas pelo método de Rietveld.

Tabela 2: Porcentagem em massas das fases formadas na superfície de Ti c.p. após irradiação por feixe de Laser referente às amostras A e B.

Fase	Amostra A	Amostra B
Ti	82,45	86,56
TiN	5,57	6,20
Ti_2N	0,75	2,03
TiO_2 (anatásio)	7,25	2,24
TiO_2 (rutilo)	3,98	2,97

A Figura 3 ilustra as estruturas cristalinas das fases formadas na superfície de Ti c.p. após ser irradiada por laser. Os parâmetros estruturais utilizados foram extraídos do banco de dados de estruturas cristalinas ICSD. Analisando as estruturas cristalinas das fases Ti e nitretos de titânio, verifica-se que a estrutura cúbica de face centrada do TiN não se altera se os átomos de Ti e N forem trocados de posição na rede cristalina. Nishio e colaboradores [14], relataram a formação, na área irradiada por laser, de uma estrutura lamelar com a presença das fases α -Ti (menor quantidade de N) e TiN (maior quantidade de N) alternadas entre si. Os óxidos de titânio encontrados, tanto a fase anatásio quanto a rutilo, têm a mesma simetria (Tetragonal 4/m 2/m 2/m), contudo, possuem estruturas diferentes. O rutilo possui os parâmetros de célula unitária: $a = 4,594\text{Å}$, e $c = 2,959\text{Å}$, enquanto que, o anatásio possui parâmetros $a = 3,784\text{Å}$ e $c = 9,515\text{Å}$. As estruturas desses compostos são baseadas em octaedros de óxido de titânio, as quais compartilham suas extremidades do octaedro com outros octaedros para formarem cadeias. Assim, a difusão de átomos de nitrogênio e oxigênio na estrutura do α -Ti pode formar, em pressão e temperatura ambiente, nitretos e/ou óxidos de titânio com diferentes estequiometrias em função dos parâmetros de feixe de laser utilizado [15].

Tanto a formação de óxidos de titânio quanto à formação de nitretos de titânio contribuem de uma forma favorável para o processo de osseointegração, minimizando a chance de rejeição do organismo e viabilizando, assim, a implantação em seres vivos. Do ponto de vista implantológico, os óxidos e nitretos formados via ablação a Laser podem proporcionar aumento na dureza e na resistência á corrosão, como também podem aumentar a molhabilidade da superfície, propriedades desejadas para o processo de osseointegração [14].

4 CONCLUSÃO

Pode-se verificar, mediante as caracterizações realizadas, que o controle do espaçamento do feixe de Laser pode induzir a formação de compostos de TiN e de TiO₂ em diferentes proporções na superfície do titânio, os quais são considerados como atóxicos e apresentam propriedades desejadas para o processo de osseointegração. Sendo assim, verificou-se que a ferramenta Laser, utilizada como modificador de superfícies para aplicações em implantes, é viável por produzir uma superfície mais satisfatória do que a do titânio usinado, além de ser um processo reprodutível e limpo, uma vez que depende apenas de um meio físico para se propagar.

5 REFERÊNCIAS

- [1] WILLIAMS, D.F., *Definitions in Biomaterials*, 1 ed., Amsterdam, Elsevier, 1987.
- [2] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 10993: *biological evaluation of medical devices*, <http://www.iso.org/iso/home.htm>, Acessado em agosto de 2009.
- [3] DINATO, J. C., POLIDO, W. D., *Implantes osseointegrados: cirurgia e prótese*, 1 ed., São Paulo, Artes Médicas, 2001.
- [4] WETTER, N.U., ROSSI, W., ICS Lectures on industrial applications of lasers, *Industrial Applications of Lasers*, 1 ed., Vienna, United Publication, 2000.
- [5] HALLGREN, C., REIMERS, H., CHAKAROV, D., GOLD, J., WENNERBERG, A., “An in vivo study of bone response to implants topographically modified by laser micromachining”, *Biomaterials*, v. 24, n. 5, pp. 701-710, February 2003.
- [6] CUSTÓDIO, L. B. G. N. *Novas superfícies para implantes dentais obtidas por nitretação em plasma*, Tese de M.Sc., Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande no Norte, Natal, 2000.
- [7] SOVAK G.; WEISS, A.; GOTMAN, I. “Osseointegration of Ti6Al4V alloy implants coated with titanium nitride by a new method”, *Journal of Bone and Joint Surgery*, v. 82B, pp. 290-296, February 2000.
- [8] SANTOS, R. B., *Microfuração com laser pulsado*. Tese de M.Sc., Instituto Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.
- [9] GYORGY, E., MIHALESCU, I.N., SERRA, P., PEREZ DEL PINO, A., MORENZA, J.L., “Single pulse Nd:YAG laser irradiation of titanium: influence of laser intensity on surface morphology”, *Surface and Coatings Technology*, v.154, n. 1, pp.63-67, May 2002.
- [10] GYÖRGY, E., PÉREZ DEL PINO, A., SERRA, P., MORENZA, J. L., “Chemical composition of dome-shaped structures grown on titanium by multi-pulse Nd:YAG laser irradiation”, *Applied Surface Science*, v. 222, n. 1-4, pp. 415-422, January 2004.
- [11] DONACHIE, M. J. Introduction to titanium and titanium alloys. In: ASTM International Handbook Committee. Titanium: a technical guide. 2nd ed. Ohio: ASM International, 1987. p. 457-465. (ASM Handbook, v. 2).

- [12] GUASTALDI, A. C., “Engenharia de superfície do titânio para aplicações biomédicas”, *Metalurgia e Materiais*, v. 59, n. 535, p. 442-444, 2003.
- [13] MURRAY, J. L., WRIEDT, H. A., *Ti-O phase diagram*, In: BOYER, R., WELSCH, G., COLLINGS, E. W. *Materials properties handbook: titanium alloys*, p. 130., ASM International, Ohio, Estados Unidos, 1994.
- [14] NISHIO, K., YAMAGUCHI, T., ERA, H., “Surface modification of titanium using laser beam”, *Mater. Trans.*, v. 45 n. 5, pp.1613-1619, May 2004.
- [15] RIETVELD, H. M. “A profile refinement method for nuclear and magnetic structures”, *Journal of Applied Crystallography*, v. 2, pp. 65–71, 1969.