

CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS À BASE DE TITÂNIO COM ADIÇÃO DE Nb, Zr , Pd PARA  
FINALIDADES BIOMÉDICAS

Gilberto Ribeiro Rigueti Pinto

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS  
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL  
DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A  
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E  
DE MATERIAIS.

Aprovada por:

---

Prof. Dílson Silva dos Santos, D.Sc

---

Prof<sup>a</sup>. Gloria de Almeida Soares, D.Sc

---

Prof. Luiz Carlos Pereira, D.Sc

---

Prof. Ivan Napoleão Bastos, D.Sc

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

OUTUBRO DE 2005

PINTO, GILBERTO RIBEIRO RIGUETTI

Caracterização de ligas a base de titânio  
com adição de Nb, Zr e Pd, para

Finalidades Biomédicas [Rio de Janeiro] 2005

VI, 72 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc.,  
Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2005)

Dissertação – Universidade Federal do Rio de  
Janeiro, COPPE

1. Bioatividade
2. Ligas de Ti
3. Microestrutura

I. COPPE/UFRJ II. Título ( série )

## **Agradecimentos**

Aos professores Dílson e Gloria pela orientação, paciência e ensinamentos.

Aos meus amigos da Propmec em especial a Raquel Reis Lavouras pela ajuda na tese, Frederico, Maurício, Paula, Flávia, Raphael, Thaís, Cíntia, Wagner, Renata, Monique F., Raquel e Léo pelo apoio.

Ao pessoal do Nucat, Ricardo e Carlos André pela ajuda nas medidas de difração de raios-X.

Ao pessoal da corrosão Suzana, Ediléia, Mônica, pela ajuda nos testes eletroquímicos.

A Oswaldo e Robson, pela ajuda no polimento das amostras, a Júlio e Nelson pela ajuda na microscopia ótica, a Laércio e João pela ajuda na laminação e à Márcia pela ajuda no MEV .

Aos colegas do Laboratório de bioatividade, Márcia, Lídia e Emanuel Euler, pela a ajuda nos testes de bioatividade.

Aos demais colegas de mestrado e doutorado que não citei mas que sempre me apoiaram

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M. Sc.)

CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS A BASE DE TITÂNIO COM ADIÇÃO DE Nb, Zr e Pd,  
PARA FINALIDADES BIOMÉDICAS

Gilberto Ribeiro Rigueti Pinto

Outubro de 2005

Orientadores: Dílson Silva dos Santos

Glória de Almeida Soares

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Neste trabalho foram analisados os efeitos dos elementos de liga Nb, Zr e Pd, adicionados ao titânio para finalidades biomédicas. Foram fundidas quatro ligas de titânio: Ti-13Nb, Ti-13Nb-0,05Pd, Ti-13Zr, Ti-13Zr-0,05Pd e analisadas juntamente com o Ti comercialmente puro. As técnicas utilizadas para caracterização da microestrutura foram: microscopia ótica, (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e difração de raio-X (R-X). Ensaio de microdureza também foram realizados em todas as amostras. Foram também realizados ensaios de imersão em solução simuladora de fluido corpóreo para as quatro ligas desenvolvidas, assim como para o titânio puro. As amostras após a imersão foram analisadas por MEV e EDS. Curvas de polarização potenciodinâmicas anódica foram geradas para cada liga, após os ensaios de imersão em solução simuladora de fluido corpóreo, permitindo a comparação do desempenho de cada liga quanto a sua resistência a corrosão. Os ensaios de microdureza mostram que, mesmo em baixa concentração, o Pd aumenta fortemente a dureza das ligas de Ti fabricadas neste trabalho. As ligas Ti-13Nb e Ti-13Nb-0,05Pd apresentaram melhor desempenho quanto à corrosão em solução simuladora de fluido corpóreo. Os resultados obtidos mostram que a adição de Nb ao Ti influencia positivamente no desempenho de bioatividade da liga.

Abstract of dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment to the requirements for the Degree of Master of Science degree (M. Sc.)

CARACTERIZATION OF TITANIUM ALLOYS WITH ADDITIONS OF Nb, Zr AND Pd, FOR  
BIOMEDICAL APPLICATIONS

Gilberto Ribeiro Rigueti Pinto

October / 2005

Advisors: Dílson dos Santos

Glória de Almeida Soares

Department: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

In this present work, the effects of the alloying elements Nb, Zr and Pd, in titanium alloys for biomedical applications were observed. Four specific alloys were melted: Ti-13Nb, Ti-13Nb-0.05Pd, Ti-13Zr and Ti-13Zr-0.05Pd, together with titanium grade 2 were analyzed. The techniques used to the microstructural characterization were: optical microscopy (OM), scanning electronic microscopy (SEM), energy dispersion spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD). Microhardness tests were performed with all alloys. Immersion tests in a simulated body fluid (SBF) were also performed and analyzed through SEM and EDS.

The potential dynamic graphics were obtained after running potential dynamic tests with each alloy and pure titanium, resulting in comparison between alloys' corrosive performance. The microhardness tests suggest that even in very low concentration, Pd addition presents a significant increase in the alloys' hardness. The Ti-13Nb and Ti-13Nb-0.05Pd alloys presented better performance with regard to corrosion in simulated body fluid. The results obtained through immersion tests also indicate the positive influence of niobium addition in titanium with concern to bioactivity.

## Índice

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	3
	2.1 Características do Titânio	3
	2.2 Metalurgia do Titânio	5
	2.2.1 Solução Intersticial	11
	2.2.2 Solução Sólida Substitucional	13
	2.3 Descrição das Classes das Ligas de Titânio	15
	2.4 Biocompatibilidade do Titânio	17
	2.5 Bioatividade	20
	2.6 Corrosão	21
	2.7 Técnicas de Caracterização do Material	22
	2.7.1 Microscopia Ótica	22
	2.7.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	22
	2.7.3 Difração de Raio-x	23
	2.7.4 Ensaio de Microdureza	23
	2.7.5 Curva de Polarização	25
	2.8 Caracterização Biológica	25
	2.8.1 Solução Simuladora de Plasma Humano	25
3	Técnicas Experimentais	27
4	Resultados e Discussão	34
	4.1 Microestruturas	34
	4.1.1 Titânio Puro	34
	4.1.2 Ti-13Nb	36
	4.1.3 Ti-13Nb-0,05Pd	40
	4.1.4 Ti-13Zr	43
	4.1.5 Ti-13Zr-0,05Pd	45
	4.2 Microdureza Vickers	51
	4.3 Bioatividade	53
	4.3.1 Titânio Puro	53
	4.3.2 Ti-13Nb	55
	4.3.3 Ti-13Nb-0,05Pd	57
	4.3.4 Ti-13Zr	59
	4.3.5 Ti-13Zr-0,05Pd	61
	4.4 Corrosão	63
5	Conclusões	66
6	Sugestões para trabalhos futuros	67
7	Bibliografia	68

## 1. Introdução

O titânio, Ti, vem sendo largamente utilizado em diferentes aplicações desde a metade do século XIX, principalmente sob a forma de óxidos, tal como na indústria de tintas, onde ele é adicionado como pigmentos. Porém, o metal oriundo deste óxido somente passou a ser processado em meados do século XX quando então foi concebido o processo de redução do  $TiO_2$  para a obtenção do titânio puro.

Devido ao elevado custo de produção, a principal aplicação do titânio metálico se deu na indústria aeroespacial cujo valor agregado dos componentes é bastante elevado. Este desenvolvimento ocorreu principalmente durante a Guerra Fria. Nesta época, foi verificado que as propriedades físicas e mecânicas do titânio eram superiores à de vários outros metais e ligas metálicas e encontraram aplicações para fins estruturais, como nas indústrias químicas, com seus ambientes agressivos (ácidos ou básicos). O Ti conjuga elevada resistência à corrosão e mecânica quando comparado aos aços de um modo geral. Além destas aplicações, o Ti apresenta também uma ampla aplicação na área de biomateriais, por ser compatível ao corpo humano. Isto se deve à formação de uma camada de óxido altamente estável a qual confere a este metal elevada resistência à corrosão quando exposto aos fluidos corpóreos e interações com os tecidos. As aplicações mais correntes são as próteses estruturais ortopédicas, implantes dentais, “stents”, entre outros.

Dentre os metais, o titânio é o que apresenta um módulo de elasticidade mais próximo ao do osso humano. Todavia, ligas de Ti também podem apresentar um módulo de elasticidade mais baixo ainda, por isso são indicados para peças longas como as próteses femorais. Na corrida pelo aperfeiçoamento e melhor adequação dos materiais para fins biomédicos, as ligas de Ti têm sido projetadas e desenvolvidas de modo a suplantarem as carências estruturais e químicas do Ti comercialmente puro em

determinadas condições de trabalho. Isto resulta em melhores prognósticos, diminuindo o período de convalescença, que todo ato cirúrgico submete os pacientes.

Esta tese teve como principal objetivo desenvolver ligas originais a base de titânio com adição dos elementos químicos: Nb, Zr e Pd caracterizando estas ligas quanto à sua resistência mecânica (dureza) e à corrosão, além da influência da microestrutura e da adição dos elementos químicos nas propriedades físico-químicas tais como, dureza e resistência à corrosão de cada liga. Os resultados obtidos foram comparados a aqueles obtidos para o titânio comercialmente puro. Para se atingir tais objetivos foram realizados testes de caracterização microestrutural, microdureza, curvas de polarização potenciodinâmica, além de testes de biocompatibilidade, através da imersão, em solução simuladora de fluido corpóreo, de todas as ligas desenvolvidas. Os resultados obtidos são apresentados e discutidos no presente trabalho.

## 2. Revisão bibliográfica

### 2.1 - Características do titânio

O titânio, metal de transição do grupo IV B, é o quinto metal em abundância na crosta terrestre. Na natureza, a ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ) é a forma mineral mais comum, sendo este minério extraído de areias aluviais e depósitos rochosos e, atualmente, o mais explorado devido à escassez do rutilo ( $\text{TiO}_2$  tetragonal). Outras formas são o anastásio ( $\text{TiO}_2$ ), broquita ( $\text{TiO}_2$  ortorrômbico), perovisquita ( $\text{CaTiO}_3$ ), "sphene" ( $\text{CaTiSiO}_5$ ), e geiquielita ( $\text{MgTiO}_3$ ) [1].

Apesar da abundância, o titânio apresenta razoável dificuldade de beneficiamento e processamento, com dispendiosos custos de energia, restringindo seu uso às funções específicas e de elevado valor agregado. Algumas de suas características como elevada resistência e baixa densidade, o torna um metal bastante promissor para fins estruturais, principalmente quando se requer elevada resistência mecânica conjugada com baixo peso [1]. Em 1937, Kroll apresentou o processo de redução do tetracloreto de titânio no magnésio fundido, mas o uso comercial das ligas só teve início a partir da década 50, impulsionado pela indústria aeroespacial [2]. Hoje em dia, este metal possui amplo mercado com aplicações nas indústrias químicas, de geração de energia envolvendo ambientes marinhos, biomédicas e, sobretudo para fins aeroespaciais.

Sua baixa densidade de  $4,51\text{g/cm}^3$  associada à elevada resistência mecânica confere ao titânio uma similaridade em relação aos duralumínios [1], além do possível ganho de resistência mecânica através da adição de elementos de liga e tratamentos térmicos mantendo a baixa densidade na liga. Seu alto ponto de fusão ( $1820^\circ\text{C}$ ) permite o desempenho de suas funções estruturais em altas temperaturas sem perdas significativas nas suas propriedades mecânicas. Outra característica importante é a

capacidade de resistir a uma ampla variedade de agentes corrosivos, e de formar ligas com pseudo-elasticidade e efeito memória de forma [3].

Para aplicações ortopédicas o Ti e suas ligas são fortemente recomendados conforme as explicações de Steineman et al [4], que afirmam que a verdadeira equiparação mecânica entre o osso e o material de implante está na razão entre limite de escoamento e módulo de elasticidade. Este valor, para osso cortical humano, é igual a 0,67% sendo somente equiparado pelas ligas de titânio. Outro fator importante é a boa resistência à fratura e ductilidade em níveis mais elevados que outros metais tradicionais. A tabela 1 relaciona as densidades de diferentes materiais metálicos e materiais biológicos, enquanto que a tabela 2, mostra exemplos de ligas de Ti utilizadas para fins ortopédicos em comparação com o osso humano.

**Tabela 1-** Densidade de metais e materiais biológicos [5].

<b>Material</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>
Osso cortical	~2,0
Fluorapatita	3,22
Aço inoxidável 316L	8,0
Titânio	4,51
Ti6Al4V	4,40
Dentina	2,14
Esmalte dentário (98% Hidroxiapatita)	2,97

**Tabela 2-** Propriedades mecânicas das ligas ortopédicas para fins biomédicos em comparação ao osso cortical [5].

Especificação da liga	Microestrutura	Módulo de elasticidade E (GPa)	Limite de escoamento (MPa)	Limite de resistência (MPa)
Ti Comercialmente puro	$\alpha$	105	692	785
Ti-6Al-4V	$\beta/\alpha$	110	850-900	960-970
Ti-6Al-7Nb (protasul-100)	$\beta/\alpha$	105	921	1024
Ti-13Nb-13Zr	$\alpha/\beta$	82	1020	1020
Co-Cr-Mo	(Austenita cfc + hc)	200-230	275-1585	600-1700
Aço Inoxidável 316L	Austenita	200	170-750	465-950
Osso cortical	Compósito viscoelástico (hidroxiapatita + colágeno)	10-40	-	90-140

## 2.2. Metalurgia do Titânio

O titânio apresenta duas formas alotrópicas em condições de equilíbrio termodinâmico. Acima de 882 °C o titânio é cúbico de corpo centrado, ccc, constituindo a fase matriz denominada por fase  $\beta$  e, abaixo desta temperatura o titânio apresenta estrutura hexagonal compacta, hc, denominada por fase  $\alpha$ . No diagrama de equilíbrio os domínios destas duas fases são divididos pela linha  $\beta$ -transus, a qual é de grande importância para ligas de titânio, isto porque, seu deslocamento é determinado pela adição de elementos de liga, estabilizando a fase favorecida através da presença dos elementos em questão. Os diagramas podem ser sistemas  $\beta$  isomorfos,  $\beta$

eutéoides e  $\alpha$  estabilizados, [2]. A transformação alotrópica dessas duas fases pode ocorrer por meio de nucleação e crescimento de grão ou por meio de maclação gerada por tensões termoelásticas quando ocorre rápida variação de temperatura, gerando assim fases secundárias [6,7].

As fases secundárias são de natureza metaestável e, assim como os compostos intermetálicos, elas podem estar presentes nas ligas de titânio quando estas são processadas em determinada composição química e temperatura [3,7,8]. Dentre estas fases as principais são  $\alpha'$  (hexagonal) e  $\alpha''$  (ortorrômbica) ambas denominadas de fase martensíticas [7], produzidas com aplicação de elevada taxa de resfriamento através de um mecanismo adifusional [1,7]. A fase  $\omega$  é proveniente de um processo produzido por têmpera a partir da fase  $\beta$  ou mecanismo atômico através da rejeição de soluto de  $\beta$  para  $\omega$  [8].

Torna-se possível alterar o panorama das fases existentes através da adição de elementos  $\beta$ -estabilizadores, deslocando  $\beta$ -transus e também distanciando o limite de transformação martensítica inicial ( $M_s$ ) e final ( $M_f$ ) em diferentes faixas de temperaturas. Outras fases também presentes e pouco citadas na literatura são as fases  $\beta_1$  e  $\beta_2$ . Estas fases estão presentes apenas em temperaturas acima de  $\beta$ -transus em sistemas ternários, onde ocorre imiscibilidade de elementos de liga na fase  $\beta$ , derivando em duas fases distintas.

A temperatura inicial de transformação martensítica é uma função da taxa de resfriamento e composição da liga. Em situação de variação de taxa de resfriamento tem-se um limite, a partir do qual o limiar de transformação inicial não varia. Já a homogeneidade da composição depende da capacidade de difusão dos elementos químicos, a qual é controlada pelo tempo e temperatura a qual a liga está submetida. Em geral a adição de metais de transição são benéficas ao aumento da resistência mecânica das ligas de Ti. Entretanto, alguns elementos tal como Ni, e e Co, por

possuírem baixa solubilidade sólida no Ti, tendem a formar compostos intermetálicos, o que provoca a degradação das propriedades mecânicas das ligas.

A martensita pode ser classificada de acordo com a sua forma. A martensita massiva apresenta aspecto homogêneo onde zonas de 50 a 100  $\mu\text{m}$  são divididas por zonas menores que 1  $\mu\text{m}$ , sem qualquer referência ao plano de hábito original devido à ausência de fase  $\beta$ . Já a martensita acicular apresenta desorganização das placas devido à possível retenção de fase  $\beta$  com aumento da concentração de soluto possibilitando a determinação do plano de hábito.

A estrutura Widmanstätten ( $\alpha + \beta$ ) é característica das ligas diluídas. Quando estas ligas são resfriadas rapidamente ocorre nucleação e crescimento da fase alfa a partir dos contornos de grãos cristalinos e do próprio contorno da fase alfa. Essa fase apresenta-se como um emaranhado de agulhas paralelas em matriz de  $\beta$  [3].

Esta estrutura é relatada por Brooks [3] que mostra os efeitos do tratamento térmico e seu resfriamento lento na microestrutura da liga Ti-6Al-4V. Foi observado que a elevação da temperatura no domínio do regime bifásico, ou seja abaixo da linha  $\beta$ -transus, promove o surgimento da fase  $\alpha$  sob a forma de placas finas, nucleadas a partir do contorno de grão da fase  $\beta$  e quando estas placas se interceptam produzem novos contornos que geram assim novas orientações para nucleação e crescimento da fase  $\alpha$  embebida em  $\beta$ , tal como mostrado no diagrama esquemático da figura 1.

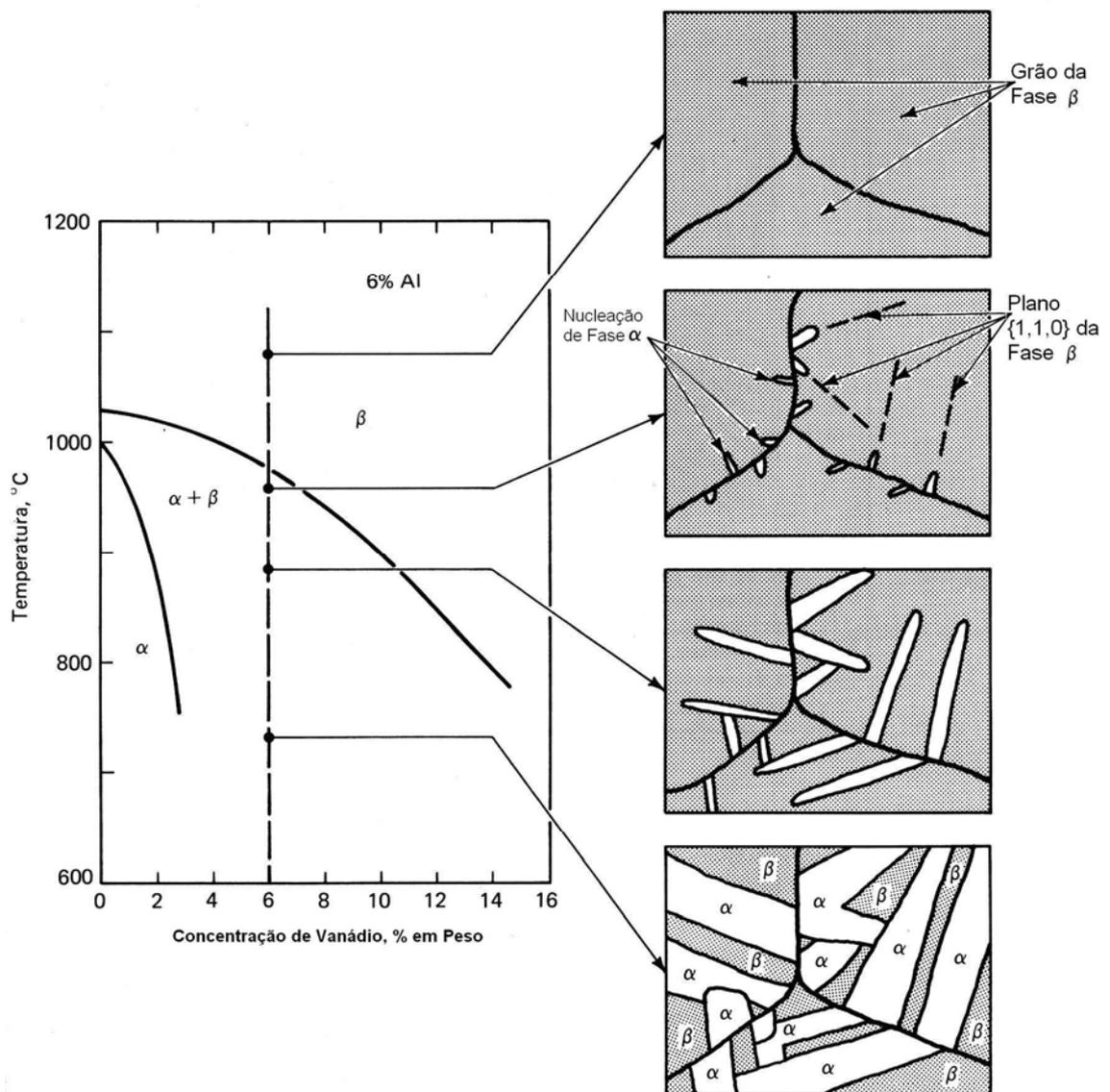


Figura 1 - Diagrama esquemático da formação da estrutura de Widmanstätten na liga Ti-6Al-4V. [3]

Observa-se na figura 1 que quanto maior a temperatura, ainda que abaixo da temperatura de transição  $\alpha$ - $\beta$ , mais fina serão as placas que se precipitam na estrutura da fase.

