

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS
DOUTORADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

THÁCYLLA JAMILLE MECENAS DE JESUS

INFLUÊNCIA DA MICROESTRUTURA E DA ANODIZAÇÃO NAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS, DE SUPERFÍCIE E CORROSIVAS
DE LIGAS $Ti-xNb-ySi$ PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

SÃO CRISTÓVÃO, SE / BRASIL
FEVEREIRO DE 2024

THÁCYLLA JAMILLE MECENAS DE JESUS

**INFLUÊNCIA DA MICROESTRUTURA E DA ANODIZAÇÃO NAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS, DE SUPERFÍCIE E CORROSIVAS
DE LIGAS $Ti-xNb-ySi$ PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**

Tese apresentada à banca examinadora do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a Sandra Andreia Stewart de Araujo Souza
Co-orientadora: Prof^a. Dr^a Michelle Cardinale Souza Silva Macedo

**SÃO CRISTÓVÃO, SE / BRASIL
FEVEREIRO DE 2024**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

J58i Jesus, Thácylla Jamille Mecnas de
Influência da microestrutura e da anodização nas propriedades mecânicas, de superfície e corrosivas de ligas Ti-xNb-ySi para aplicações biomédicas / Thácylla Jamille Mecnas de Jesus ; orientadora Sandra Andreia Stewart de Araujo Souza. - São Cristóvão, 2024.
188 f.: il.

Tese (doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) –
Universidade Federal de Sergipe, 2024.

1. Microestrutura. 2. Corrosão e anticorrosivos. 3. Nióbio. 4. Silício. I. Souza, Sandra Andreia Stewart de Araujo orient. II. Título.

CDU 66.017

INFLUÊNCIA DA MICROESTRUTURA E DA ANODIZAÇÃO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS, DE SUPERFÍCIE E CORROSIVAS DE LIGAS Ti- xNb-ySi PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

Thácylla Jamille Mecnas de Jesus

Tese submetida ao corpo docente do PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS da Universidade Federal de Sergipe como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de DOUTOR em CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Documento assinado digitalmente
 **SANDRA ANDREIA STWART DE ARAUJO SOUZA**
Data: 27/02/2024 17:54:26-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dr^a. Sandra Andreia Stewart de Araujo Souza

Documento assinado digitalmente
 **ANA ISABEL DE CARVALHO SANTANA**
Data: 23/02/2024 11:35:50-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dr^a. Ana Isabel de Carvalho Santana

Documento assinado digitalmente
 **GIANCARLO RICHARD SALAZAR BANDA**
Data: 27/02/2024 07:51:01-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Giancarlo Richard Salazar Banda

Documento assinado digitalmente
 **CARLOS OTAVIO DAMAS MARTINS**
Data: 27/02/2024 14:39:22-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Carlos Otávio Damas Martins

Documento assinado digitalmente
 **CRISTIANE XAVIER RESENDE**
Data: 27/02/2024 08:49:34-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dr^a. Cristiane Xavier Resende

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL.

Fevereiro/2024

“Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a beleza libertadora do intelecto para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer”.

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

À Deus que, dentre muitos obstáculos, me permitiu chegar até aqui;

Aos meus pais, Edson de Jesus e Telma Maria, por toda dedicação;

Ao meu noivo, Edson Lopes, por todo apoio, carinho e amor;

Aos meus amigos do IFS e de colégio, em especial, Mércia Vieira, Myllena Brandão e Glaucya Otton;

As minhas orientadoras, Prof.^a Dr^a Sandra Andreia e Prof.^a Dr^a Michelle Cardinale, por todos os ensinamentos;

A todos os professores do DCEM/P²CEM, especialmente, a Prof.^a Dr^a Cristiane Resende, Prof. Dr Euler Araújo, Prof. Dr Marcelo Ueki e Prof. Dr Carlos Otávio, que contribuíram para a evolução deste trabalho.

Aos professores presentes na banca: Prof. Dr Giancarlo Banda, do Instituto de Tecnologia e Pesquisa, sempre gentil e a Prof.^a Dr^a Ana Isabel de Carvalho da UERJ;

Aos funcionários do DCEM/P²CEM, Anne, Ednaldo, Shirley e Nilson, sempre solícitos;

Aos colegas e amigos do DCEM/P²CEM que de alguma forma ajudaram, incentivaram e contribuíram para a evolução da minha vida acadêmica e pessoal, em especial, Douglas Thainan, Amanda Santana, Matheus Mariano, Ronaldo Lima e Iris Sterfanie, que conheci no mestrado, e se tornou uma grande amiga, obrigada por tudo.