As transformações que ocorrem no Ti e suas ligas são dependentes da temperatura de trabalho, da taxa de resfriamento e microestrutura inicial. É preciso lembrar que o processo de transformação martensítica é adifusional, envolvendo

movimento cooperativo de átomos que resultam em mudança homogênea microscópica dos cristais da rede. Numa liga, os efeitos da adição dos elementos provocam mudanças nos parâmetros elásticos que podem afetar as condições sob as quais transformações independentes da temperatura ocorrem. O efeito local do uso de elementos de liga inibe o movimento dos planos atômicos reduzindo as distâncias sobre as quais as regiões atômicas podem cooperar diminuindo a velocidade de transformação, provocando assim a competição entre os dois mecanismos que são a transformação martensítica ou nucleação com crescimento da fase.

A transformação por deformação plástica das ligas de titânio metaestáveis com estrutura do tipo ccc também é possível. A martensita induzida por deformação é formada através de aplicação de tensão em ligas do tipo beta que passaram por tratamento de têmpera e que são caracterizadas pelo seu baixo módulo de cisalhamento. Em situações atérmicas, a transformação martensítica da rede cristalina ccc responde à tensão aplicada através da maclação [3].

A adição de elementos de liga altera a temperatura de transformação alotrópica. Os elementos que elevam o limiar de transformação são chamados de alfa estabilizadores, pois estendem o domínio da fase alfa no diagrama binário de fases. Os elementos que diminuem a temperatura de transformação para valores menores que 882°C são considerados elementos beta estabilizadores. Estes são divididos em dois grupos: os  $\beta$ -isomorfos e os  $\beta$ -eutetóides.

Os elementos  $\beta$ -isomorfos como nióbio, vanádio e molibdênio, possuem solubilidade limitada na fase  $\alpha$ , tendo sua concentração diretamente proporcional à queda de  $\beta$ -transus. O grupo  $\beta$ -eutetóide é representado por elementos como o cobre, o ferro e o cromo, por exemplo, que possuem solubilidade restrita no Ti e portanto formam compostos intermetálicos. A figura 2 mostra três diagramas de fases do Ti com elementos estabilizadores das fases  $\alpha$  e  $\beta$ .

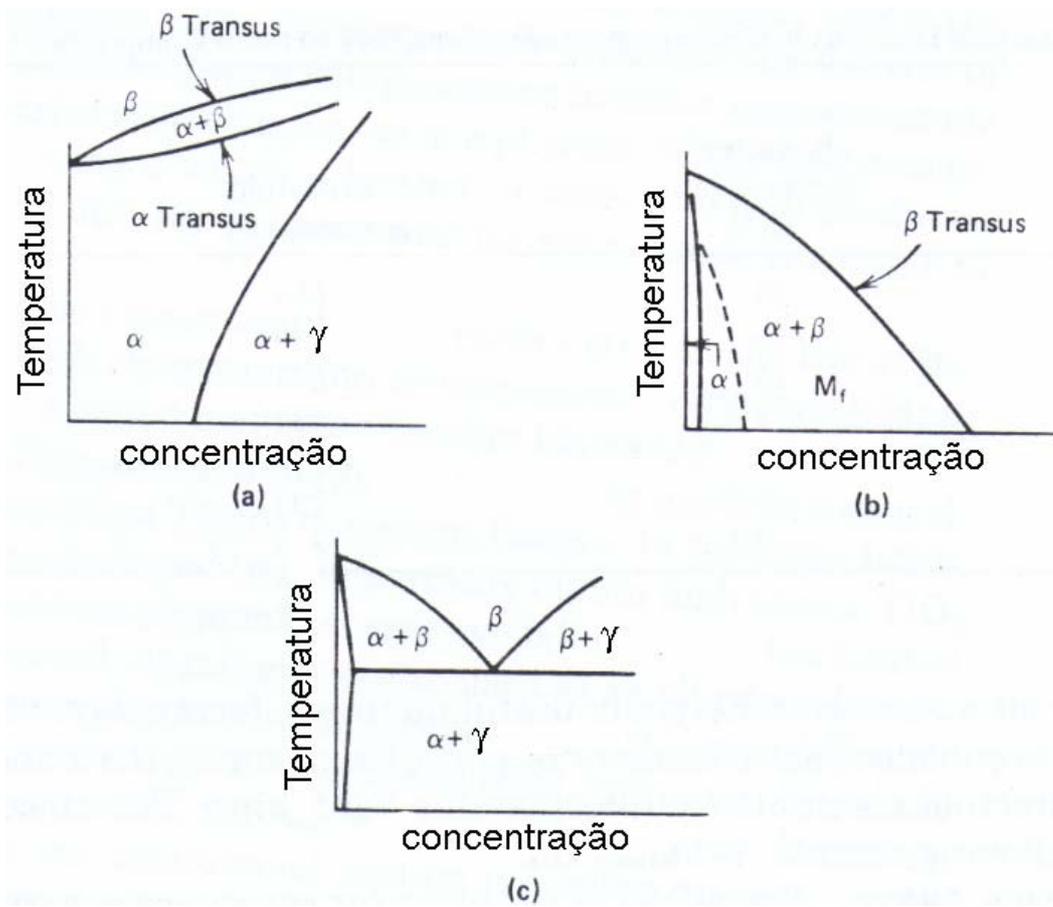


Figura 2: Diagrama de fase: (a)  $\alpha$ -estabilizado, (b)  $\beta$ -isomorfo e (c)  $\beta$ -eutetóide [3].

### 2.2.1. Solução intersticial

O titânio puro é caracterizado pelo seu grau de pureza quanto à presença de elementos intersticiais. Estes elementos alteram fortemente as propriedades físicas do titânio. As classes de alta pureza têm baixo teor de elementos intersticiais e por isso tem baixa resistência mecânica. Os elementos intersticiais de adição ao Ti são: C, H, O e N. O carbono possui maior tendência à formação de precipitados devido a sua baixa solubilidade no Ti [3]. O hidrogênio apresenta elevada difusibilidade e solubilidade no Ti devido ao raio atômico reduzido, tendo poucos efeitos sobre as propriedades mecânicas quando em baixa concentração. Quando este forma hidreto de titânio, há uma redução drástica na ductilidade, tornando o Ti extremamente frágil.

O Nitrogênio e o Oxigênio têm grande impacto na ductilidade do material. Eles aumentam sua dureza até torná-lo totalmente frágil a uma concentração abaixo do limite de solubilidade do titânio, pois impedem a formação de planos de macla, os quais são responsáveis pela ductilidade do titânio puro. Estes elementos também favorecem a transformação de fase adifusional, levando à formação de microestruturas bifásicas, principalmente microestrutura de Widmanstätten.

O carbono em até 0,3% aumenta razoavelmente a resistência do titânio, porém reduz sua ductilidade, provocando endurecimento pela presença do carbeto TiC quando excede o limite de solubilidade [1]. O carbono, nitrogênio e o oxigênio são  $\alpha$ -estabilizadores enquanto o hidrogênio é  $\beta$ -estabilizador [3]. A inserção de elementos de liga intersticiais confere ao Ti puro diferentes classificações comerciais as quais diferem pelo grau de pureza de acordo com a concentração desses elementos intersticialmente como demonstrados na tabela 3 a seguir.

**Tabela 3-** Composições e propriedades mecânicas em variações de graus do Ti [3]

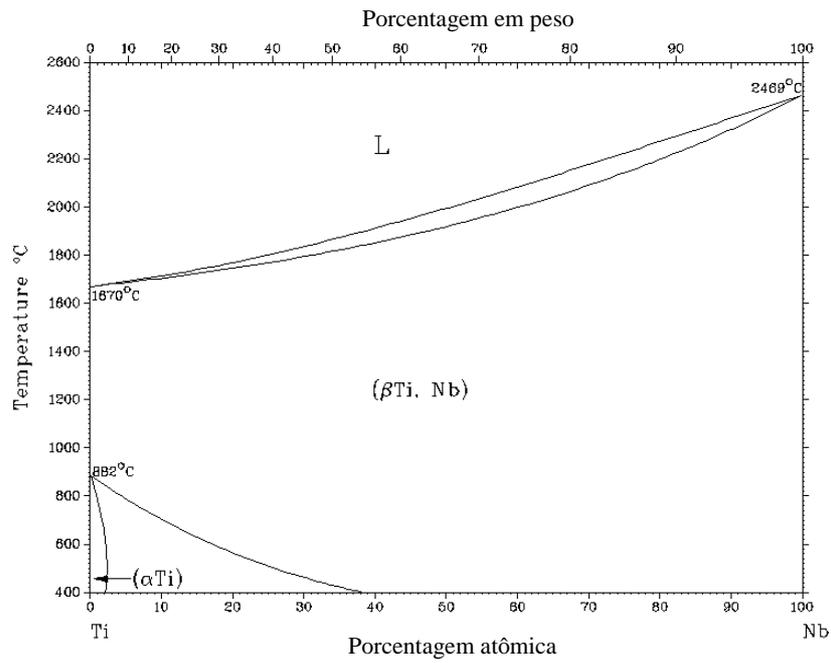
	Grau 1	Grau 2	Grau 3	Grau 4
Porcentagem máxima (em peso) em solução sólida				
Nitrogênio	0,03	0,03	0,05	0,05
Carbono	0,10	0,10	0,10	0,10
Oxigênio	0,18	0,25	0,35	0,40
Hidrogênio	0,125	0,0125	0,0125	0,0125
Limite de resistência, MPa	350	500	650	800
Limite de escoamento, MPa	250	400	550	700
Alongamento, %	24	20	18	15

O complemento desta classificação é constituído por ligas contendo elementos em solução substitucional, como o titânio grau 7, que contém 0,2%Pd.

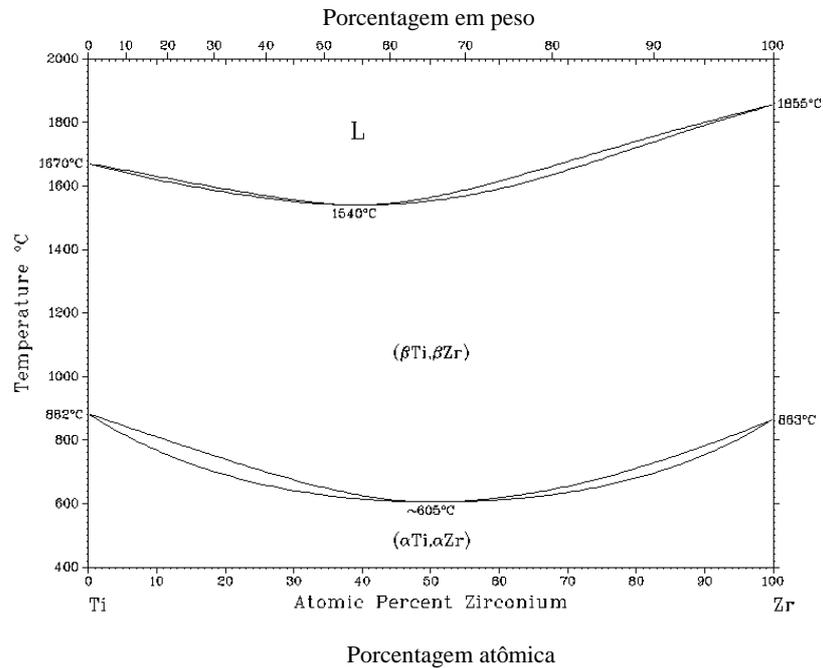
### 2.2.2. Solução sólida substitucional

Inúmeros elementos metálicos podem estar em solução sólida substitucional no titânio, sem formar compostos intermetálicos e, por conseguinte, alterando as temperaturas de transformação alotrópica. O tântalo, o nióbio e o vanádio são beta-isomorfos e não formam compostos intermetálicos. Dentre esses elementos, o vanádio possui maior efeito nas propriedades mecânicas como elemento de liga [3,6]. Sistemas eutetóides são formados por paládio, cromo, ferro, cobre, níquel, cobalto, manganês e outros metais de transição. Devido a sua baixa solubilidade na fase alfa esses elementos reduzem a temperatura de transformação  $\beta \rightarrow \alpha$  e assim sendo, quando combinados a elementos beta-isomorfos, para estabilizar a fase beta, previnem a formação de composto intermetálicos em altas temperaturas. O zircônio e rânio são peculiares por se adequarem à fase  $\alpha$  e a  $\beta$ , pois são isomorfos ao titânio, ou seja possuem a mesma estrutura hexagonal e também sofrem transformação alotrópica passando para ccc em temperaturas elevadas [3]. O alumínio também tem alta solubilidade, porém aumenta consideravelmente a temperatura de transformação da fase  $\beta$  em  $\alpha$ . O alumínio e o zircônio são normalmente usados em ligas bifásicas, do tipo alfa e  $\alpha+\beta$ , estando presentes na maior parte das ligas comerciais, pois além da solubilidade em ambas as fases, aumentam consideravelmente a resistência mecânica em altas temperaturas (fluência). Os elementos de solução substitucional mais promissores são o Al, Si, V, Zr, Nb e Sn, pois têm pequenas diferenças de tamanho em relação ao titânio e são viáveis economicamente. O paládio é acrescentado com a finalidade de melhorar a resistência à corrosão assim como o níquel e o molibdênio [8,9].

A figura 3 a seguir mostra dois diagramas de fases típicos da estrutura  $\beta$ -eutetóide e  $\beta$ -isomorfo [10].



(a)



(b)

**Figura 3** – Exemplos de diagramas beta estabilizadores. Diagramas de fase dos sistemas: (a) Ti-Nb, β-eutetóide e (b) Ti-Zr, β isomorfo [10].

## 2.3-Descrição das Classes de Ligas de Titânio

### Alfa e Próximo a Alfa

Estas ligas apresentam  $\beta$ -transus acima de 800°C, não permitindo a alteração da microestrutura com tratamentos térmicos. Pode-se obter o endurecimento dessas ligas por controle do tamanho de grão através de trabalho a frio seguido de recozimento. A invariabilidade microestrutural favorece a soldabilidade [5], pois não possibilita segregação de elementos de liga na zona de fusão, onde as temperaturas são superiores à  $\beta$ -transus. A difusão nas áreas de solda favorece a formação de estruturas martensíticas.

No entanto, essas ligas apresentam pouca forjabilidade, além de estreitas faixas de temperaturas de forjamento se comparadas a ligas  $\alpha/\beta$  ou  $\beta$ , especialmente a temperaturas abaixo da temperatura de transformação. Essas ligas apresentam também baixa ductilidade, com uma forte tendência à formação de trincas internas e na superfície do metal.

O endurecimento é conseguido por meio da própria solução sólida e precipitação de compostos intermetálicos. As ligas  $\alpha$  que contêm Al, Sn ou Zr são preferenciais para aplicações tanto sob alta quanto a baixas temperaturas. Essas ligas têm maior resistência à fluência que ligas do tipo bifásicas ( $\alpha/\beta$ ) ou  $\beta$ .

### Alfa-Beta

Ligas contendo elementos  $\beta$ -estabilizadores como o Ni, V, Fe, Mo, Cr e Ta permitem alteração da microestrutura por meio de tratamentos termomecânicos [6] pois possuem temperaturas de transição alotrópicas relativamente baixas o que possibilita retenção de fase  $\beta$ , em temperatura ambiente e a manipulação da mesma.

Quando elementos de liga não estão em concentração suficiente, o comportamento da liga será do tipo alfa sempre que for trabalhado em baixas taxas de resfriamento. Também é possível alterar a concentração dos elementos de liga nas suas respectivas fases devido à maior afinidade dos elementos ccc pela fase beta, por exemplo.

### **Beta e Próximo a Beta**

São ligas caracterizadas pela obtenção de fase  $\beta$  retida após o resfriamento rápido (têmpera), pois a fase  $\beta$  apesar de ser ccc, não apresenta maior ductilidade quando comparada à fase alfa. Isto porque, a estrutura hexagonal permite maclação criando planos de deslizamento além dos planos basais. O Ti pode ainda ser endurecido por solução sólida e por processamento térmico abaixo de  $\beta$ -transus. Ele possui grande resistência mecânica e aumenta a dureza quando envelhecido entre 450-650°C, onde ocorre nucleação de fase  $\alpha$  e fina transformação da fase  $\beta$ . As principais vantagens são a maior capacidade de trabalho a frio comparada às ligas  $\alpha$  e  $\beta$ , e maior capacidade de endurecimento, mesmo em peças espessas [7]. As desvantagens são: maior densidade, menor resistência à fluência e outra peculiaridade da liga  $\beta$  é a precipitação martensítica a partir da fase metaestável quando trabalhada a frio [11].

### **Tratamento Térmico**

As ligas de titânio respondem a tratamentos térmicos quando apresentam fase  $\beta$  suficiente para que ocorra transformação microestrutural. Logo a estabilidade da fase  $\beta$  a baixas temperaturas é fundamental para o processamento das ligas. A temperatura para formação de solução sólida de ligas de titânio geralmente envolve

aquecimento numa faixa estreita de temperaturas que tem a linha  $\beta$ -transus como média entre duas fases. Logo, a temperatura para o tratamento térmico dependerá da constituição da liga e das considerações descritas a seguir:

- Ligas tipo beta, quando trabalhadas acima da temperatura da linha  $\beta$ -transus possuem rápido crescimento de grão, portanto o tempo destinado para aquecimento das ligas deve ser apenas o necessário para permitir a difusão dos elementos betágenos.

- As ligas tipo alfa têm a seleção de temperatura para tratamento térmico em função das propriedades mecânicas que se quer atingir após o envelhecimento. Uma alteração na temperatura de tratamento para formação de solução sólida modifica a quantidade da fase beta presente e conseqüentemente muda a resposta ao envelhecimento.

A têmpera do titânio deve apresentar taxa de resfriamento alta o suficiente para impedir a difusão durante o resfriamento. A não difusão impediria a decomposição da fase  $\beta$  durante o envelhecimento impedindo assim, o aumento da resistência do material.

#### **2.4. Biocompatibilidade do titânio**

Quando são avaliados os elementos químicos da tabela periódica quanto à citotoxicidade é observado que alguns elementos do grupo 4B e 5B, que apresentam passivação espontânea, são inertes quanto a reações com células do sistema imune, causadas pelas interações químicas e mecânicas entre metal e tecido [9,12,13].

Os aços inoxidáveis, as ligas de cobalto, o titânio e suas ligas são os materiais normalmente empregados no uso clínico com características correspondentes a cada material.

Steineman [12] resumiu as reações eletroquímicas dos metais em três grupos quais sejam: i) reação de oxi-redução através da troca de elétrons na interface metal/meio; ii) por hidrólise, com troca de prótons dos hidróxidos de metal dissolvido e iii) formação de íons metálicos associados a moléculas orgânicas ou formando haptenos. Os aços inoxidáveis, devido principalmente à presença de níquel, apresentam estas três reações. O titânio, por possuir baixa condutividade elétrica, devido à existência de uma camada de óxido natural, apresenta característica isolante que impede qualquer uma destas reações. Esta característica é peculiar a poucos metais, dentre eles o Ti, Zr, Nb, Ta [13, 14].

O titânio foi indicado como material para implantes nas décadas de 40 e 50. Em 1969, Branemärk [15] introduziu o uso do titânio em implantes dentários ao mesmo tempo em que crescia o uso do metal em próteses femorais [16-18]. O uso do titânio tem aumentado como opção ao do aço inoxidável e ligas como Cr-Co-Mo, cujo desempenho a longo prazo estava comprometido devido a reabsorções ósseas associadas à corrosão e desgaste destas ligas. [17]

Por razões comerciais, uma liga utilizada na indústria aeroespacial Ti6Al4V ainda é amplamente utilizada como prótese onde o titânio puro graduado não corresponde às necessidades mecânicas necessárias para a função.

A presença do alumínio está associada com a deficiência de fósforo no sangue e em tecidos ósseos, pois os íons  $Al^{3-}$  combinam-se com o fósforo inorgânico. Suspeitas com possível associação do alumínio com o mal de Alzheimer têm sido levantadas [17]. Trabalhos de citotoxicidade in vivo e in vitro também comprovam os efeitos adversos do

vanádio sobre tecidos vivos [10,12,13]. O vanádio, presente na superfície da liga reage com o meio e forma o óxido do tipo  $V_2O_5$  com características extremamente agressivas às células. Ensaio de citotoxicidade realizados com elementos de liga individualmente por Eisembarth e colaboradores [19] observaram excelente desempenho do nióbio sobre o crescimento celular após 7 dias de cultura comparáveis ao Ti. Já o zircônio reduziu moderadamente a proliferação celular. Neste estudo, mostraram que o aço inoxidável 316L assim como o molibdênio apresenta efeitos adversos às células quando em contato.

Outro objetivo para obtenção de ligas para implantes ortopédicos está na redução do módulo de elasticidade para melhor simulação biomecânica nas próteses articulares, distribuindo a tensão recebida com máximo de isoelasticidade em relação ao osso reparado. As ligas de Ti tipo beta são as normalmente processadas para aumentar a resistência à tração, fadiga e tenacidade, mantendo baixo módulo de elasticidade [20,21]. Estas ligas contêm elementos como Nb, Ta, Zr, Pt, Pd e Nb, com excelente compatibilidade e alta resistência à corrosão [9,21].

## 2.5. Bioatividade

Os biovidros introduzidos por Hench [22] iniciaram uma nova geração de biomateriais, sendo chamados de bioativos, por apresentarem adesão ao tecido ósseo sem formação de invólucro fibroso. Foi notada a formação de hidroxiapatita cristalina similar à encontrada nos tecidos duros após a imersão em solução simuladora de plasma sanguíneo, cobrindo de maneira efetiva a superfície do material, e apresentando ligação química. A partir deste ponto, passou-se a considerar a formação desta camada mineral um pré-requisito para a ligação do material aos tecidos ósseos receptores [23].

Para realizar os ensaios em vitro foram formuladas várias soluções salinas fisiológicas com pH e concentrações iônicas próximas aos valores do líquido intersticial (plasma). Dentre as mais usadas estão as soluções de Hank e SBF (*simulated body fluid*), sendo a última revisada para se aproximar ao máximo do plasma sanguíneo [23-27]. As fases de fosfato de cálcio precipitadas em solução aquosa, como nestas soluções, são na maioria das vezes de fosfato di-cálcico ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), fosfato octacálcio ( $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_6$ ) e hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ). Esta última fase é a mais estável termodinamicamente e as outras são precursoras desta fase [28].

Uma grande polêmica existe sobre a composição da solução e dos depósitos gerados nesta solução [23-28]. Kim et al [24], demonstraram que a hidroxiapatita formada em SBF revisada apresentava grande semelhança aos precipitados obtidos nos ensaios in vivo.

Barrere et al [280] notaram que o carbonato e o magnésio são inibidores do crescimento do cristal de apatita, sendo o Mg fundamental para a adesão entre os cristais de apatita e o substrato metálico. Em seu experimento, o recobrimento de

titânio mais efetivo foi obtido com pH 6 em atmosfera de CO<sub>2</sub> numa solução simuladora com concentração iônica hiperconcentrada. Os mesmos autores provaram ser possível controlar a formação da apatita através da variação da concentração de carbonato na solução [28].

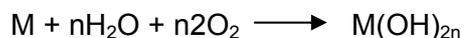
O Ti não possui, como as biocerâmicas, a capacidade de ligação química efetiva com o cálcio. Porém, por possuir grupos TiOH<sup>-</sup> sobre a camada de óxido quando em solução aquosa, a carga negativa permite interação com íons inorgânicos e moléculas orgânicas. Assim, sua superfície de óxido hidratado e a supersaturação de Ca e P nas soluções simuladoras permitem a precipitação de hidroxiapatita sobre o Ti [18,29].

## **2.6. Corrosão**

A presença de uma camada de óxido isolante inibe a geração de uma diferença de potencial entre a solução e o metal, o que interrompe o processo de corrosão eletroquímica em determinados meios. O titânio é suscetível à corrosão dependendo principalmente das condições de temperatura, pressão de O<sub>2</sub> e pH [30,31,32].

Em meios com íons fluoreto em concentrações superiores a 30 ppm a camada de óxido é completamente desestruturada, permitindo um ataque ao metal propriamente dito. Nos fluidos corpóreos a agressividade se dá devido a íons como Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>, entre outros. Todas as ligas apresentam, portanto, corrosão em determinadas condições, sendo necessários níveis toleráveis de dissolução para desempenhar uma função desejada. Para o Ti, a região de destaque no diagrama de Pourbaix [33] está entre o pH 5,5 / 7,8. Em águas salinizadas, pode se estender a valores de pH menores, pois, em meios biológicos ocorre a liberação de O<sub>2</sub> ativo assim como outros compostos reativos, por células presentes [30].

Em meios aerados como o biológico, onde a pressão de O<sub>2</sub> é de 25% da pressão atmosférica, a reação entre metal e ambiente ocorre conforme a equação:



onde o oxigênio é um agente oxidante [30].

## **2.7 Técnicas de caracterização do material**

### **2.7.1 Microscopia ótica**

No exame metalográfico, microscópios óticos são utilizados para analisar a microestrutura de superfícies opacas por reflexão. O contraste nas imagens resultam das diferenças das refletividades das microestruturas. A superfície da amostra é lixada e polida até atingir um acabamento espelhado seguido de um ataque químico. Esta seqüência permite revelar regiões de contorno de grão e da microestrutura das fases presentes [34,35].

### **2.7.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A microscopia eletrônica é similar à microscopia ótica, porém a luz visível é substituída por um feixe de elétrons colimados ao passar por lentes eletromagnéticas. Como o comprimento de onda do feixe de elétrons é muito menor que o comprimento de onda visível é possível obter aumentos com resolução de até 300 nm em focos de até 0,1 mm com imagens bidimensionais com detalhes topográficos da região observada. A técnica é utilizada na observação de amostras espessas, cujas superfícies devem apresentar-se metalizadas, ou condutoras, para que haja interação feixe-amostra. Os elétrons secundários gerados serão captados, gerando uma

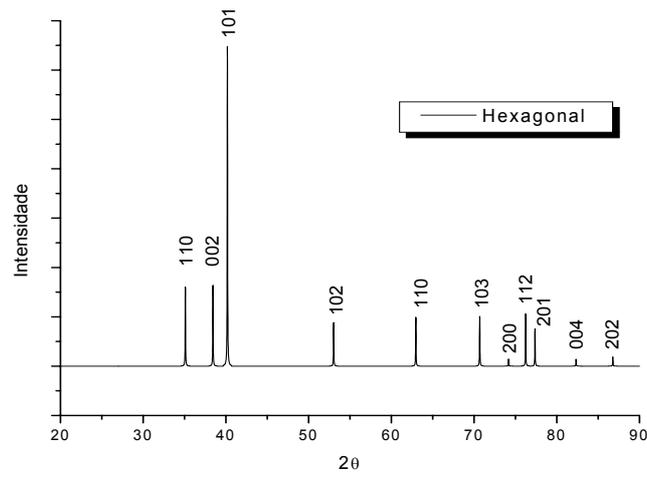
imagem ponto a ponto da superfície examinada após a amplificação do sinal, modulando o brilho de um tubo de raios catódicos. A profundidade de foco diferencia esta técnica das demais técnicas microscópicas [35], além de permitir o acoplamento de um sensor EDS (espectrômetro por energia dispersiva) que possibilita a qualificação dos elementos químicos presentes na amostra [36].

### **2.7.3 Difração de raios- x (DRX)**

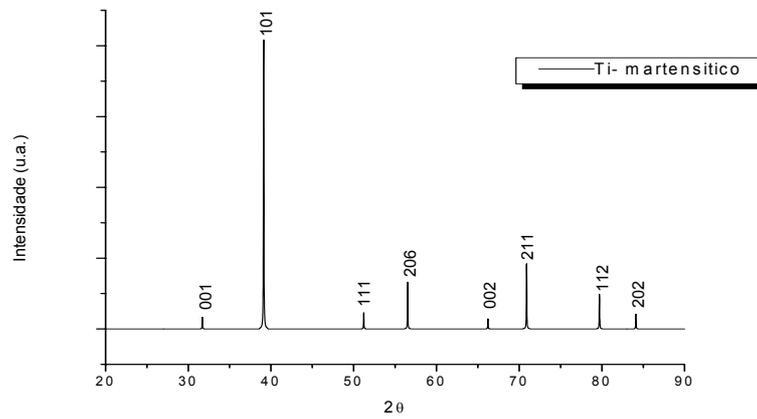
Na técnica de DRX, um feixe de raios-x é incidido sobre amostra em um ângulo tal que permite a sua reflexão. Essa reflexão tende a ocorrer nos planos atômicos da amostra. Como existe sempre um leve atraso entre um raio que incidiu sobre um plano e outro que incidiu em um outro logo abaixo, pode-se determinar a distância entre os planos através da lei de Bragg ( $n\lambda = 2d\sin\theta$ ). Logo podem ser obtido por esta técnica, a quantidade de fases presentes, a constituição dessas fases, grau de cristalinidade dessas fases, quantidade de fase cristalina em relação à amorfa e o tamanho dos cristais, de acordo com os parâmetros de rede do material. A figura 4 apresenta os difratogramas padrão do Ti puro [37].

### **2.7.4 Ensaio de microdureza**

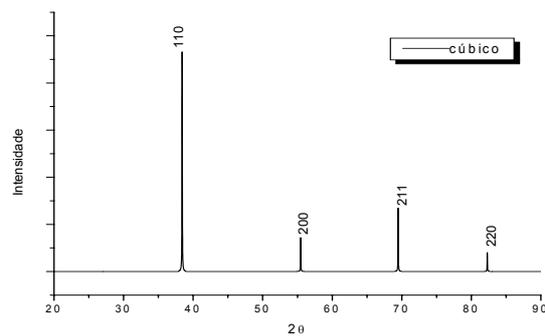
Este ensaio permite medir a resistência do metal a uma deformação plástica localizada. Um penetrador de diamante muito pequeno com a ponta piramidal é forçado com carga de um a cem gramas contra a superfície polida de um corpo-de-prova. A impressão é medida no microscópio para converter os dados obtidos em índice de dureza. Podemos usar as técnicas de ensaio de dureza Knoop (HK) ou Vickers (HV), pois são simples e efetivos [34].



(a)



(b)



(c)

**Figura 4** – Difractogramas padrões para o titânio puro sendo: (a) tipo  $\alpha$ , (b) martensítico e (c) tipo  $\beta$  [37].

### **2.7.5 Curvas de polarização potenciodinâmica**

A determinação experimental da curva de polarização de certo material, num dado eletrólito, pode ser feita por método potenciodinâmico. Ele é caracterizado pelo fato de ter como variável de controle o potencial. Para variar o potencial aplicado no corpo-de-prova em estudo, é necessário um potenciostato. Com ele o potencial do metal varia em relação ao eletrodo de referência, no sentido anódico ou catódico. Para cada valor do potencial imposto, o sistema demanda uma certa corrente que é suprida pelo próprio potenciostato [32].

## **2.8. Caracterização Biológica**

### **2.8.1 Solução simuladora de plasma humano**

Um teste laboratorial simples pode ser conduzido in vitro através do uso de soluções simuladoras de plasma humano, como exemplo a R-SBF (solução simuladora de plasma revisada) com concentração iônica idêntica ao plasma sanguíneo. Essas soluções foram propostas [24, 26, 38] partindo-se do pressuposto de que a formação de uma camada de apatita óssea na superfície do material é fundamental para a ligação dos biomateriais ao tecido ósseo. A amostra é polida e atacada quimicamente para então ser submetida a um ensaio de 7 dias, com imersão na solução escolhida a 37°C. As tabelas 4 e 5 mostram a composição química das soluções revisadas e convencionais e a concentração iônica das soluções revisada e convencional em comparação com o plasma sanguíneo [23, 24].

**Tabela 4** – Reagentes necessários para se preparar 1000ml de SBF[23,24].

Reagente	Pureza(%)	Quantidade	
		C-SBF	R-SBF
NaCl	99,5	8,036 g	5,403 g
NaHCO <sub>3</sub>	99,5	0,352 g	0,736 g
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	99,5	-	2,036 g
KCl	99,5	0,225 g	0,225 g
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .3H <sub>2</sub> O	99,0	0,238 g	0,238 g
MgCl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	98,0	0,311g	0,311 g
1M-HCl	-	20 ml	-
HEPES	99,9	-	11,928 g
CaCl <sub>2</sub>	95,0	0,293 g	0,293 g
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	99,0	0,072g	0,072 g
TRIS	99,0	6,118 g	-
1M-NaOH	-	-	1,5 l

C- convencional, R- revisado

**Tabela 5** – Concentrações iônicas calculadas a partir das quantidades dos elementos químicos dissolvidos e comparados com as concentrações do plasma sanguíneo [23,24].

	Concentração / mM		
	Plasma sanguíneo	C-SBF	R-SBF
Na <sup>+</sup>	142,0	142,0	142,0
K <sup>+</sup>	5,0	5,0	5,0
Mg <sup>2+</sup>	1,5	1,5	1,5
Ca <sup>2+</sup>	2,5	2,5	2,5
Cl <sup>-</sup>	103,0	148,8	103,0
HCO <sup>3-</sup>	27,0	4,2	27,0
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,0	1,0	1,0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,5	0,5	0,5

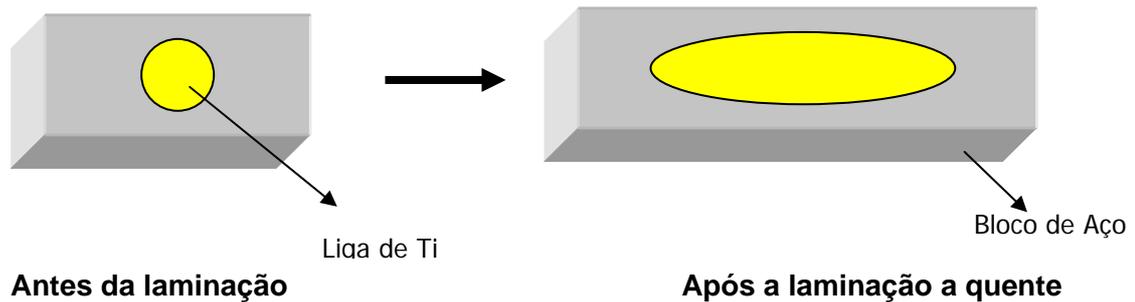
### 3. Técnicas Experimentais

As ligas estudadas no presente trabalho foram obtidas a partir da mistura dos elementos puros. Foram preparadas as seguintes ligas metálicas:

- Ti-13Nb
- Ti-13Zr
- Ti-13Nb-0,05Pd
- Ti-13Zr-0,05Pd

Essas ligas, desenvolvidas especialmente para esta tese, foram fundidas em forno de alta frequência sob atmosfera inerte de argônio. Um corpo de Ti puro, posto na parte superior do forno, foi usado como absorvedor de oxigênio. Antes da fusão foram feitas sucessivas lavagens com gás inerte intercaladas com vácuo de modo a retirar todo oxigênio residual do forno. As amostras foram fundidas e refundidas por 3 vezes para assegurar a homogeneidade da liga. A fusão das ligas foi feita no Laboratoire de Cristallographie de Grenoble, França, no âmbito do projeto de colaboração científica com o programa de Engenharia Metalúrgica e Materiais-PEMM/COPPE.

Como as ligas resultantes da fusão tinham o formato esférico, para serem laminadas elas foram embutidas em matrizes de aço a fim de facilitar o manuseio durante os sucessivos passes de laminação. As amostras foram laminadas a quente. A figura 5 mostra um diagrama do procedimento de embutimento das amostras das ligas de Ti antes e após a laminação a quente.

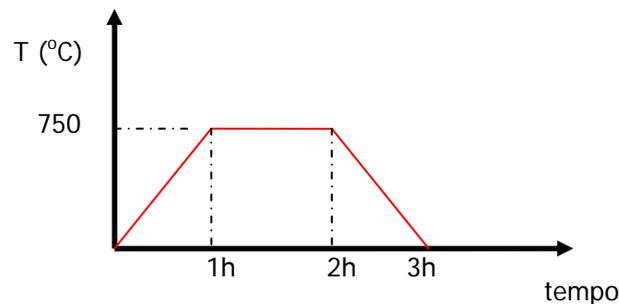


**Figura 5-** Processo de laminação a quente com amostras embutidas.

As amostras foram levadas ao forno pré-aquecido a 1100°C onde permaneceram por 1h até que todo bloco pudesse estar homogeneizado. O procedimento de laminação se deu em um laminador reversível, em 3 passes (ida, volta e ida) com intervalo de 15 minutos no forno para cada passe subsequente. Como resultado da laminação as amostras ficaram com espessura média de 1mm. Em seguida as amostras foram resfriadas ao ar até temperatura ambiente. Após o completo resfriamento as amostras foram desembutidas e cortadas, dependendo da sua dureza e espessura, com tesoura ou com disco de Carborundum de 0,05 mm de espessura.

Os pedaços de amostras planos foram severamente lixados com lixa 100 de SiC para a remoção de uma possível camada de óxido e de contaminação, por difusão de contaminantes oriundos do aço usado como matriz para laminação.

Para a recuperação parcial da microestrutura e remoção das tensões residuais induzidas pelo processo de laminação, todas as amostras foram encapsuladas em ampolas de quartzo e fechada sob vácuo. Em seguida elas foram tratadas a 750 °C em forno tubular. Cabe ressaltar que para evitar o choque térmico as ampolas foram colocadas em forno frio, o qual foi aquecido com rampa de aquecimento, suficiente para atingir a temperatura desejada em 1h, permanecendo no forno a 750 °C por 1h seguida de resfriamento no forno. A figura 6 mostra um diagrama do processo de tratamento térmico submetido às amostras.



**Figura 6-** Diagrama do procedimento de tratamento térmico utilizado para todas as ligas de Ti fabricadas no presente trabalho.

As amostras de Ti comercialmente puro, tipo ASTM B265 grau 2, com espessura de 1mm, que foram utilizadas no presente trabalho, foram cortadas na guilhotina. Entretanto não foram submetidas a nenhum procedimento termomecânico como as demais, exceto o que é necessário para o processamento industrial.

### **Polimento metalográfico**

As amostras, após o tratamento térmico, foram submetidas a uma nova etapa de lixamento, desta vez com lixas mais finas (400, 600 e 1200) e seguida de polimento com alumina 1 $\mu$ m. Após esta etapa, as amostras foram ainda polidas com 10% em volume ácido oxálico misturadas em solução de alumina 2  $\mu$ m na mesma proporção e em seguida lavadas com água corrente para a remoção de qualquer resíduo da superfície da amostra. A terceira etapa de polimento foi feita com solução de suspensão de sílica coloidal da Struers em 15 ml de volume peróxido de hidrogênio a 32% para 85 ml de solução. Após esta etapa, a amostra foi lavada com água e

detergente e rapidamente lavada com álcool e posteriormente secada com secador elétrico.

### **Metalografia**

Após a análise, no microscópio ótico em baixo aumento, do polimento da amostra, as amostras foram atacadas de modo a revelar a sua microestrutura segundo a recomendação da norma ASTM E 407 [39] onde utilizou-se solução de Kroll com 5% de ácido nítrico, 10% de ácido fluorídrico e 85% em volume de água. A técnica utilizada foi a de esfregar um algodão de 1 a 4 segundos na amostra e acompanhar a revelação da microestrutura.

As amostras foram observadas em microscópio Olympus modelo BX60M e Leica modelo DMRM . Foram obtidas imagens com diferentes aumentos de 50 a 1000x e as imagens foram digitalizadas diretamente após a sua captura.

Após a análise por microscopia ótica as amostras foram observadas no microscópio eletrônico de varredura, (MEV) de marca Jeol, modelo JSM6460LV. Foi utilizado o modo de feixe de elétrons secundários. Para efeitos da confirmação das fases e seus constituintes as amostras foram analisadas por EDS.

Um outro conjunto de amostras sem ataque prévio, foi submetido a testes de difração de Raios-x, DRX, a partir do qual foi possível determinar as fases presentes em cada liga e seus parâmetros de rede respectivos, além das suas estruturas. O modo de operação do DRX foi de 10 a 90°, 2 $\theta$  usando radiação Cu-K $\alpha$ . Os testes de DRX foram realizados no Laboratório do Núcleo de Catálise da COPPE, NUCAT.

Para efeitos de comparação e determinação das fases existentes, o espectro de DRX dos possíveis arranjos das fases de presentes no Ti, os difratogramas de raios-x

foram simulados a partir dos dados fornecidos no livro Pearson Handbook [37]. Estes dados foram introduzidos no programa de simulação de difratogramas de raios-x, Powder Cell, o qual é disponível gratuitamente na internet ([www.ccp14.ac.uk/tutorial/powdcell](http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/powdcell)).

### **Ensaio de Microdureza Vickers**

Duas amostras de cada liga, após o ensaio metalográfico, foram atacadas com solução de Kroll (10% HF, 5% H<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> e 85% H<sub>2</sub>O) e foram submetidas a testes de dureza Vickers. As amostras foram identadas através do uso do microdurômetro, marca Leitz Wetzlar, utilizando cargas de 100 g em períodos de 30 s.

Foram feitas medidas e comparadas com a tabela fornecida pelo fabricante do aparelho. Em média foram realizados 10 pontos por amostra em regiões centrais para evitar assim o efeito de borda.

### **Ensaio de Bioatividade**

Para avaliação do comportamento das ligas após um determinado período de imersão em solução simuladora de plasma, as amostras foram polidas para remoção da camada de óxido, lavadas com detergente e água e completamente secas, para submetê-las a limpeza ultra-sônica em acetona por 10 minutos. Finalmente, as amostras foram imersas em solução preparada e colocada em um frasco hermético, com volume de 23 ml e mantidas a temperatura controlada de 37,5 °C por um banho com controle por termostato. Os tempos de ensaio foram de 7 e 14 dias. A superfície a ser analisada quanto a precipitação de sais, deve apresentar-se inclinada em relação à superfície do líquido do frasco para evitar qualquer deposição espontânea.