Aos meus amigos e parceiros de laboratório, Gustavo Reis e Brendon Costa, que sempre estiveram comigo, por todo apoio, preocupação, trocas de conhecimentos, ajuda e contribuição. Aos dois minha eterna gratidão;

À agência de fomento Capes pela concessão da bolsa de estudos.

Resumo da Tese apresentada ao P²CEM/UFS como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais (D. Sc.).

INFLUÊNCIA DA MICROESTRUTURA E DA ANODIZAÇÃO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS, DE SUPERFÍCIE E CORROSIVAS DE LIGAS Ti-xNb-ySi PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

Thácylla Jamille Mecnas de Jesus

Fevereiro / 2024

Orientadora: Sandra Andreia Stewart de Araujo Souza

Co-orientadora: Michelle Cardinale Souza Silva Macedo

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Esta tese teve como objetivo avaliar a influência do nióbio e silício em ligas Ti-xNb-ySi ($x = 15, 37$ e $y = 0; 0,35; 0,55$ % em massa), em relação às suas microestruturas, correlacionando-as com as propriedades mecânicas, resistência à corrosão, molhabilidade, energia superficial, rugosidade e bioatividade, antes e após a anodização. Através da difratometria de raios X, os resultados mostraram a formação de uma microestrutura polifásica para as ligas Ti-15Nb-xSi com a presença das fases α , β e α'' , sendo esta última a responsável pela maior dureza das ligas deste grupo. Em contrapartida, o aumento do teor de nióbio para 37% proporcionou uma microestrutura refinada, majoritariamente composta pela fase β , além da fase α'' , e menores valores de dureza atribuídos a maior fração de volume da fase β . Para este teor de liga, a adição de silício favoreceu consideravelmente a redução do tamanho médio dos grãos, além de contribuir para a diminuição da dureza. A microestrutura polifásica associada à adição de elementos de ligas também permitiu a formação de camadas nanotubulares irregulares em ambos os sistemas de ligas. Contudo, a liga Ti-37Nb-0,35Si, em virtude da maior estabilização da fase β , apresentou regiões com nanotubos mais organizados. Além disso, todas as composições estudadas apresentaram superfícies hidrofílicas e a formação de partículas e aglomerados que se intensificaram após a anodização. Destaca-se ainda que as ligas anodizadas também apresentaram redução no ângulo de contato, elevação na energia superficial e aumento na rugosidade. Por fim, os ensaios eletroquímicos mostraram que as ligas do grupo de 15% de Nb não anodizadas obtiveram a melhor resistência à corrosão.

Palavras-chave: Microestrutura; resistência à corrosão; nióbio; silício; anodização.

Abstract of Ph.D. thesis presented to P²CEM/UFS as a partial fulfillment of the requirements for the degree of doctor in Materials Science and Engineering (Ph.D.)

**INFLUENCE OF MICROSTRUCTURE AND ANODIZATION ON THE
MECHANICAL, BIOACTIVE AND SURFACE PROPERTIES OF Ti-xNb-ySi
ALLOYS FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS**

Thácylla Jamille Mecenas de Jesus

February / 2024

Advisors: Sandra Andreia Stewart de Araujo Souza
Michelle Cardinale Souza Silva Macedo

Postgraduate Program in Materials Science and Engineering

This thesis aimed to evaluate the influence of niobium and silicon on Ti-xNb-ySi alloys ($x = 15, 37$ and $y = 0; 0.35; 0.55\%$ by mass), in relation to their microstructures, correlating them with mechanical properties, corrosion resistance, wettability, surface energy, roughness and bioactivity, before and after anodizing. Through X-ray diffractometry, the results showed the formation of a polyphase microstructure for the Ti-15Nb-xSi alloys with the presence of the α , β and α'' phases, the latter being responsible for the greater hardness of the alloys in this group. On the other hand, increasing the niobium content to 37% provided a refined microstructure, mostly composed of the β phase, in addition to the α'' phase, and lower hardness values attributed to the greater volume fraction of the β phase. For this alloy content, the addition of silicon considerably favored the reduction of the average grain size, in addition to contributing to the reduction of hardness. The polyphase microstructure associated with the addition of alloying elements also allowed the formation of irregular nanotubular layers in both alloying systems. However, the Ti-37Nb-0.35Si alloy, due to the greater stabilization of the β phase, presented regions with more organized nanotubes. Furthermore, all compositions examined hydrophilic surfaces and the formation of particles and agglomerates that intensified after anodization.. It is also noteworthy that the anodized alloys also showed a reduction in contact angle, an increase in surface energy and an increase in roughness. Finally, electrochemical tests showed that non-anodized 15% Nb group alloys had the best corrosion resistance.

Keywords: Microstructure; corrosion resistance; niobium; silicon; anodizing.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	xii
LISTA DE TABELAS	xx
LISTA DE EQUAÇÕES.....	xxviii
1. INTRODUÇÃO.....	01
2. OBJETIVOS.....	05
2.1. OBJETIVO GERAL.....	05
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	05
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	06
3.1. ASPECTOS GERAIS DO TITÂNIO E SUAS LIGAS.....	06
3.2. ADIÇÕES DO NIÓBIO E DO SILÍCIO AO TITÂNIO	16
3.3. FORMAÇÃO DE TiO ₂ NANOESTRUTURADOS VIA ANODIZAÇÃO	25
3.4. INFLUÊNCIA DA ANODIZAÇÃO E DOS ELEMENTOS NIÓBIO E SILÍCIO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS DE TITÂNIO.....	32
3.5. INTERAÇÃO DAS CÉLULAS COM A SUPERFÍCIE DO IMPLANTE ANTES E APÓS A ANODIZAÇÃO	40
3.6. ANÁLISE DE VARIÂNCIA E TESTE DE COMPARAÇÃO MÚLTIPLA DE TUKEY.....	44
4. MATERIAIS E MÉTODOS	46
4.1. HISTÓRICO DAS LIGAS UTILIZADAS	46
4.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	46
4.2.1. Tratamento Térmico	46
4.2.2. Confecção do Eletrodos de Trabalho.....	47
4.2.3. Anodização	48
4.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	48
4.3.1. Microscopia Óptica (MO)	48
4.3.1.1. Tamanho Médio dos Grãos.....	49
4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura	51
4.3.3. Difratomia de Raios X (DRX)	52

4.4. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	52
4.4.1. Ensaio de Dureza Vickers	52
4.5. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE	53
4.5.1. Ensaio de Rugosidade.....	53
4.5.2. Ensaio de Molhabilidade e Energia Superficial	53
4.5.3. Ensaio de Bioatividade	54
4.6. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES CORROSIVAS	55
4.6.1. Ensaio Eletroquímicos	55
4.6.1.1. Ensaio de Polarização Anódica e Impedância Eletroquímica.....	55
4.6.1.2. Monitoramento de Potencial em Circuito Aberto e cronoamperometria	56
4.7. ANÁLISE ESTATÍSTICA	56
 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
5.1. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	57
5.1.1. Ligas Ti-15Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa).....	57
5.1.2. Ligas Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa)	61
5.2. FORMAÇÃO DA CAMADA DE NANOTUBOS	67
5.2.1. Ligas Ti-15Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa).....	67
5.2.2. Ligas Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa)	70
5.3. ENSAIO DE DUREZA VICKERS	72
5.3.1. Ligas Ti-15Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa).....	72
5.3.2. Ligas Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa).....	73
5.4. ENSAIO DE RUGOSIDADE	76
5.4.1. Ligas Ti-15Nb-xSi (x=0; 0,35; 0,55 % em massa) antes e após a anodização.....	76
5.4.2. Ligas Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35; 0,55 % em massa) antes e após a anodização.....	79
5.5. ENSAIO DE MOLHABILIDADE E ENERGIA SUPERFICIAL	83
5.5.1. Ligas Ti-15Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) antes e após a anodização....	83
5.5.2. Ligas Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) antes e após a anodização....	88
5.6. ENSAIO DE BIOATIVIDADE.....	93
5.6.1. Ligas Ti-15Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) antes e após a anodização....	93
5.6.2. Liga Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em peso) antes e após a anodização	98
5.7. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	102