A solução escolhida para os testes de bioatividade foi formulada por Andrade [40]. Esta solução destituída de solução tampão para controle de pH, porém com pH igual a 7,4. Seguindo a concentração dos reagentes, eles foram diluídos em 1000 ml de água tridestilada, conforme a tabela 6 mostrada a seguir:

**Tabela 6-** Reagentes e proporções usadas na preparação da solução para os testes de bioatividade [40].

1	NaCl	7,9764g
2	MgCl <sub>2</sub>	0,308g
3	KCl	0,3729g
4	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0,2737g
5	CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,08778g
6	NaHCO <sub>3</sub>	0,3539g
7	CaCl <sub>2</sub>	0,200g

Os testes de bioatividade foram realizados no laboratório de Biomateriais do PEMM-COPPE. Um conjunto de amostras foi retirado em 7 dias de teste, enquanto um outro conjunto continuou por mais 7 dias, totalizando 14 dias de teste. Os testes foram conduzidos em duplicata.

### **Caracterização das amostras em ensaios de bioatividade**

Para a análise das amostras submetidas a testes de bioatividade, as amostras foram resubmetidas à análise por MEV usando EDS. As amostras foram recobertas com um filme fino de ouro após a análise por EDS para proporcionar um contato

elétrico na superfície composta de sais e óxidos e permitir assim a observação com esse microscópio eletrônico de varredura. As amostras foram observadas com aumentos de 3.000 e 10.000 vezes.

### **Ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica**

Amostras das diversas ligas polidas metalograficamente foram embutidas em resina acrílica contendo um fio para contato elétrico e submetida a testes de polarização potenciodinâmica. Como solução foi utilizada a mesma solução simuladora usada nos testes de bioatividade.

Foi utilizada uma célula hermética, com borbulhamento de argônio antes da aplicação da rampa de potencial e durante o experimento de modo a desaerar o eletrólito.

Foram usados um contra eletrodo de platina, um eletrodo de calomelano saturado e a amostra como o eletrodo de trabalho. Os testes foram feitos com um potenciostato-galvanostato de marca AUTOLAB C81. Foi aplicada uma taxa de potencial, com taxa de 600 mV/h, desde o potencial de circuito aberto, que variou entre -250 mV a 200V/ECS (Eletrodo de Calomelano Saturado) até o potencial anódico de 2000 mV/ECS.

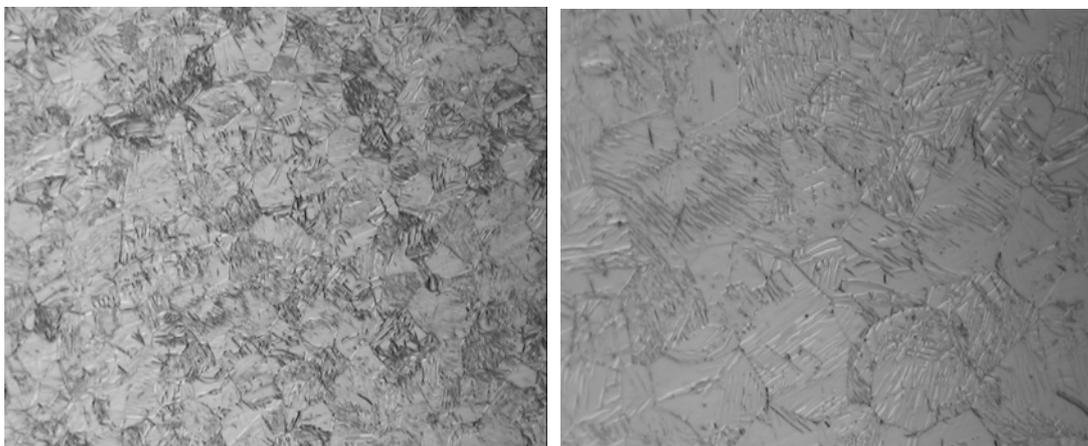
## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Microestruturas

A seguir serão apresentadas as micrografias obtidas por microscopia ótica e eletrônica de varredura das amostras do titânio puro e das ligas de titânio usadas no presente trabalho.

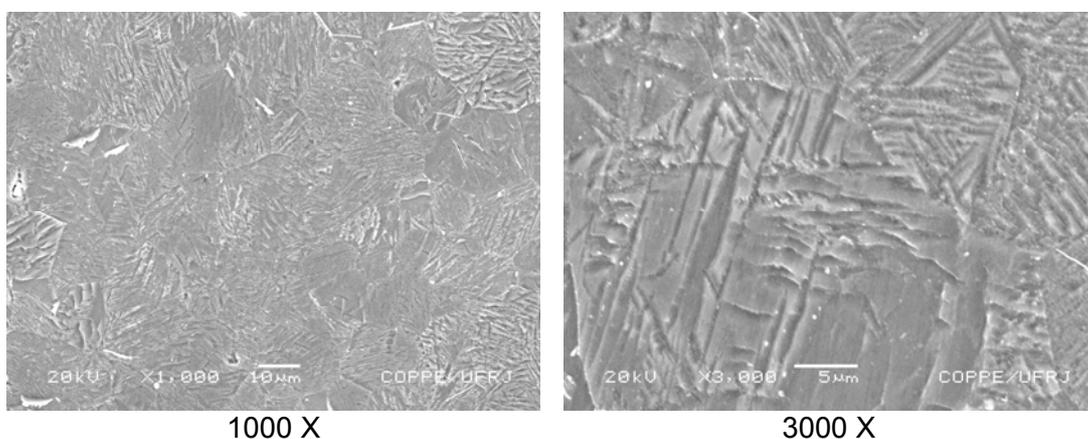
#### 4.1.1. Titânio puro

A figura 7 mostra a microestrutura do Ti comercialmente puro (grau 2), obtida por microscopia ótica em dois aumentos distintos de 200 e 500 X.



200 X                      50µm                      500 X                      20µm  
**Figura 7** – Micrografia ótica do titânio comercialmente puro.

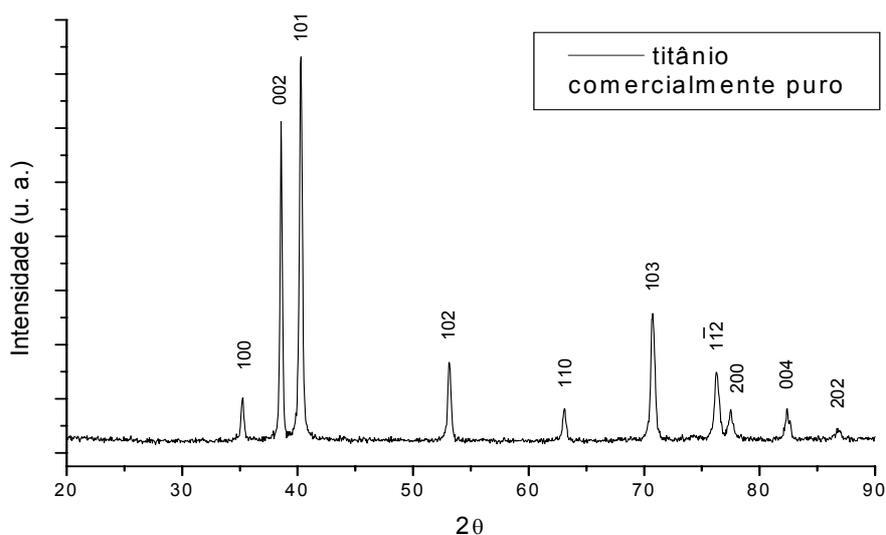
A figura 8 mostra a microestrutura do Ti comercialmente puro obtido por microscopia eletrônica de varredura em aumentos de 1000 e 3000x.



1000 X                      3000 X  
**Figura 8** – Micrografia eletrônica de varredura do titânio comercialmente puro.

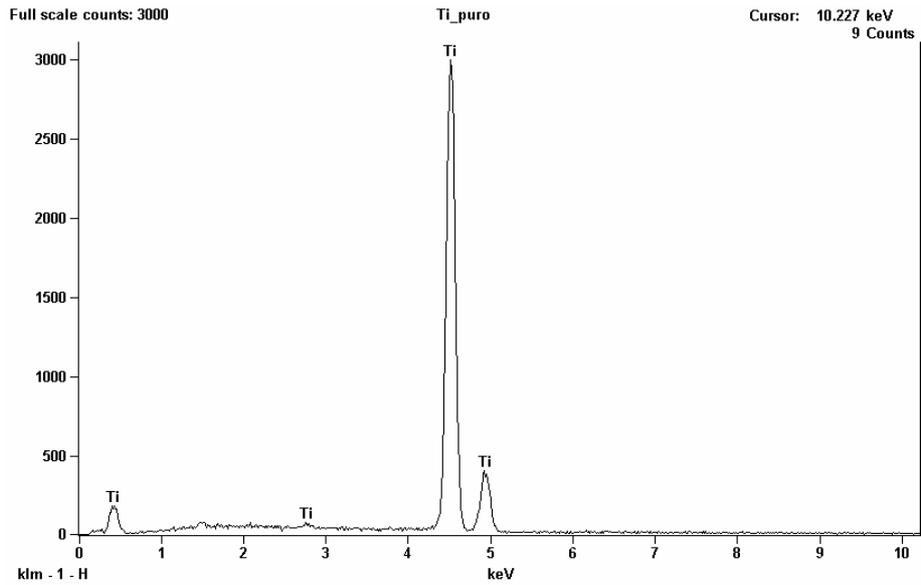
Observa-se nas figuras 7 e 8 uma microestrutura composta de grãos equiaxiais contendo bandas de deformação decorrentes do processamento a frio [3,6,7]. Esse material apresenta uma estrutura monofásica. A existência de elevada densidade de bandas de deformação pode ser entendida devido à baixa energia de falha de empilhamento, o que possibilita uma maior tendência a maclação do Ti Puro.

A figura 9 mostra o difratograma de raios-x obtido para o titânio comercialmente puro cujas micrografias foram mostradas nas figuras 7 e 8. Observa-se na figura 8 a presença de apenas a fase  $\alpha$ . Os picos relativos à fase  $\alpha$  apresentados no difratograma da figura 9 coincidem com picos indexados [37], o que confirma não haver nenhuma outra fase presente.



**Figura 9** - Difratograma de raios-x para o titânio comercialmente puro obtido em difratômetro com radiação  $\text{Cu K}\alpha$ .

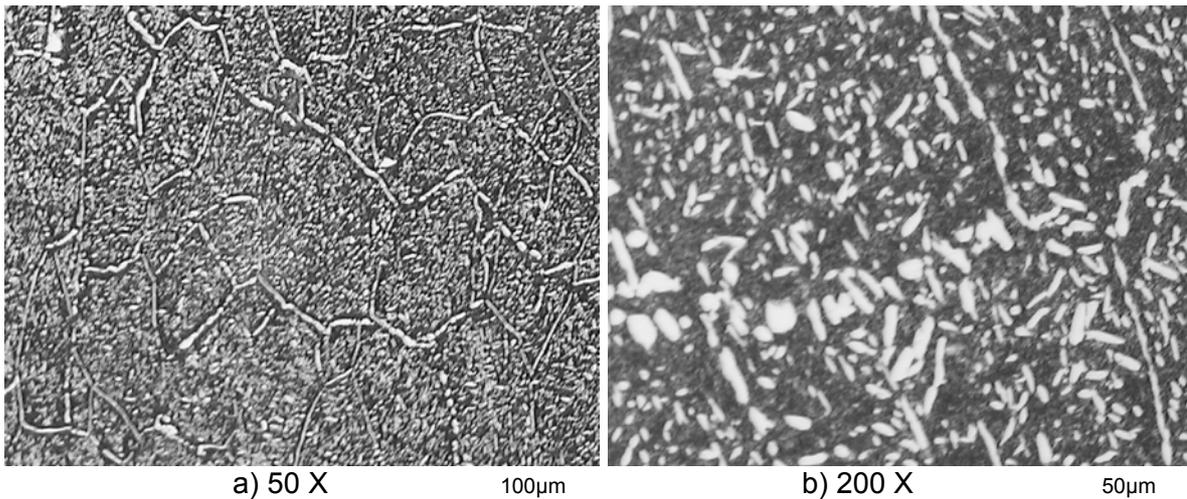
A figura 10 seguir mostra o espectro de EDS para a amostra de titânio comercialmente puro, a qual vem confirmar apenas a existência da fase  $\alpha$  no Ti puro analisado.



**Figura 10-** Espectro de EDS para a amostra de titânio comercialmente puro obtida durante a análise no microscópio eletrônico de varredura.

#### 4.1.2. Ti-13Nb

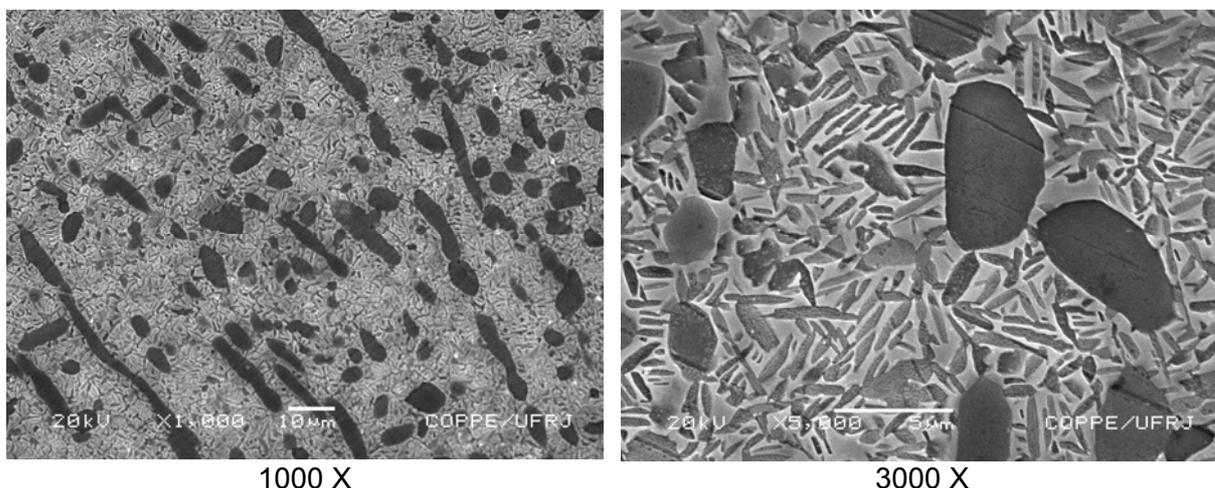
A figura 11 mostra a microestrutura do Ti-13Nb, obtida por microscopia ótica, onde se observa a existência de duas fases e grãos equiaxiais grandes em comparação com aquele do Ti comercialmente puro.



**Figura 11** – Micrografias obtidas por microscopia ótica para a amostra de Ti-13Nb

Observa-se, na figura 11a, a presença da fase de coloração clara, sendo esta a fase  $\alpha$ , precipitada tanto na região dos contornos grãos quanto nos interior dos grãos. Para um aumento maior (200X) no interior do grão, observa-se a presença de precipitados de forma esférica e em agulhas. Essa microestrutura é decorrente da presença de Nb na matriz do Ti, promovendo assim uma estrutura bifásica  $\alpha + \beta$  após o resfriamento, até à temperatura ambiente.

A figura 12 mostra a microestrutura do Ti-13Nb obtida por microscopia eletrônica de varredura onde se observa uma estrutura bifásica bem mais definida e em maior aumento (1000 e 3000X).

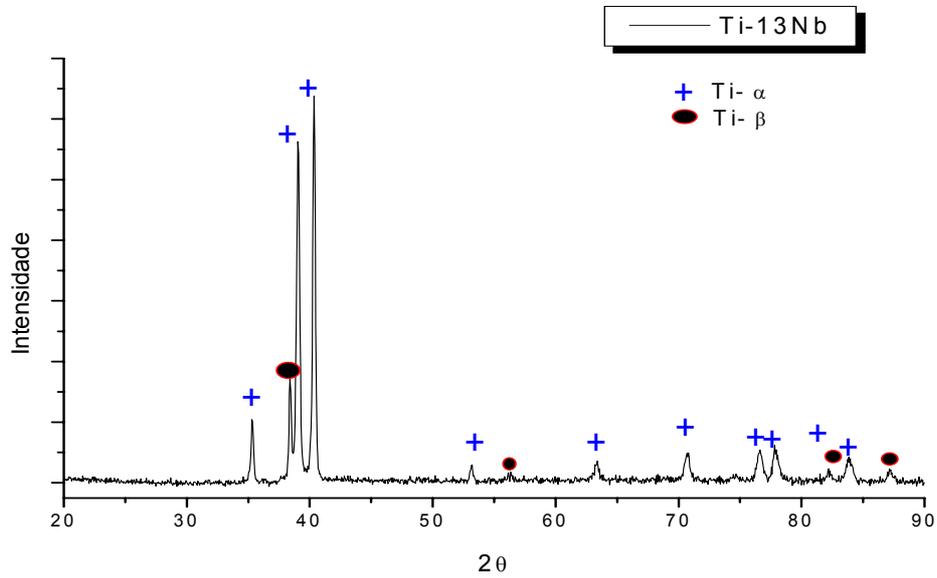


**Figura 12** – Micrografias obtidas por MEV para a amostra de Ti-13Nb

Observa-se, na figura 12, a presença da fase escura em dois tamanhos distintos, sendo eles sob a forma de longas agulhas interconectando-se e formando um contorno de fase e em um aumento ainda maior (3000 X) é observada uma elevada densidade desta fase sob a forma de pequenas agulhas.

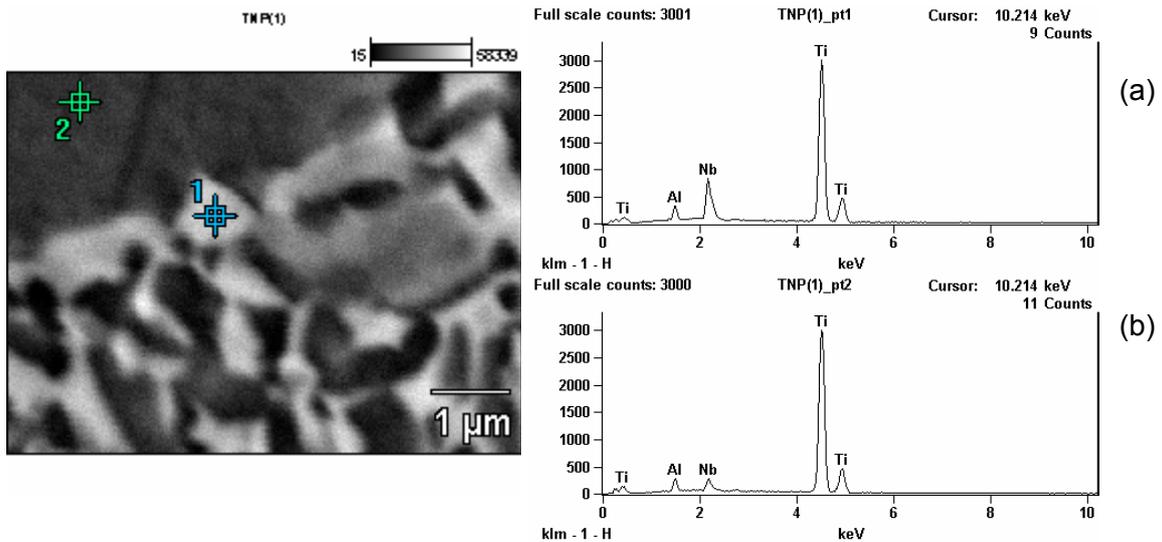
A figura 13 mostra o difratograma de raios-x obtido para o Ti-13Nb onde observa-se a presença das duas fases  $\alpha$ , nucleada em matriz de Windmanstätten, e  $\beta$ , tal como identificado. Observa-se, no difratograma da figura 13, que a fração volumétrica da

fase  $\alpha$  é bem superior à da fase  $\beta$ . Isto pode ser estimado através das relações entre as áreas abaixo dos picos principais de cada fase.



**Figura 13-** Difratoograma de raios-x para o Ti-13Nb obtido em difratômetro com radiação  $\text{Cu K}\alpha$ .

A figura 14 a seguir mostra os espectros de EDS para a amostra de Ti-13Nb, evidenciando as diferenças entre as concentrações de soluto entre as fases clara ( $\beta$ ) e escura ( $\alpha$ ).



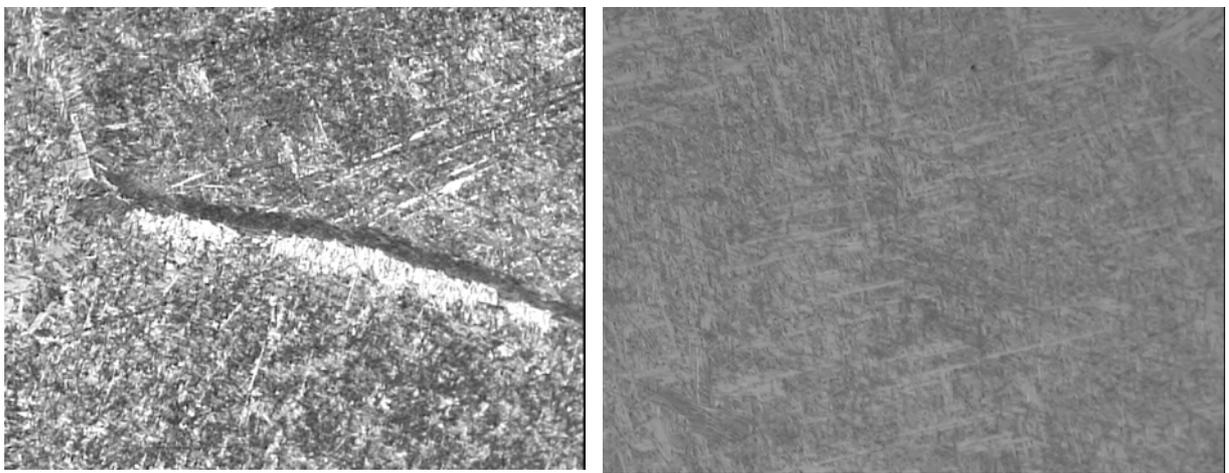
**Figura 14-** Espectro de EDS para a amostra de Ti-13Nb obtida durante a análise no microscópio eletrônico de varredura. (a) fase clara,  $\beta$ , região (1) e (b) fase escura,  $\alpha$ , região (2).