5.7.1. Monitoramento de Potencial em Circuito Aberto (OCP) das ligas Ti- 15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi não anodizadas	102
5.7.2. Monitoramento de Potencial em Circuito Aberto (OCP) das ligas Ti- 15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi anodizadas	104
5.7.3. Ensaio de Polarização Anódica das ligas Ti-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi não anodizadas	107
5.7.4. Ensaio de Polarização Anódica das ligas Ti-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi anodizadas	115
5.7.5. Cronoamperometria das ligas Ti-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi não anodizadas.....	120
5.7.6. Cronoamperometria das ligas Ti-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi anodizadas.....	125
5.7.7. Impedância eletroquímica no OCP das ligas Ti-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi não anodizadas	130
5.7.8. Impedância eletroquímica no OCP das ligas Ti-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi anodizadas	136
6. CONCLUSÕES	143
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	145
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	146

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. (a) Estrutura hexagonal compacta (HCC) e (b) Estrutura cúbica de corpo centrada (CCC) (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007).....	7
Figura 3.2. Influência dos elementos de liga nos diagramas de fases das ligas de titânio (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007).....	7
Figura 3.3. (a) Microscopia Óptica e (b) Microscopia Eletrônica de Varredura da liga Ti-6Al-4V (MAHLOBO, 2022).....	10
Figura 3.4. Difrátogramas de Raios X das ligas Ti-26Nb-xMo (LI <i>et al.</i> 2020).....	11
Figura 3.5. Diagrama de fases β -isomorfo mostrando as localizações das ligas de titânio β -metaestáveis e β -estáveis. M_s diz respeito a temperatura de início da transformação martensita; β_c refere-se à adição mínima crítica de um elemento β estabilizador para reter 100% a fase β na têmpera em água e β_s denota o β -transus (POLMEAR <i>et al.</i> 2017).....	12
Figura 3.6. (a) Difrátogramas a de Raios X e (b) Microscopia Óptica das ligas Ti-18Zr, Ti-13Mo e Ti-18Zr-13Mo (GUO <i>et al.</i> 2023).....	13
Figura 3.7. Campos das fases metaestáveis ($\omega + \beta$) e ($\beta' + \beta$) em um diagrama de fases β -isomorfo (LÜTJERING e WILLIAMS, 2003).....	15
Figura 3.8. Diagrama de fases do sistema binário Ti-Nb (MASSALSKI <i>et al.</i> 1986)...	16
Figura 3.9. Difrátogramas de raios X das ligas Ti-xNb (ZHANG <i>et al.</i> 2020).....	18
Figura 3.10. (a) Imagem obtida através da Microscopia Eletrônica Transmissão (TEM) para a liga Ti-10Nb; (b) Padrões correspondentes de difração de elétrons de área selecionada (B); (c) Padrões correspondentes de difração de elétrons de área selecionada (D); (d) Diagrama chave de (c) (HAN <i>et al.</i> 2015).....	19
Figura 3.11. Microscopia Óptica da liga Ti-15Nb (KURODA <i>et al.</i> 2019).....	20
Figura 3.12. Microdureza do Ti-CP e das ligas Ti-10Nb e Ti-20Nb (THOEMMES <i>et al.</i> 2017).....	20