O Ti-13Nb apresentou, portanto uma microestrutura bifásica com fase  $\alpha$  globular precipitada tanto nas regiões de contorno de grão quanto dispersas no interior dos grãos sob a forma de agulhas na matriz da fase  $\beta$ . Nota-se a inversão da cor das fases quando analisadas por microscopia ótica em relação à microscopia eletrônica de varredura. Esta estrutura é comumente encontrada em ligas bifásicas (tipo  $\alpha + \beta$ ) após tratamento térmico. Os espectros EDS indicam maior concentração da fase  $\beta$  isomorfo na fase  $\beta$  como mostra a figura 14. Durante o resfriamento a partir do campo de  $\beta$  o Nb tende a segregar-se na fase  $\beta$  remanescente e ser expulso da fase  $\alpha$  que se transforma. Isto porque, o Nb é pouco solúvel na fase  $\alpha$  da matriz de Ti.

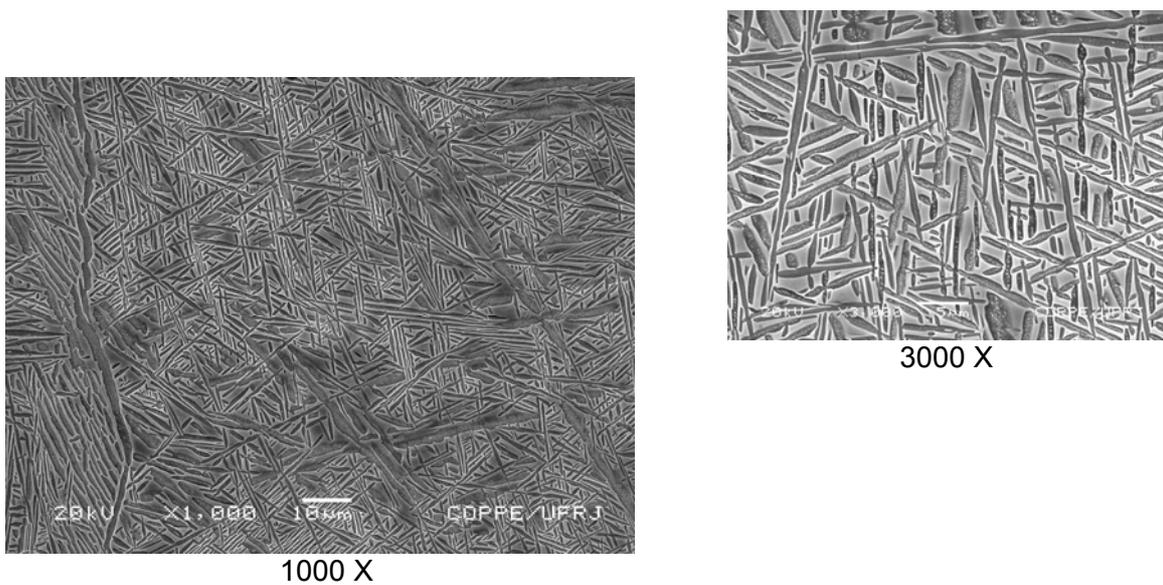
Através da relação entre as duas reflexões principais dos picos principais das fases  $\alpha$  e  $\beta$  presentes no difratograma de raios-x da figura 13, pode-se concluir que a fase  $\alpha$  possui maior quantidade em relação a fase  $\beta$ . A presença de fase  $\beta$  é consequência da adição de Nb, o qual possui estrutura ccc e portanto atua como um elemento  $\beta$ -estabilizador, tal como mencionado anteriormente na revisão bibliográfica. Com maior aumento, na análise realizada por MEV, é possível definir a precipitação secundária como sendo de duas formas predominantes, ou seja: precipitados grandes e coalescidos preenchendo os contornos de grãos e outra precipitação mais fina, sob a forma de agulhas dispersas aleatoriamente na matriz metálica, como observado na figura 12. Não há, portanto, uma forma de separar as duas morfologia de fases  $\beta$  presente na amostra de Ti-13Nb através da técnica de difração de raios-x. Isto porque elas possuem a mesma estrutura ccc e a diferença entre elas é o teor de Nb que se segrega em  $\beta$  durante o resfriamento.

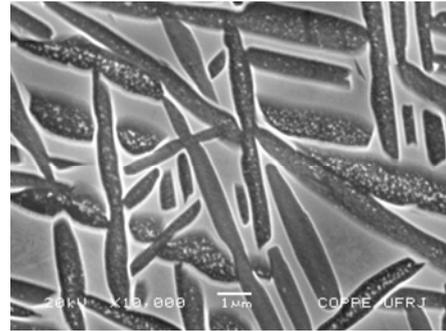
### 4.1.3. Ti-13Nb-0,05Pd

A figura 15 mostra a microestrutura da liga Ti-13Nb-0,05Pd, obtida por microscopia ótica, enquanto que a figura 16 mostra as micrografias do mesmo material, porém obtidas por microscopia eletrônica de varredura em maior aumento e melhor definição.



50X 100µm 200X 50µm  
**Figura 15** – Micrografias obtidas por microscopia ótica para a amostra de Ti-13Nb-0,05Pd.

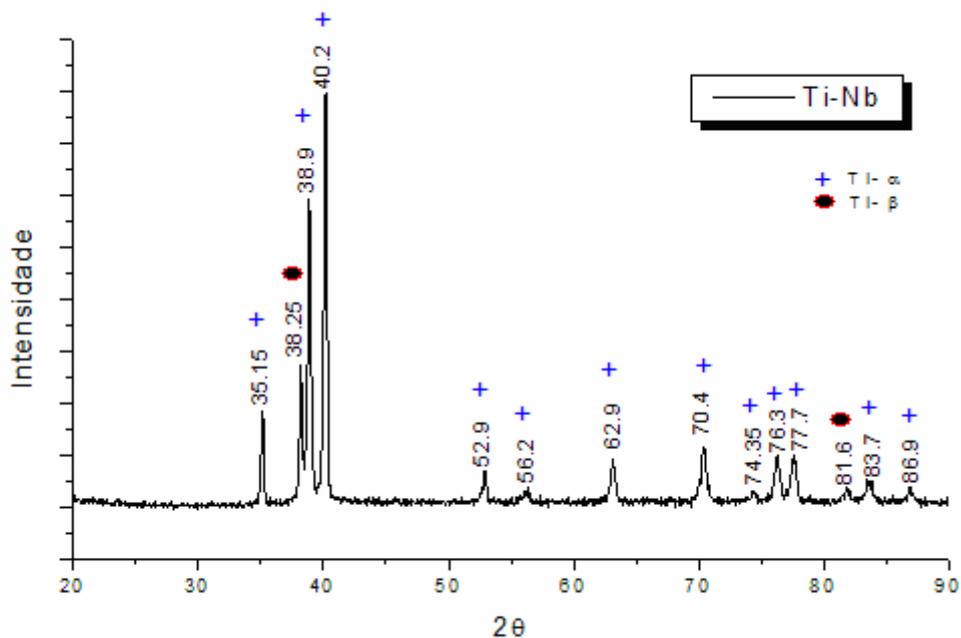




**Figura 16** – Micrografias obtidas por MEV para a amostra de Ti-13Nb-0,05Pd

Observa-se nas micrografias das figuras 15 e 16 que esta liga apresenta uma estrutura tipicamente bifásica a qual é característica da estrutura de Windmanstätten, como pode ser observada em maiores aumentos. Observa-se neste caso, que não há um predomínio de crescimento em uma direção preferencial das agulhas de fase  $\beta$  presentes na matriz da liga Ti-13Nb-0,05Pd. É observado, portanto, uma diferença no comprimento dessas agulhas, pois algumas se precipitam de forma contínua e alongada, delineando desta forma um contorno de grão.

A figura 17 mostra o difratograma de raios-x obtido para o Ti-13Nb-0,05Pd apresenta as fases  $\alpha$  e  $\beta$  tendo também aqui nesta liga uma maior presença de fase  $\alpha$ , demonstrando que a transformação de fase  $\beta$  é apenas parcial e causada principalmente pela adição de Nb. Isto é de se esperar pois a adição de Nb é de apenas 13% em peso e a fração de fase  $\beta$  torna-se mais pronunciada à medida que são adicionados maiores teores de elementos beta estabilizadores. Apenas para teores acima de 50% em peso de Nb em Ti é que são formados 100 % de fase  $\beta$  à temperatura ambiente, tal como mostrado no diagrama de fases Ti-Nb da figura 3.



**Figura 17-** Difratoograma de raios-x para o Ti-13Nb-0,05Pd obtido em difratometro com radiação  $\text{Cu K}\alpha$ .

Além dos picos relativos à fase hexagonal compacta, picos de fase  $\beta$  também estão presentes no difratograma da figura 17, tal como é observado na liga Ti-13Nb. O nióbio, como é um elemento  $\beta$ -estabilizador, provoca a formação fase  $\beta$  após o tratamento térmico. Essa propriedade é também atribuída ao paládio, o qual provoca uma maior precipitação de fase  $\beta$  na liga Ti-13Nb-0,05Pd. O refinamento da microestrutura com a maior presença de agulhas de fase  $\alpha$  é uma característica desta liga.

A figura 18 mostra os espectros de EDS para a amostra de Ti-13Nb-0,05Pd evidenciando as duas fases existentes (parte clara e parte escura) com aumento de 20.000 X. Observa-se na figura 18 que a composição de ambas as fases são bastante próximas, o que sugere uma imprecisão da medida neste aumento. Isto porque, a sonda do EDS deve estar analisando não só a fase desejada como também a sua vizinhança. Nota-se ainda um pico residual de alumínio o qual é atribuído ao suporte

de amostras, uma vez que essas ligas foram sintetizadas a partir de elementos de elevada pureza.

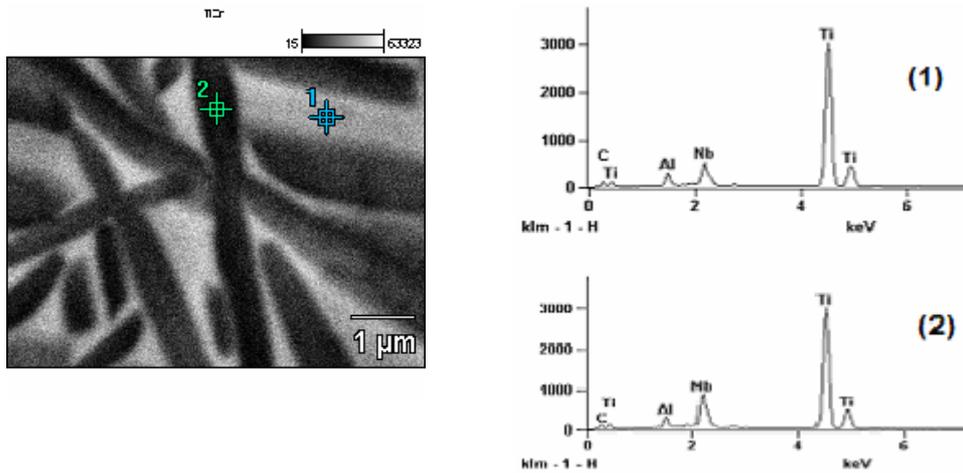
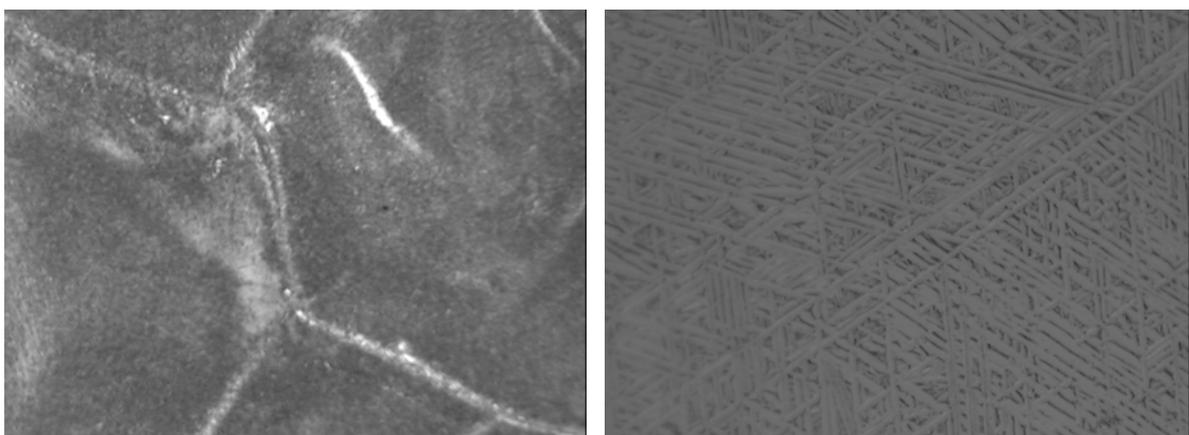


Figura 18- Espectro de EDS para a amostra de Ti-13Nb-0,05Pd obtida durante a análise no microscópio eletrônico de varredura.

#### 4.1.4. Ti-13Zr

A figura 19 mostra a microestrutura do Ti-13Zr, obtida por microscopia ótica.



a) 50X 50μm

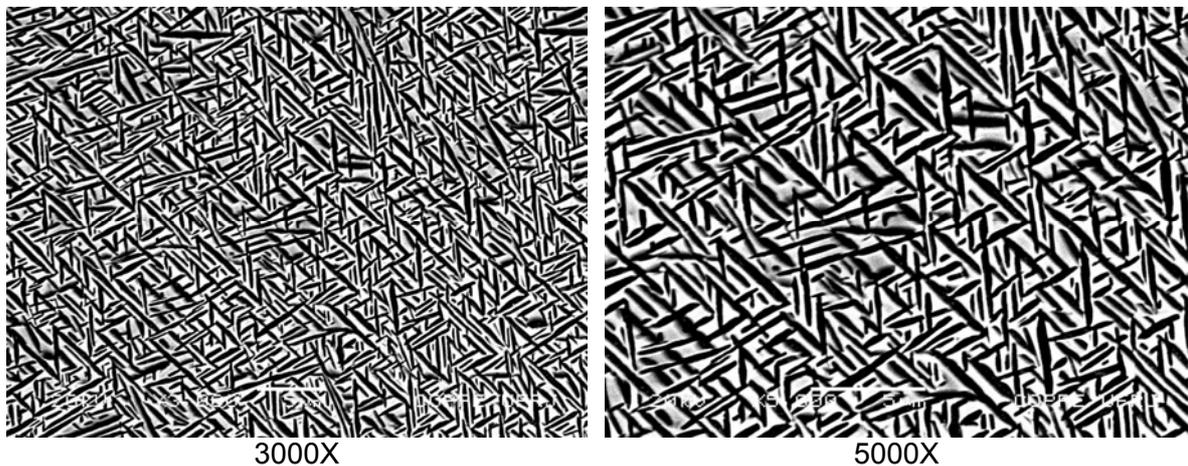
b) 1000X 50μm

**Figura 19**– Micrografias obtidas por microscópio ótico para a amostra de Ti-13Zr.

As micrografias mostram uma típica estrutura de Windmanstätten [3,41], com fase  $\alpha$  também precipitada nos contornos de grão, como podemos observar em menor

aumento (fase clara). As placas de fase  $\alpha$  nucleiam e crescem quando o tratamento térmico é realizado abaixo de  $\beta$ -transus resultando esta microestrutura característica. As placas se precipitam em colônias com diferentes orientações o que promove um emaranhado de agulhas precipitadas, tal como mostrado na figura 19 (b).

A figura 20 mostra a microestrutura do Ti-13Zr obtido por microscopia eletrônica de varredura com maior aumento, onde é possível melhor definir a estrutura bifásica da liga.

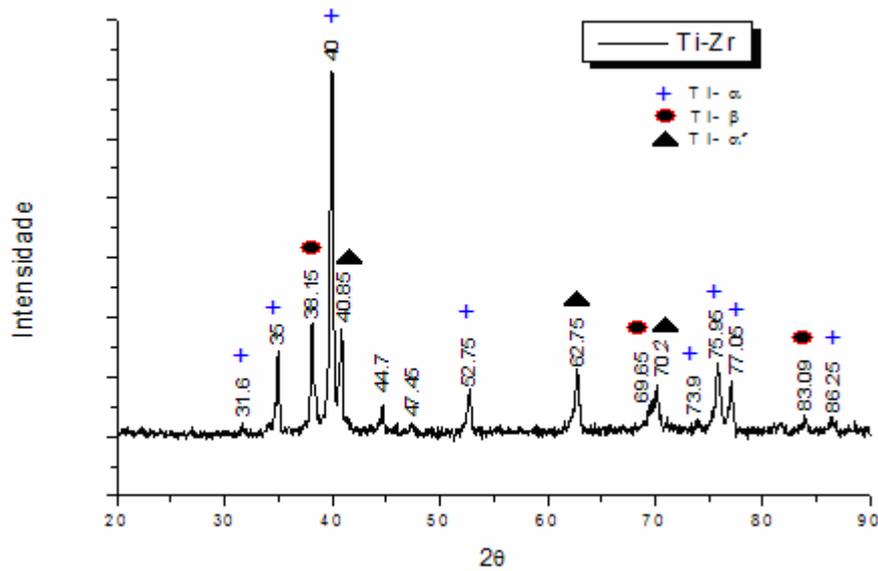


**Figura 20**– Micrografia obtida por microscopia eletrônica da varredura para a liga Ti-13Zr.

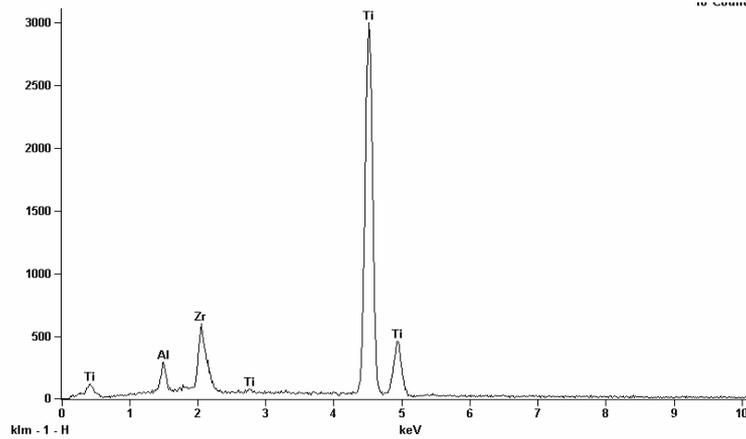
A microestrutura observada nestas micrografias (figura 20) evidencia uma similaridade no tratamentos térmicos executados em todas as ligas estudadas. Porém, o efeito do zircônio difere daquele do nióbio, considerando a natureza da solução sólida constituída por cada um desses dois elementos. Todas as ligas foram tratadas abaixo de  $\beta$ -transus permitindo nucleação da fase  $\alpha$  durante curto tempo resultando nas microestruturas finamente distribuídas. É possível que o resfriamento ao ar, após a laminação, tenha determinado as características microestruturais apresentadas. Nesta etapa, como a amostra possuía uma pequena espessura, ela pode portanto, ter

sofrido um resfriamento relativamente rápido devido às suas dimensões, o que pode ter gerado a formação de martensita

A figura 21 mostra o difratograma de raios-x obtido para o Ti-13Zr e a figura 22 mostra o espectro de EDS para a mesma amostra de Ti-13Zr. Os difratogramas acusam a presença das fases  $\alpha$  e  $\beta$  além da martensita  $\alpha'$ , a qual é transformada a partir da fase  $\alpha$  rica em Zr. A figura 22 mostra o espectro de EDS obtido para a amostra onde se observa também aqui a presença de um pico de alumínio, o que confirma se dever ao suporte da amostra.



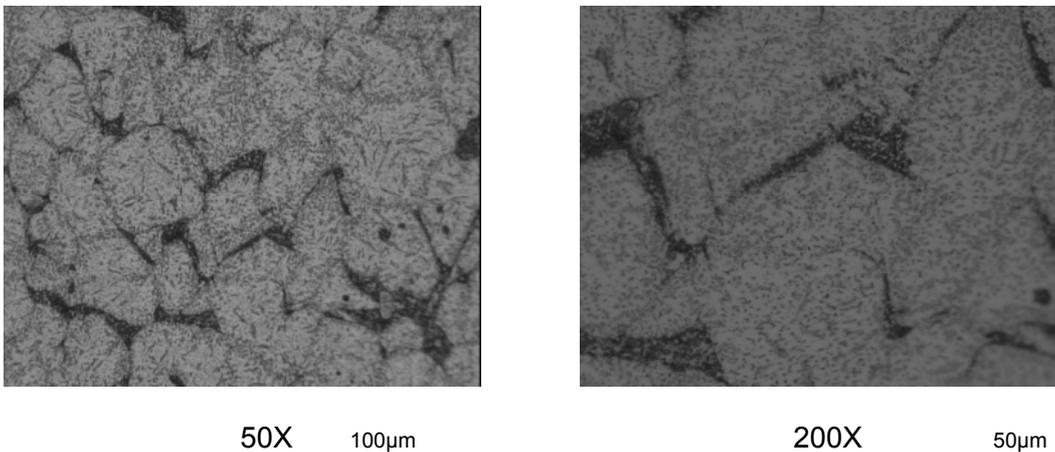
**Figura 21-** Difratograma de raios-x para a liga Ti-13Zr obtido em difratômetro com radiação  $\text{Cu K}\alpha$ .



**Figura 22-** Espectro de EDS para a amostra de Ti-13Zr obtida durante a análise no microscópio eletrônico de varredura.

#### 4.1.5. Ti-13Zr-0,05Pd

A figura 23 mostra a microestrutura do Ti-13Zr-0,05Pd, obtida por microscopia ótica. Observa-se neste caso a nítida formação de uma região bifásica com precipitação mais grosseira nos contornos de grãos (fase escura) e uma precipitação extremamente fina no interior dos grãos cristalinos.



**Figura 23 –** Micrografia obtida por microscopia ótica para a liga de Ti-13Zr-0,05Pd

A figura 24 apresenta a micrografia para a amostra de Ti-13Zr-0,05Pd, obtida por microscopia eletrônica de varredura, onde se define melhor a morfologia da

precipitação secundária nesta amostra após o processamento mecânico e tratamento térmico.

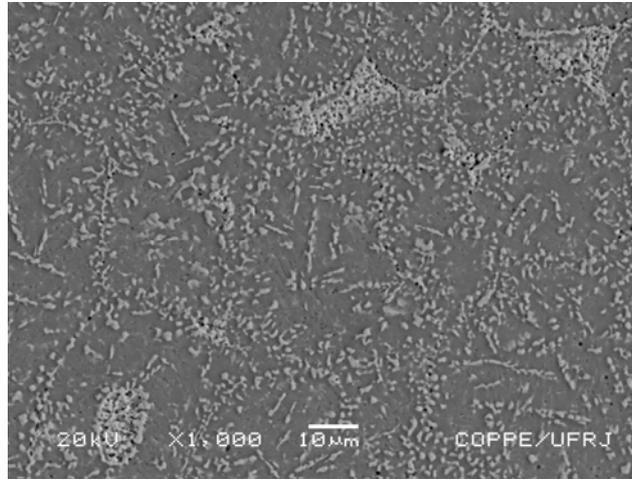
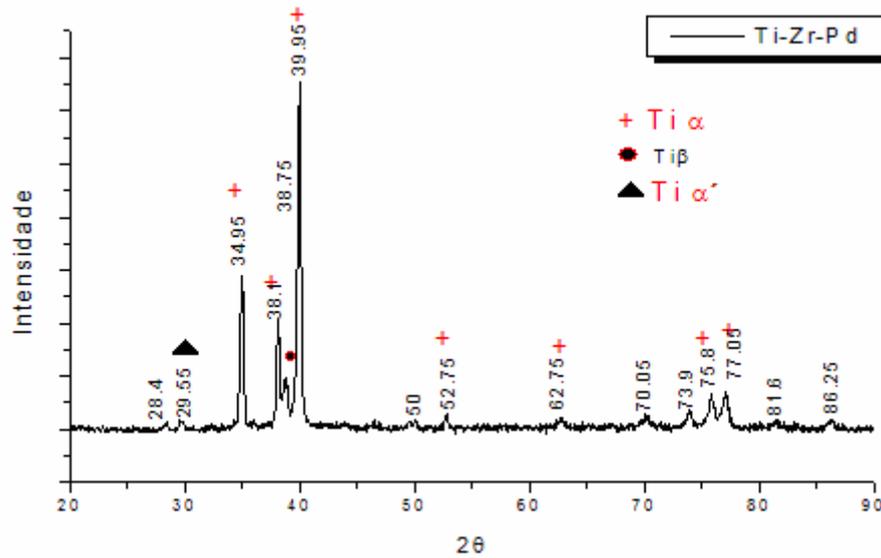


Figura 24 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica da varredura para a liga de Ti-13Zr-0,05Pd (1000X).

Pode-se observar na microscopia ótica a presença de grãos equiaxiais predominantemente tipo  $\alpha$  com fino conteúdo de fase  $\beta$  (região escura). No interior dos grãos são observadas precipitados finamente dispersos, os quais são atribuídos a fase  $\beta$  ou mesmo à presença de martensita .

A figura 25 a seguir mostra o difratograma de raios-x obtido para o Ti-13Zr-0,05Pd onde observamos a presença de mais de uma fase.

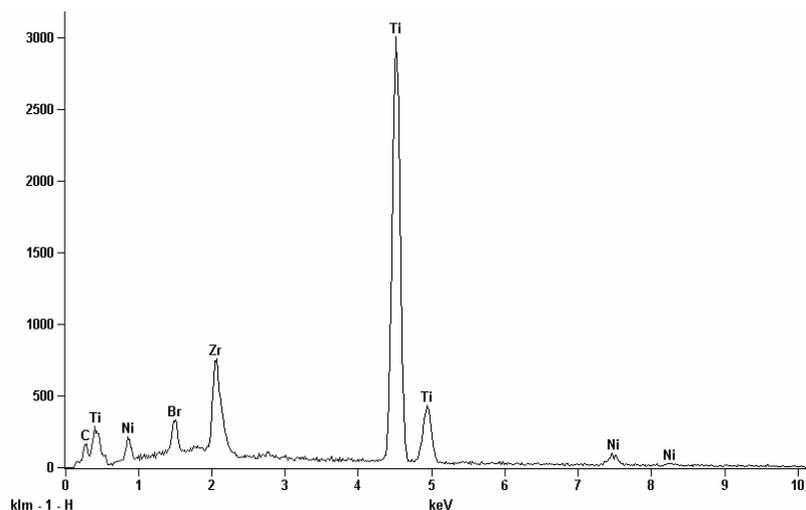


**Figura 25-** Difratoograma de raios-x para o Ti-13Zr-0,05Pd obtido em difratômetro com radiação Cu  $K_{\alpha}$ .

Observa-se no difratograma de raios-x a existência de uma terceira fase suplementar às fases  $\alpha$  e  $\beta$ . Esta fase pode ser indexada como sendo martensita devido ao processo de resfriamento ao qual a amostra foi submetida. Isto porque, como essas amostras eram mais finas, a taxa de resfriamento, mesmo ao ar, foi consideravelmente elevada. Além disso, a presença de Zr favorece a transformação parcial da fase  $\alpha$  em martensita  $\alpha'$ . Embora o Zr possua estrutura similar ao Ti (hc) a interferência gerada pela diferença entre os parâmetros de rede dos dois elementos é capaz de promover a transformação martensítica tal como observado no difratograma da figura 25.

A presença de martensita causa um aumento da dureza da liga e ainda colabora com a nucleação da fase  $\beta$  induzida neste caso pelo paládio.

A figura 26 a seguir mostra o espectro de EDS para a amostra Ti-13Zr-0,05Pd.



**Figura 26-** Espectro de EDS para a amostra de titânio comercialmente puro obtida durante a análise no microscópio eletrônico de varredura.

O espectro de EDS revela neste caso uma quantidade residual de Ni e Br os quais podem ser oriundos provavelmente do processo de preparação da amostra (etapa de processamento termomecânico no qual a amostra foi embutida em um tarugo de aço com baixo teor de carbono, ou durante a etapa de polimento). Estes picos também são observados nos espectros de EDS das amostras submetidas a ensaios de bioatividade.

Estruturas similares àquelas observadas nas ligas aqui estudadas também foram observadas nas ligas Ti-5Al-2,5Fe e Ti6Al4V estudada por Choubey et al [42]. Isto ocorre devido à ação dos elementos  $\beta$  estabilizadores tal como o V na liga Ti6Al4V e do Fe na liga Ti-5Al-2,5Fe Choubey et al [41] observaram ainda o efeito da substituição do V pelo Nb na liga Ti-6Al-4V. Foi observado que o Nb induz um significativo aumento do tamanho de grão cristalino além de provocar uma intensa formação da estrutura de Windmanstätten. A formação dessa estrutura resulta em um aumento da resistência à corrosão da liga em comparação com a estrutura bifásica composta de grãos equiaxiais. Isto porque, a diferença de concentração dos

elementos entre as fases  $\alpha$  e  $\beta$  favorece a formação de uma corrente galvânica entre as duas fases, levando assim à corrosão através do contorno de grão. Este resultado observado por Choubey et al [41] vem corroborar com os resultados aqui obtidos, onde se observa para as ligas Ti-13Nb e Ti13Nb-0,05Pd, a presença de grão grandes com precipitação nos contornos de grãos.

Geetha et al [43], através de estudos na liga ternária Ti13Nb13Zr, observaram que para taxas de resfriamento lentas, a partir do campo bifásico, há uma maior concentração do Nb na fase  $\beta$ , ou seja, a fase  $\beta$  torna-se rica em Nb o que leva a uma menor quantidade de  $\beta$  na liga. Já para o Zr que se mantém em concentração aproximadamente constante nas duas fases, independentemente da taxa de resfriamento imposta, tal como mostra a tabela 7 [43]. Esse comportamento mostra com clareza a diferença da difusibilidade desses elementos na matriz do Ti. Como o Nb é mais difusível ele tem maior característica de se segregar na fase de maior solubilidade. Enquanto que o Zr, por possuir maior relação estrutural com o Ti, tende a se distribuir uniformemente nas duas fases ( $\alpha$  e  $\beta$ ). A tabela 7 mostra as proporções dos elementos de liga em cada uma das fases da liga Ti-13Nb-13Zr estudada por Geetha et al [43], onde se observa a nítida segregação de Nb preferencialmente na fase  $\beta$ , para diferentes taxas de resfriamento.

Tabela 7- Concentrações de Nb e Zr na liga Ti-13Nb-13Zr tratada termicamente a 760°C com diferentes taxas de resfriamento [43].

Condição de	fases	% Nb	%Zr
-------------	-------	------	-----

resfriamento *			
Temperado	$\alpha$	6,135	10,476
em água	$\beta$	16,033	13,266
Resfriado	$\alpha$	6,580	10,814
ao ar	$\beta$	15,542	13,664
Resfriado	$\alpha$	5,864	11,596
no forno	$\beta$	21,488	15,043

\* Resfriamento a partir do campo bifásico

A figura 27 mostra os efeitos sinérgicos dos elementos de liga atuando como  $\beta$  estabilizadores em ligas de Ti[14]. Observa-se na figura 27 que a quantidade de fase  $\beta$  precipitada numa liga de Ti depende dos elementos de liga estabilizadores de fase  $\beta$ .

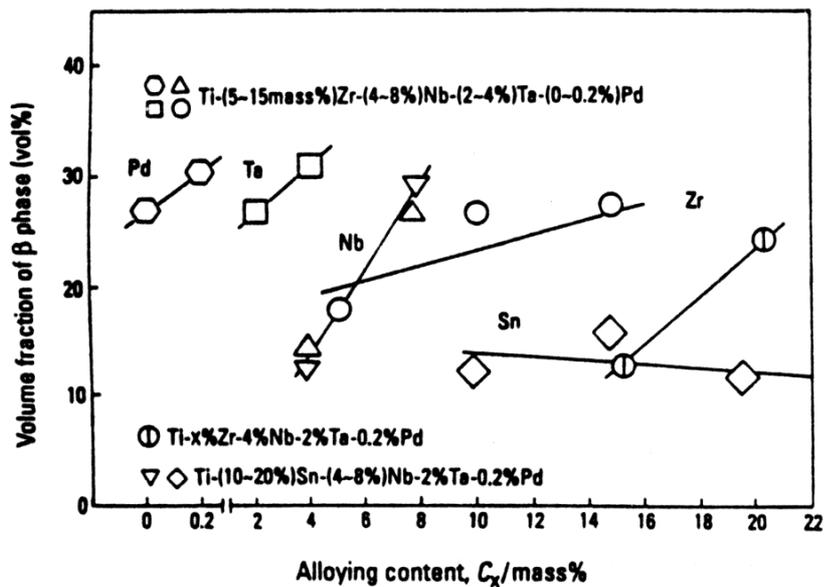


Figura 27- Efeitos dos elementos de adição em diferentes ligas de Ti [14].

Observa-se na figura 27 que uma pequena adição de Pd é bastante eficaz no aumento da fase  $\beta$ , assim como o Ta. Adições de Nb e Zr sendo este último de

estrutura também hexagonal, induzem um menor aumento da fase  $\beta$  em relação aos demais elementos.

#### 4.2. Microdureza Vickers

A tabela 8 relaciona os resultados obtidos nos ensaios de microdureza Vickers para cada amostra fabricada neste trabalho. Estes valores correspondem às durezas médias aferidas aleatoriamente na superfície das amostras polidas e atacadas com solução de Kroll.

**Tabela 8** – Resultados de microdureza Vickers (HV) das amostras.

Ti G2	Ti-13Nb	Ti-13Nb-0,05Pd	Ti-13Zr	Ti-13Zr-0,05Pd
164 +/- 5	269 +/- 13	395 +/- 8	336 +/- 13	436 +/- 45

Observa-se que as todas as ligas aqui estudadas, por terem estrutura bifásica, apresentaram valores de microdureza bem superiores àquele do Ti puro. Observa-se também, que os valores de dureza das ligas de Ti com adição de paládio apresentam-se bastante superiores aos seus respectivos pares. Atribuiu-se a este fato ao refinamento considerável da fase  $\alpha$  na matriz de  $\beta$ , cujo aumento da dureza da liga é esperado além da formação de martensita observada para as ligas com adição de Zr.

Abreu [44] observou que a adição de paládio ao Ti puro (Ti-0,05Pd) elevou a dureza em cerca de 3 vezes. Comparando-se as ligas do presente trabalho com as estudadas por Abreu [44] tem-se, dentre elas o titânio com 0,05Pd (415Hv), Ti-6Al-4V (399Hv) e Ti-13Nb-13Zr (341/327Hv). Ressalta-se ainda que estas ligas apresentaram

microestruturas similares às ligas do presente trabalho quando submetidas a condições de tratamento térmico similares.

BANERJEE et al [45] encontraram valores de microdureza menores nas ligas com microestrutura refinada e atribuíram este fato à difusão de elementos de liga com maior afinidade com a fase  $\beta$ , diminuindo a dureza efetiva das ligas por eles estudadas uma vez que a fase  $\alpha$  era proporcionalmente bem superior. Em seu trabalho [45], a dureza da liga tipo  $\beta$  Ti-12Mo-6Zr-2Fe (% em peso) com microestrutura similar ao Ti-13Nb deste trabalho, apresentou dureza de 345 HV e a liga composta de Ti-34Nb-6Zr-8Ta com dureza de 291HV.

A adição de paládio não só altera a microestrutura, deslocando  $\beta$ -transus, alterando assim a composição de fases após tratamentos térmicos, como também exerce um forte efeito como elemento de liga em solução substitucional. Provavelmente o efeito nestas circunstâncias, pode estar associado ao endurecimento por solução sólida o que pode provocar um aumento da densidade de discordâncias na liga.

Pode-se ainda observar através dos resultados obtidos para as ligas estudadas que a adição de elementos de estrutura similar ao Ti, como por exemplo o Zr, promove um aumento maior da dureza devido a uma maior dissolução deste elemento (Zr) na fase  $\alpha$ , o que provoca um endurecimento por solução sólida. Entretanto, neste caso o aspecto de maior relevância para o aumento da dureza pode ser explicado pela interferência entre as duas estruturas hexagonais o que durante o resfriamento promove a formação de martensita. Já no caso do Nb, que é menos solúvel no Ti  $\alpha$ , a dureza final é menos elevada pois uma maior concentração deste elemento permanece dissolvido apenas na fase  $\beta$  que é minoritária na liga.

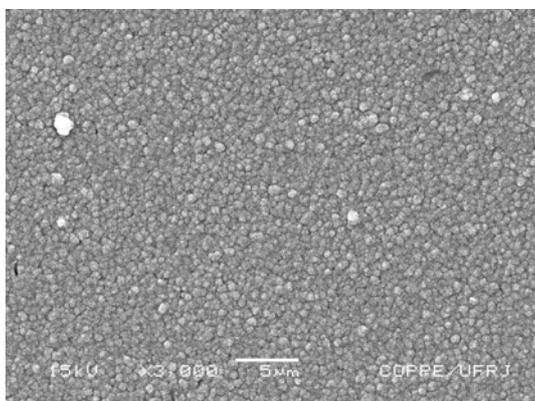
O valor de dureza mais elevado para a liga Ti-13Zr0,05Pd pode ser explicado, além da estrutura bifásica ( $\alpha + \beta$ ), à formação de uma pequena porcentagem de martensita, tal como mostrado no difratograma de raios-x da figura 26.

### 4.3. BIOATIVIDADE

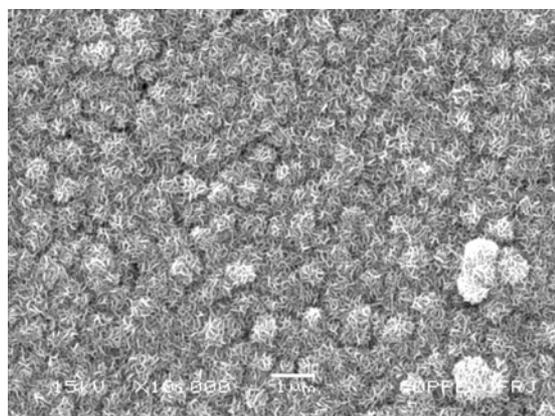
A seguir serão apresentados os resultados obtidos para os testes de bioatividade para o Ti puro, usado como referência e as ligas sintetizadas no presente trabalho.

#### 4.3.1. Titânio puro

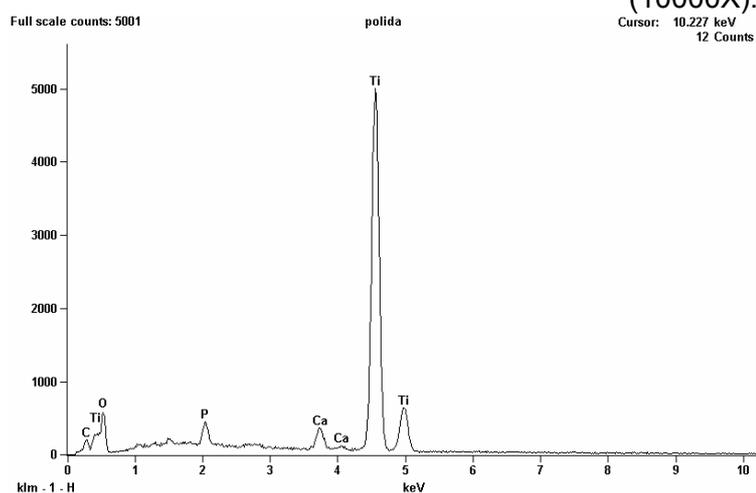
Os resultados do ensaio de bioatividade para o titânio puro estão apresentados nas figuras 28 a 32. As figuras 28 a 30 mostram os resultados dos testes de bioatividade para o Ti puro após 7 dias de imersão em solução simuladora.



**Figura 28** - MEV da amostra Ti Gr 2 após ensaio de bioatividade durante 7 dias (3000X)

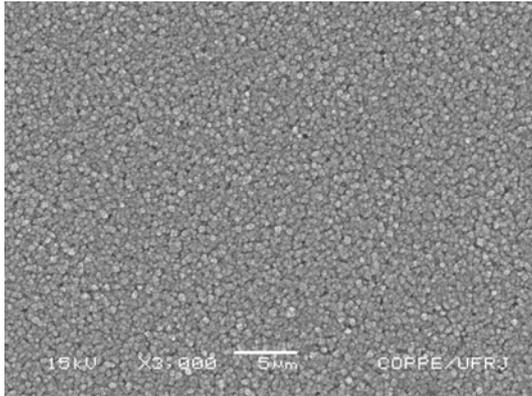


**Figura 29** - MEV da amostra Ti Gr 2 após ensaio de bioatividade durante 7 dias (10000X).

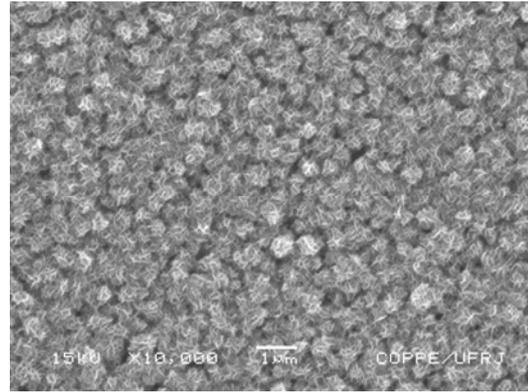


**Figura 30** – EDS após ensaio de bioatividade durante 7 dias

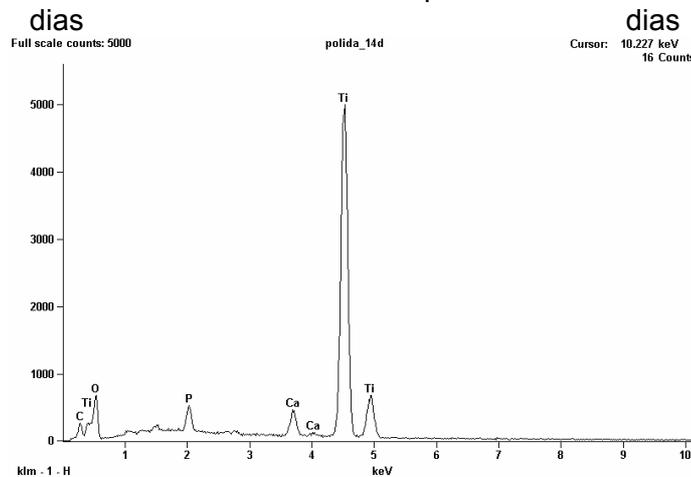
As figuras 31 a 33 mostram os resultados do teste de bioatividade para o Ti puro após 14 dias de imersão em solução simuladora.



**Figura 31** - MEV(3000X) da amostra Ti Gr 2 após ensaio de bioatividade durante 14 dias



**Figura 32** - MEV(10000X) da amostra Ti Gr 2 após ensaio de bioatividade durante 14 dias

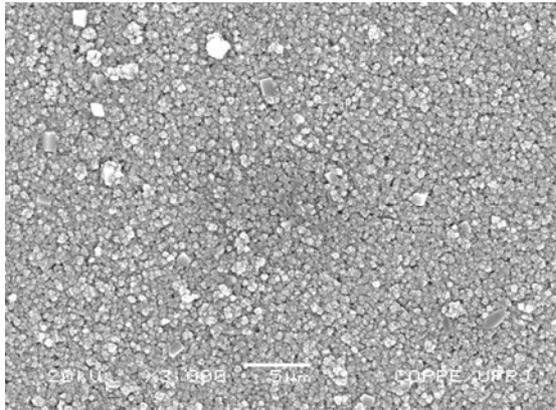


**Figura 33** – EDS após ensaio de bioatividade durante 14 dias

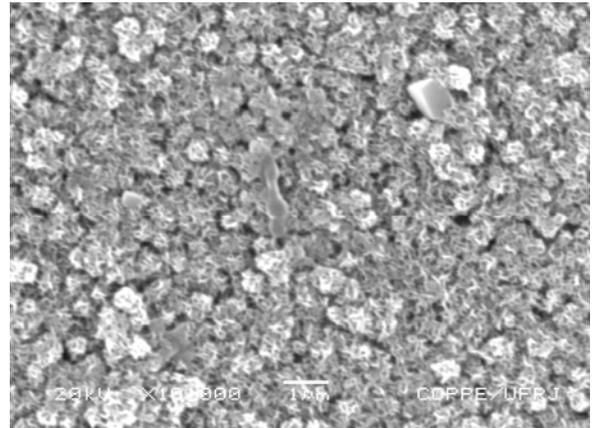
É possível observar pelas figuras 28 a 33 a presença de precipitados minerais na superfície das amostras. No titânio comercialmente puro não houve diferença, tanto quantitativa quanto qualitativa, na precipitação de fosfato de cálcio nas amostras submetidas a ensaios de imersão de 7 e 14 dias. O precipitado corresponde aos padrões de imagens encontradas na literatura [25,46]. Os espectros de EDS correspondem aos padrões apresentados na hidroxiapatita [42], porém com quantidades menores de fósforo e cálcio, tal como mostrado nas figuras 30 e 33 . Este resultado sugere que, para estas condições de teste, o período de 7 dias de imersão para a amostra de Ti puro é suficiente para que se atinja uma superfície completamente revestida.

### 4.3.2. Ti-13Nb

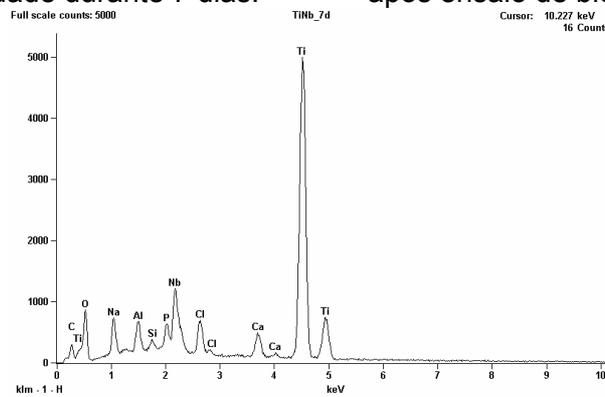
A seguir são apresentados os resultados do ensaio de bioatividade para a liga Ti-13Nb sendo as figuras 34 a 36 para imersão em 7 dias e 37 a 39 para imersão por 14 dias.



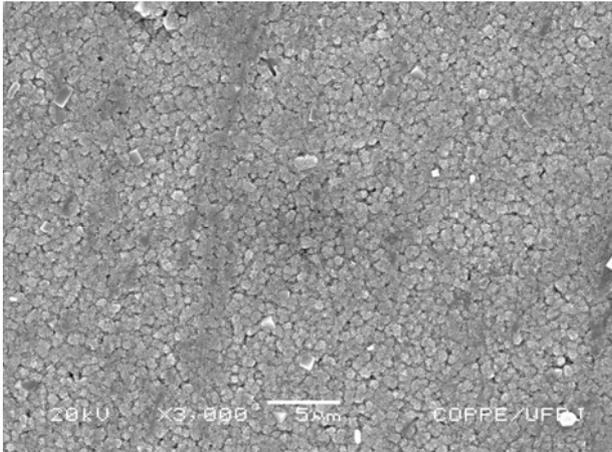
**Figura 34** - MEV(3000X) da amostra Ti-13Nb após ensaio de bioatividade durante 7 dias.



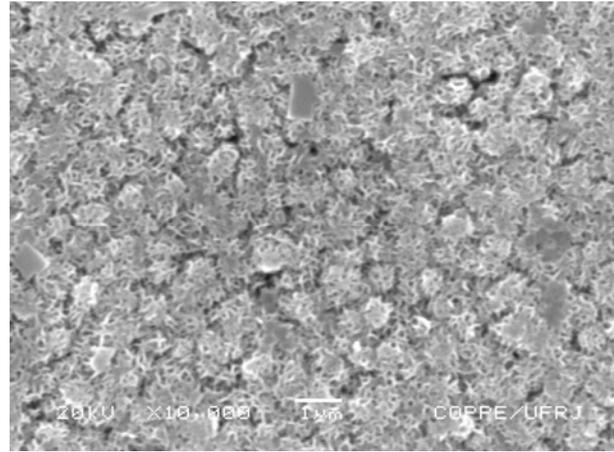
**Figura 35** - MEV(10000X) da amostra Ti-13Nb após ensaio de bioatividade durante 7 dias.



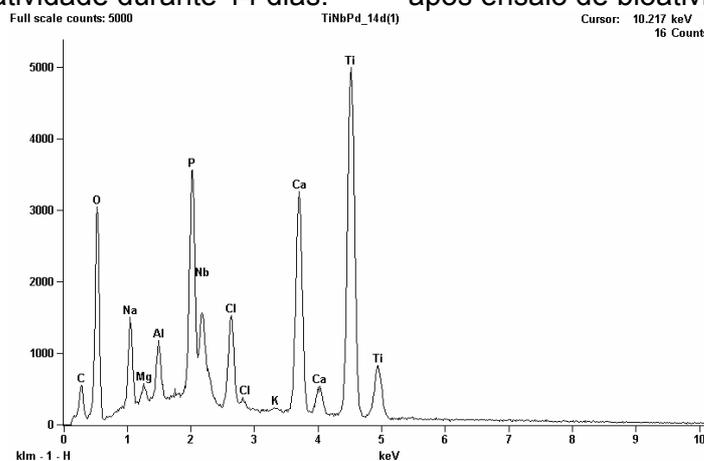
**Figura 36** – EDS após ensaio de bioatividade durante 7 dias.



**Figura 35** - MEV(3000X) da amostra Ti-13Nb após ensaio de bioatividade durante 14 dias.



**Figura 36** - MEV(10000X) da amostra Ti-13Nb após ensaio de bioatividade durante 14 dias.



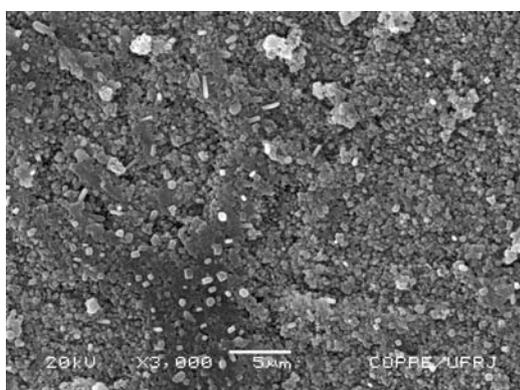
**Figura 37** -EDS da amostra Ti-13Nb após ensaio de bioatividade durante 14 dias.

As ligas de Ti-13Nb apresentaram resultados bastante promissores quanto aos parâmetros obtidos por EDS e pela análise da superfície da amostra através da microscopia eletrônica de varredura, a qual mostra precipitação quantitativamente superior a das amostras de titânio puro e desempenho similar às amostras tidas como indutoras de precipitação apresentadas na literatura como referência para este tipo de ensaio [20,23,38]. Estes resultados sugerem que existe uma forte influência da composição química e da microestrutura no resultado obtido após imersão em solução simuladora. Também é notado a diferença de precipitação decorrente entre amostras submetidas a ensaios de 7 e 14 dias. A presença dos picos de cálcio, fósforo e magnésio nos gráficos de EDS das figuras 35 a 37 evidenciam uma significativa

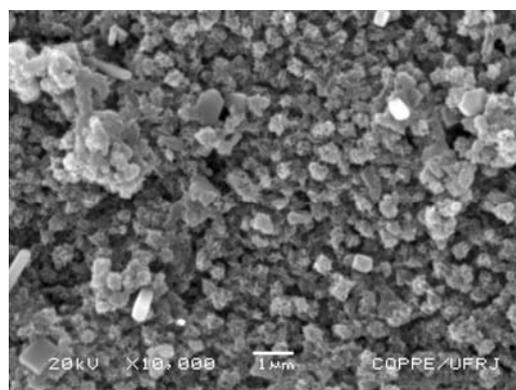
precipitação na amostra ensaiada por 14 dias em relação à amostra ensaiada por 7 dias cujos picos desses elementos são de menores intensidades (figura 32). A espessura da camada de fosfato cálcio determina a intensidade dos picos de Ca e P em relação ao substrato de titânio isto é, caso o revestimento seja muito espesso o pico de fósforo será mais intenso que aquele do titânio [40].

#### 4.3.3. Ti-13Nb-0,05Pd

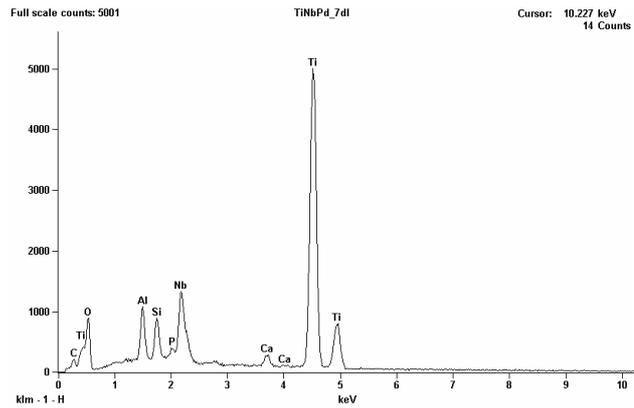
A seguir são apresentados os resultados do ensaio de bioatividade para o Ti-13Nb-0,05Pd, onde as figuras 38 a 40 mostram os resultados para a imersão em um período de 7 dias enquanto que as figuras 41 a 43 para imersão em um período de 14 dias.



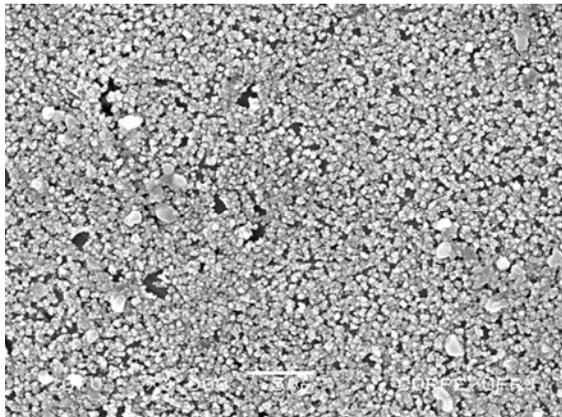
**Figura 38** – MEV da amostra Ti-13Nb-0,05Pd após ensaio de bioatividade durante 7 dias. (3000X)



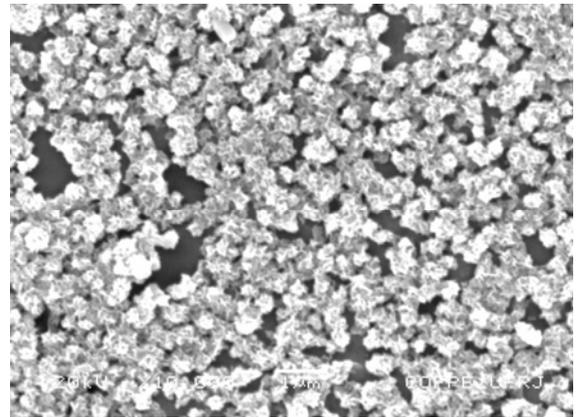
**Figura 39** - MEV da amostra Ti-13Nb-0,05Pd após ensaio de bioatividade durante 7 dias (10000X).



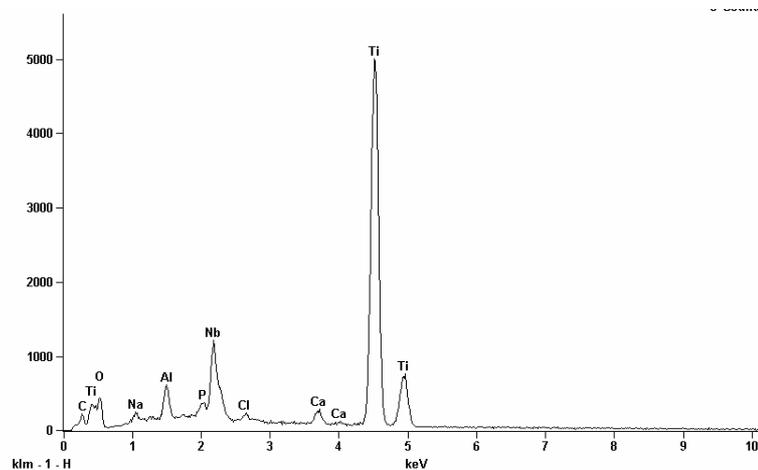
**Figura 40** - EDS da amostra Ti-13Nb-0,05Pd após ensaio de bioatividade durante 7 dias.



**Figura 41** - MEV da amostra Ti-13Nb-0,05Pd após ensaio de bioatividade durante 14 dias. (3000X)



**Figura 42** - MEV da amostra Ti-13Nb-0,05Pd após ensaio de bioatividade durante 14 dias (10000x).

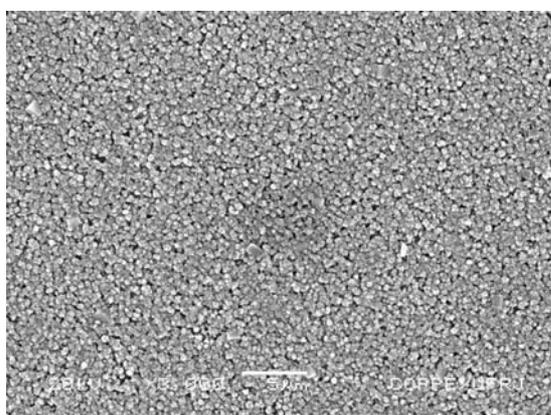


**Figura 43** - EDS da amostra Ti-13Nb-0,05Pd após ensaio de bioatividade durante 14 dias

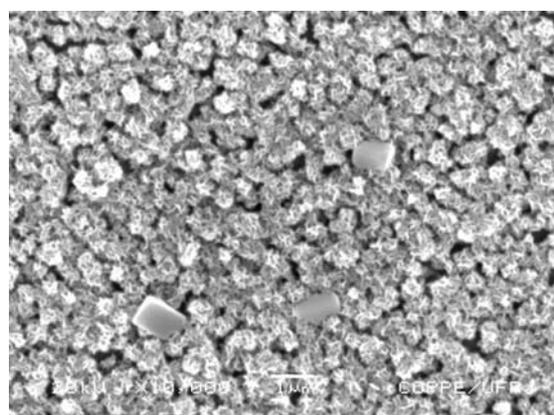
A superfície da amostra de Ti-13Nb-0,05Pd, tanto para as amostras ensaiadas por 7 dias quanto 14 dias, exibiram precipitação de fosfato de cálcio. Para as amostras ensaiadas por 7 dias observa-se ainda uma precipitação heterogênea, não compacta. Já para a amostra ensaiada por 14 dias a morfologia da superfície de depósito apresenta distribuição homogênea, característica dos depósitos de hidroxiapatita. Observa-se, portanto que esta liga não apresentou comportamento esperado pois o revestimento, por não ser homogêneo, é pouco interessante para aplicações biomédicas.

#### 4.3.4. Ti-13Zr

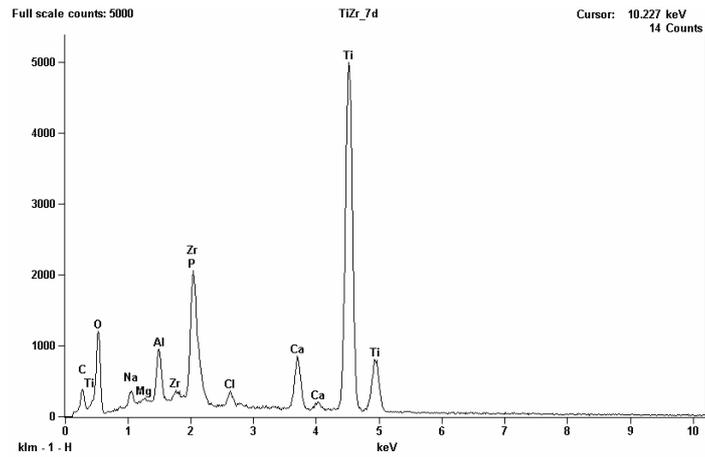
A seguir são mostrados os resultados obtidos para os ensaio de bioatividade para o Ti-13Zr após imersão em solução simuladora durante 7 dias (figuras 44 a 46) e imersão por 14 dias figuras 47 a 49.



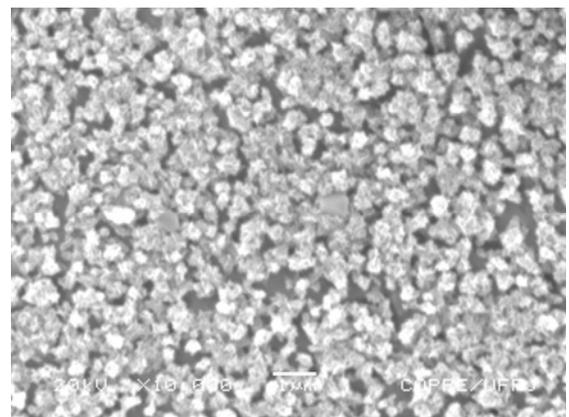
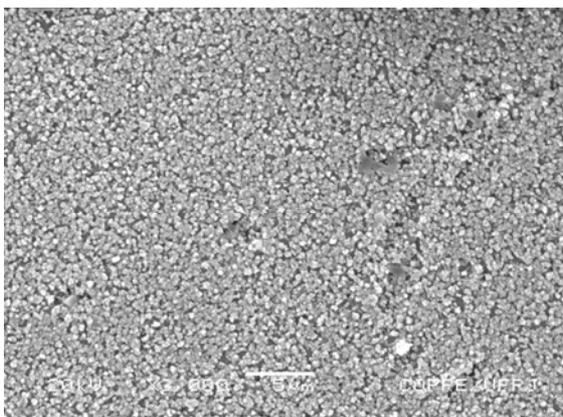
**Figura 44** - MEVda amostra Ti-13Zr após ensaio de bioatividade durante 7 dias (3000X).



**Figura 45** - MEVda amostra Ti-13Zr após ensaio de bioatividade durante 7 dias (10000X).

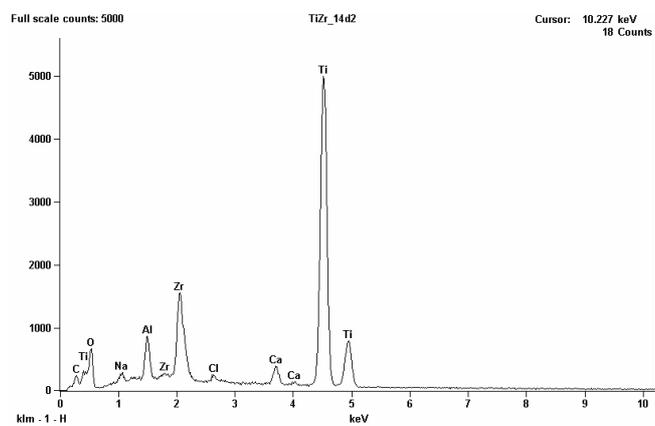


**Figura 46** - EDS da amostra Ti-13Zr após ensaio de bioatividade durante 7 dias



**Figura 47** - MEVda amostra Ti-13Zr após ensaio de bioatividade durante 14 dias (3000X).

**Figura 48** - MEVda amostra Ti13Zr após ensaio de bioatividade durante 14 dias (10000X).

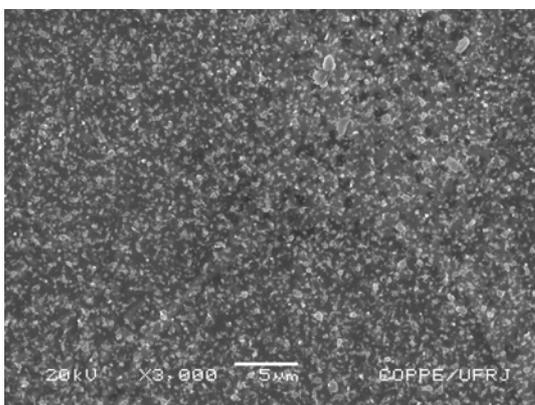


**Figura 49** - EDS da amostra Ti-13Zr após ensaio de bioatividade durante 14 dias

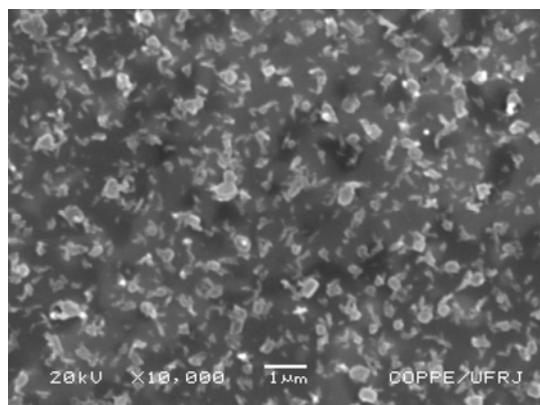
Observa-se nas figuras 44 a 46 que as amostras de Ti-13Zr ensaiadas por 7 dias apresentaram recobrimento incompleto na sua superfície. Algumas regiões apresentam excelente recobrimento. Porém, outras regiões dessa mesma amostra apresentaram o que pode ser chamado de início da precipitação do fosfato de cálcio. Isto sugere que esta composição seja menos adequada para nuclear e fazer crescer a hidroxiapatita em sua superfície. Cabe ainda ressaltar que o pico de fósforo de energia próxima a 2KeV exibidos nos espectros de EDS se confunde com o pico de Zr da liga.

#### 4.3.5. Ti-13Zr-0,05Pd

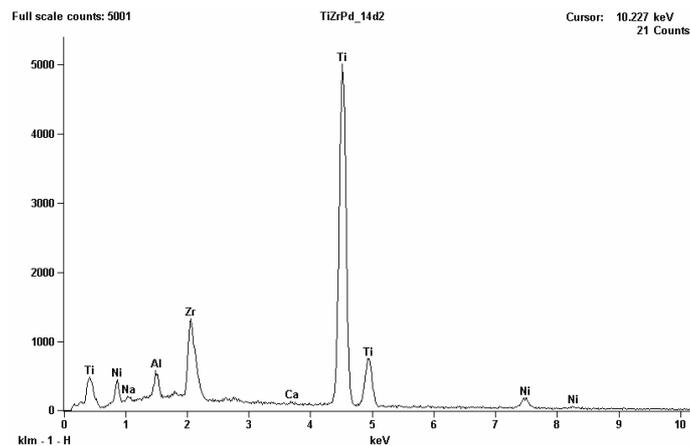
A seguir são mostrados os ensaios de bioatividade para a liga Ti-13Zr-0,05Pd ensaiada apenas por 14 dias. As amostras ensaiadas por 7 dias apresentaram imagens similares, porém com menor precipitação de mineral, com superfícies livres de depósitos. As figuras de 50 a 52 mostram as micrografias das amostras de Ti-13Zr-0,05Pd após a imersão em solução de bioatividade por 14 dias.



**Figura 50** - MEV da amostra Ti-13Zr-0,05Pd após ensaio de bioatividade durante 14 dias (3.000X).



**Figura 51** - MEV da amostra Ti-13Zr-0,05Pd após ensaio de bioatividade durante 14 dias (10.000X).



**Figura 52** - EDS da amostra Ti-13Zr-0,05Pd após ensaio de bioatividade durante 14 dias

Os espectros de EDS expressam somente a formação de uma baixa concentração de Ca, embora a presença de fósforo esteja encoberta pelo pico do Zr tal como visto anteriormente. Observa-se nas imagens das figuras 50 e 51 uma superfície parcialmente coberta de sais. É provável que o período de ensaios não foi suficiente para um recobrimento efetivo da amostra. Logo para analisar mais efetivamente o papel dessa liga nos testes de bioatividade é requerido um maior tempo de imersão em solução simuladora.

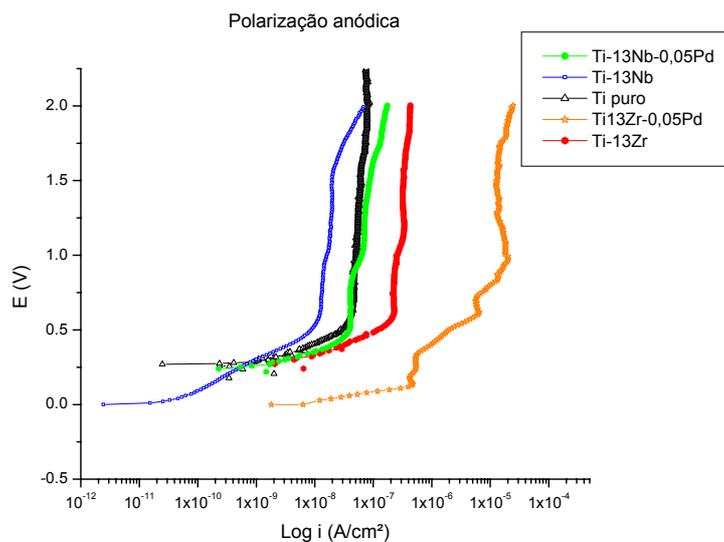
Comparando-se os resultados obtidos nesta pesquisa, com outros da literatura quanto ao recobrimento bioativo no Ti e suas ligas tem-se que para o Ti puro, Santos Jr [48] observou a formação da camada compacta de hidroxiapatita após 7 dias de exposição em solução simuladora de plasma. No caso em que a superfície desse mesmo titânio foi submetida a usinagem, a mesma camada de fosfato de cálcio somente foi observada para tempos maiores (14 dias).

Abreu [44], através do estudo de bioatividade em ligas de Ti com adição de Nb, Zr e também em outra com adição de Pd, observou um melhor desempenho da liga de Ti-3Nb-13Zr previamente atacada com solução de Kroll descrita anteriormente. Isto

porque, o ataque químico nesta liga de microestrutura bifásica provocou a retirada da camada de óxido o que possibilitou a formação de uma nova superfície capaz de melhor catalisar a reação de recobrimento mineral (fosfato de cálcio). Para a liga Ti-0,05Pd, não foi observado nenhum depósito de fosfato de cálcio mesmo disperso. Isto vem a corroborar os resultados obtidos no presente trabalho para as liga Ti-13Zr-0,05Pd. Entretanto, para a liga Ti-13Nb-0,05Pd obteve-se uma camada de fosfato de cálcio homogênea, o que demonstra que a substituição do Zr pelo Nb induz a nucleação desse composto mineral, similar aos resultados observados na literatura [25,26,28,41,46, 48, 49]. Esses resultados sugerem que as transformações de fases induzidas, mesmo por um baixo teor de Pd na liga Ti, resulta uma resistência à formação de fosfato de cálcio. Isto foi verificado quando a estrutura de Windmanstätten é formada.

#### 4.4. Corrosão

A figura 53 mostra os resultados do ensaio de polarização potenciodinâmica anódica obtidos com uso de solução simuladora.



**Figura 53** – Polarização potenciodinâmica com velocidade de varredura de 600mV/h.

Pode se observar que as ligas de Ti-13Nb e Ti13Nb-0,05Pd apresentaram melhor desempenho em comparação com as ligas de Ti-13Zr, com faixas de passivação mais baixas que as demais ligas. O Ti-13Nb em particular apresentou um desempenho muito bom em relação ao titânio puro.

Chubey et al. [41] notaram que a adição de nióbio em ligas ternárias aumentou a região de potenciais de passivação. Geetha et al. [43] relataram que a diferença na concentração de elementos de liga entre duas fases levou à menor resistência à corrosão em solução de Ringer.

Shukla et al. [50] observaram que a adição de nióbio aumenta a resistência do filme passivado em longos períodos de imersão (168h) em solução de Hank. A microestrutura da liga contendo nióbio estudada em seu trabalho é semelhante à liga de Ti-13Nb, porém mais refinada. Picas et al. [9] e Brossia et al. [8] reportaram o efeito do paládio, e são unânimes quanto à melhora do desempenho eletroquímico em meios contendo fluoretos, porém não notaram uma relação com o desempenho em soluções simuladores de plasma.

As ligas de Ti-13Zr tiveram pior desempenho em relação ao titânio puro, provavelmente relacionadas à constituição microestrutural e concentração dos elementos de ligas nas fases. A adição de paládio nas ligas teve efeito adverso provavelmente pela diferença microestrutural.

De um modo geral, a análise das quatro ligas estudadas no presente trabalho em comparação com o Ti comercialmente puro, leva-nos a dois aspectos distintos que são os efeitos da composição química e os efeitos da microestrutura bem com a composição das fases presentes. O recobrimento obtido para o Ti puro, pode ser visto como um padrão de referência para os testes de bioatividade. Entretanto, os esforços na produção de ligas se devem justamente à necessidade de melhoria da resistência

mecânica e de corrosão dos materiais para implantes, mantendo pelo menos o padrão de biocompatibilidade do Ti puro. As restrições da adição dos elementos de liga, devido a sua toxicidade em conjunto com a sua interação na microestrutura, limitam a gama de elementos possíveis a serem empregados. Nas ligas analisadas, uma razoável diferença entre as microestruturas conferiram resultados bastante interessantes sob o ponto de vista microestrutural e também no que diz respeito a bioatividade. Destaca-se o resultado obtido para a liga Ti-13Nb, a qual se mostrou bastante promissora, tanto nos ensaios eletroquímicos, quanto nos testes de bioatividade. Ressalta-se ainda que a introdução do Nb aumentou consideravelmente a resistência mecânica da liga por esse elemento, em solução sólida, contribuir para a produção de uma composição bifásica a temperatura ambiente. Entretanto, torna-se difícil estabelecer uma relação direta entre a microestrutura e a precipitação mineral, uma vez que todas as ligas possuíam estruturas similares. Desta forma, parece mais razoável prever que o efeito mais contundente para a bioatividade é a composição química da liga bem como a distribuição dos elementos no seu volume.

## 5. Conclusões

Foram desenvolvidas quatro ligas originais a base de Ti (Ti-13Nb; Ti-13Zr; Ti-13Nb-0,05Pd e Ti-13Zr-0,05Pd) que foram analisadas quanto às suas microestruturas, propriedade mecânica de dureza, além das propriedades eletroquímicas (ensaios de corrosão e bioatividade) em solução simuladora de plasma.

As quatro ligas de titânio produzidas neste trabalho, após o tratamento termomecânico seguido de tratamento térmico, revelaram em todos os casos, estruturas bifásicas típica da estrutura de Windmanstätten.

A caracterização microestrutural revelou a existência de estrutura bifásica,  $\alpha + \beta$ , produto da adição de elementos de liga em baixa concentração o que resulta na constituição de duas fases finamente distribuídas. Para todas as ligas analisadas as microestruturas observadas são formadas por fase  $\alpha$  precipitada finamente dispersa na matriz da fase  $\beta$ .

Foi observado que a adição dos elementos Nb e Zr aumenta a dureza da liga de Ti. Além disso, uma pequena adição de Pd contribui ainda mais com o aumento da dureza das ligas produzidas.

Os ensaios de bioatividade apontaram melhores resultados para microestrutura e constituição da liga de Ti-13Nb, as quais mostraram um bom desempenho nos testes de bioatividade tal como é observado nos processos de deposição de fosfato de cálcio em ligas de Ti. A liga Ti-13Nb também apresentou o melhor resultado nos ensaios de corrosão. As ligas de Ti-13Zr e Ti-13Zr-0,05Pd não se mostraram efetivas em ambos os ensaios.

## **6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- 1- Estudar a liga Ti-13Nb com diferentes microestruturas obtidas em diferentes condições de tratamentos térmicos. Realizar tratamentos superficiais a base de ataque químico de modo a tornar a superfície mais reativa.
- 2- Variar a quantidade de Nb e comparar os efeitos da deposição mineral com a porcentagem de fase beta precipitada.
- 3- Adicionar outros elementos de liga à liga Ti-13Nb de modo a melhorar ainda mais a sua capacidade de nuclear fosfato de cálcio na superfície.

## 7 BIBLIOGRAFIA

1. DONACHIE, M. J., Metals Handbook, 9ª Edição., v.3, 1985, ASM International, Ohio.
2. OTHMER, K., Encyclopedia of Chemical Technology, 3º Ed. v. 23, pp. 98-121, 1978, Willey Interscience, N. York.
3. BROOKS, C. R., Heat treatment, Structure and properties of Nonferrous alloys, ASM, 1982.
4. STEINEMANN, S. G., MAUSLI, P. A., SZMUKLER, S. M., SEMLITSCH, M., POHLER, O., HINTERMANN, H. E., PERREN, S. M., “ $\beta$  titanium alloys for surgical implants”, Titanium '92, v. 3, pp.2689-2696, 1993.
5. LONG, M., RACK, H. J., “Titanium alloys in total joint replacement-a materials science perspective”, Biomaterials, v.19, pp. 1621-1639, 1998.

6. RHODES, C. G.; "Microscopy and titanium alloy development", Applied Metallography, Rockwell International Center, pp. 237-249, 1986.
7. BOYER R., WELSH G., COLLINGS E. W., "Materials properties handbook: titanium alloys", ASM International, OH, 1994.
8. BROSSIA, C. S., CRAGNOLINO, G. A, "Effect of palladium on the corrosion behavior of titanium", Corrosion Science, v. 46, pp. 1693-1711, 2004.
9. PICAS, J. A., FERN A., GIL, F.J., "Optimization of the Ti-02Pd alloy properties through heat treatments", Journal of Light Metais 2, pp. 57-64, 2002.
10. ASM International, Phase Diagram, 1995.
11. KOVACS, P., DAVISON, J. A., Titanium '92 Science and Techology. v. 3, pp. 2705-2712, 1993.
12. STEINEMANN, S. G., "Metals implants and surface reactions", Injury, v. 27, pp. S-C16- S-C21, 1996.
13. NIINOMI, M., "Mechanical properties of biomedical titanium alloys", Material Science Engineering,.v. A213, pp. 231-236, 1998.
14. OCAZAKI, Y., GOTOH, E., "Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro", Biomaterials, v.26, pp. 11-21, 2004.
15. BRANEMARK, P.I., BREINE, U., LINDSTRON, J., ADELL, R., HANSSON, B-O. OHLSSON, P., "Intraosseous anchorage of the dental protheses", Experimentals Studys, Scand Jornal Plastic Reconstruction Surgery, v. 3, pp. 81-100, 1969.
16. WANG, K., "The use of titanium for medical applications in the USA", Materials Science and Engineering, v. A213, pp. 134-137, 1996.
17. NIINOMI, M., "Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods", Science and Tecnology of Advanced Materials, v. 4, pp. 445-454, 2003.

18. THULL, R., "Physicochemical principals of tissue material interactions", *Biomolecular Engineering*, v. 19, pp. 43-50, 2002.
19. EISENBARTH, E., VELTEN, D., MULLER, M., THULL, R., BREME, J., "Biocompatibility of  $\beta$ -stabilizing elements of titanium alloys", *Biomaterials*, v. 25, pp. 5705-5713, 2004.
20. FONTAINE, D., "Simple models fot the omega phase transformation", *Metallurgical Transactions*, v. A-19, pp. 169-175, 1988.
21. KURODA, D., "Design and mechanical properties of new  $\beta$ - type titanium alloys for implant materials", *Materials Science and Engineering*, v. A-243, pp. 244-249, 1998.
22. HENCH, L. L., "Bioactive materials: the potential for tissue regeneration", *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 41, pp. 511-517, 1998.
23. KIM, H. M., Miyazaki T., Kokubo T., Nakamura T., "Revised simulated body fluid", *Key Engineering Materials*, v. 192-199, pp. 47-50, 2001.
24. KIM, H. M., FURUYA, T., Kokubo T., Miyazaki, T., Nakamura, T. "Composition of Apatite Produced in Simulated Body Fluid", *Key Engineering Materials*, v. 218-220, pp. 621-624, 2002.
25. KAWASHITA, M., CUI, X.-Y, KIM, H.-M., KOKUBO, T., NAKAMURA, T., "Bonelike apatite formation on anodically oxidized titanium metal in revised simulated body fluid", *Key Engineering Materials*, v. 254-256, pp. 459-462, 2004.
26. LU, X., LENG, Y., "Theoretical analysis of calcium phosphate precipitation in simulated body fluid", *Biomaterials* 26, pp.1097-1108, 2005.
27. KOKUBO, T., KIM, H., KAWASHITA, M., "Bioactive metals: preparation and properties", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 15, pp. 99-107, 2004.

28. BARRERE, F., SNEL, M. M. E., BLITTERSWIJK, C. A. V., GROOT, K., LAYROLLE, P. “Nano-scale study of the nucleation and growth of calcium phosphate coating on titanium implants”, *Biomaterials* v.25, pp.2901-2910, 2004.
29. ELLINGSEN, J. E., “On the properties of surface-modified titanium”, *Bone Engineering*, Squared Incorporated, Toronto, Canadá, 1ª edição, 2000.
30. TENGVALL, P., LUNDSTROM, I., “Physico-chemical considerations of titanium as a biomaterial”, *Clinical Materials*, v.9, pp. 115-134, 1992.
31. NAKAGAWA, M., MATONO, Y., MATSUYA, S., UDOH, K., ISHIKAWA, K., “The effect of Pt and Pd alloying additions on the corrosion behavior of titanium in fluoride containing environmental biomaterials”, v.26, pp. 2239-2246, 2005.
32. BRUNETTE, D. M., *Titanium in Medicine*, ed. Springer, 2001.
33. POURBAIX, M., “Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions”, NACE, Houston, 1984.
34. CALLISTER, W. D., *Ciência de Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, 5º ed., LTC, Rio de Janeiro, 2002.
35. SENA, L. A., “Deposição por eletroforese de hidroxiapatita sobre chapas de titânio com diferentes acabamentos artificiais”, *Dissertação de M. Sc., COPPE/UFRJ*, 2001.
36. GRAINGER, D. W., HEALLY K. E., “Biomaterials surface analysis”, in: *Handbook of Biomaterials Evaluation*, ed. Andreas F. Vonrecum, USA, pp. 115-141, 1999.
37. VILLARS, P., *Pearson Handbook*, ASM International, 1997.
38. KOKUBO, T., KAWASHITA, M., NAKAMURA, T., “What kind of materials exhibit bone-bonding”, apud J. E. Davies, *Bone Engineering*, Squared Incorporated, Toronto, Canadá, 2000.
39. ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS V.03.01, 2000.

40. ANDRADE, M. C., 1999 “Nucleação e crescimento de hidroxiapatita em titânio”, Tese de D.Sc, COPPE/UFRJ, 1999.

41. CHOUBEY, A., BALASUBRAMANIAM, R., BASU, B., “Effect of replacement of V by Nb and Fe on the electrochemical and corrosion behavior of Ti-6Al-4V in simulated physiological environment”, Journal of Alloys and Compounds, 2004.

42. CHOUBEY, A., BASU, B., BALASUBRAMANIAM, R., “Electrochemical behavior of intermetallic Ti<sub>3</sub>Al-based alloys in simulated human body fluid environment”, Intermetallics, v. 12, pp. 679-682, 2004.

43. GEETHA, M., MUDALI, U. K., GOGIA, A. K., ASOKAMANI, R., RAJ, B., “Influence of microstructure and alloying elements on corrosion behavior of Ti-13Nb-13Zr alloy”, Corrosion Science, 2003.

44. ABREU, L.B., “Influência da microestrutura do Ti, Ti-13Nb-3Zr e Ti<sub>0,05</sub>Pd em teste de polarização e biocompatibilidade”, Projeto de Formatura DEMM/UFRJ, 2004.

45. BANERJEE, R., NAG, S., STECHSCHULTE, J., FRASER, H., “Strengthening mechanisms in Ti-Nb-Zr-Ta and Ti-Mo-Zr-Fe orthopaedic alloys”, Biomaterials, v.25, pp.3413-3419, 2004.

46. XIONG, T.-Y., CUI, X.-Y, KIM, H.-M., KAWASHITA, M., KOKUBO, T., WU, J., JIN, H.-Z., NAKAMURA, T. “Effect of surface morphology and crystal structure on bioactivity of titania films formed on titanium metal via anodic-oxidation in sulfuric acid solution”, Key Engineering Materials, v.254-256, pp. 375-378, 2004.

47. HOSSEINI, M. M., SODEK, J., FRANKE, R.-P., DAVIES, J. E., “The structure and composition of the bone implant interface”, Bone Engineering, Squared Incorporated, Toronto, Canadá, 1ª edição, 2000.

48. SANTOS J. E., “Anodização de titânio comercialmente puro para aplicações biomédicas”, Tese de M.Sc, COPPE/UFRJ, 2005.

49. LIU, Q., DING, J., MANTE, F. K., WUNDER, S. L., BARAN, G. R.,  
“The role of surface functional groups in calcium phosphane nucleation on  
titanium foil: A self-assembled monolayer technique”, *Biomaterials*, v.23,  
pp.3103-3111, 2002.

50. SHUKLA, A.K., BALASUBRAMANIAM, R., BHARGAVA, S.,  
“Properties of passive film formed on CP titanium, Ti-6Al-4V and Ti-13.4Al-  
29Nb alloys in simulated human body condictions”, *Intermetallics*, v.13, pp. 631-  
637, 2005.