Figura 3.13. Diagrama de fases do sistema binário Ti-Si (MASSALKI, 1990).....	21
Figura 3.14. (a) Isoterma a 1000 °C do sistema ternário Ti-Nb-Si (XU <i>et al.</i> 2005); (b) Diagrama de fases 3D do sistema ternário Ti-Nb-Si (ZHAO <i>et al.</i> 2004) e (c) Isoterma a 1200 °C do sistema ternário Ti-Nb-Si (ZHAO <i>et al.</i> 2004)	22
Figura 3.15. Imagens de microscopia óptica das ligas Ti-15Nb-xSi resfriadas em forno: (a) x = 0; (b) x = 0,15; (c) x = 0,35 e (d) x = 0,55 (TAVARES <i>et al.</i> 2021).....	23
Figura 3.16. Imagens de microscopia óptica das ligas Ti-15Nb-xSi temperadas: (a) x = 0; (b) x = 0,15; (c) x = 0,35 e (d) x = 0,55 (TAVARES <i>et al.</i> 2021).....	24
Figura 3.17. Módulo de elasticidade das ligas Ti-15Nb-xSi temperadas e resfriadas em forno em função do teor de silício (TAVARES <i>et al.</i> 2021).....	25
Figura 3.18. Esquematização da formação de nanotubos em ligas de titânio (BRAMMER <i>et al.</i> 2013).....	26
Figura 3.19. Formação de nanotubos na liga Ti-40Nb estampada (RICCI <i>et al.</i> 2022).....	28
Figura 3.20. Imagens das microestruturas das ligas Ti-13Nb-13Zr: (a) Sem tratamento térmico (Bruta de Fusão) e após recozimento em (b) 450, (c) 650 e (d) 700 °C; Imagens com vista do topo (e-h) e binária (i-l); Imagens da uniformidade das camadas nanotubulares (m-p) e das vistas laterais (r-u) dos nanotubos formados (MAJCHROWICZ <i>et al.</i> 2021).....	30
Figura 3.21. Morfologia de camadas de óxido nanotubulares do Ti-CP e das ligas Ti-24Nb-4Zr-8Sn e Ti-13Zr-13Nb (MAJCHROWICZ <i>et al.</i> 2019).....	31
Figura 3.22. Imagens das ligas Ti-Mo-xSi (x = 0; 0,5 e 1,5) após anodização a 10 V por 6 horas: (a) x = 0 (b) x = 0,5; (c-d) x = 1,5. Os pontos 1, 2 e 3 correspondem às regiões com estágios iniciais de crescimento de nanotubos, as quais foram observadas em locais onde a fase intermetálica Ti ₃ Si foi formada na matriz β (NASCIMENTO <i>et al.</i> 2019).....	32

Figura 3.23. Representação gráfica das curvas de polarização potenciodinâmica das ligas Ti-6Al-4V, Ti-15Nb e Ti-40Nb (ÇAHA <i>et al.</i> 2020).....	34
Figura 3.24. Monitoramento do potencial em circuito aberto das ligas Ti-24Nb, Ti-35Nb e Ti-42Nb em fluido corporal simulado a 36,85 °C (VISHNU <i>et al.</i> 2019).....	35
Figura 3.25. Curvas de polarização anódica das ligas Ti-10Mo-xSi (x = 0; 0,5; 1,5 % em massa) (NASCIMENTO <i>et al.</i> 2019)	36
Figura 3.26. Curvas de polarização anódica e catódica das ligas Ti –35Nb –xSi (x=0; 0,15; 0,35 e 0,55 % em massa), em solução de NaCl a 142 mol L ⁻¹ (TAVARES <i>et al.</i> 2014)	37
Figura 3.27. Diagrama de Nyquist das ligas Ti –35Nb –xSi (x = 0; 0,15; 0,35 e 0,55 % em massa), em solução de NaCl a 142 mol L ⁻¹ (TAVARES <i>et al.</i> 2014)	38
Figura 3.28. Diagrama de Nyquist (a) e Bode (b) das ligas Ti-40Nb anodizada e não anodizada: Substrato, nanoporos e nanotubos (RICCI <i>et al.</i> 2022).....	39
Figura 3.29. Relação entre molhabilidade e ângulo de contato (SILVA, 2008).....	40
Figura 3.30. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (FEG) das partículas de cálcio e fósforo, com apenas 1 dia de imersão, na superfície da liga Ti-40Nb anodizada (RICCI <i>et al.</i> 2022).....	42
Figura 3.31. Difratomogramas de raios X das ligas Ti-40Nb anodizada após 14 dias de imersão: (a) Liga Ti-40Nb com a formação de nanoporos e (b) Liga Ti-40Nb com a formação de nanotubos (RICCI <i>et al.</i> 2022).....	43
Figura 4.1. Esquematização da confecção dos eletrodos de trabalho: (a) Liga metálica após corte com disco abrasivo; (b) Soldagem do fio de cobre na liga metálica; (c) Embutimento com resina de cura a frio da liga metálica e fio de cobre; (d) Representação da área da liga metálica exposta para análise	47
Figura 4.2. Aparato experimental utilizado na anodização das ligas.....	48

Figura 4.3. Determinação do tamanho médio dos grãos pelo método intercepto linear de Heyn.....	49
Figura 4.4. Representação esquemática do ensaio de Dureza Vickers.....	52
Figura 4.5. Ângulo de contato entre a gota de um líquido e a superfície sólida.....	54
Figura 4.6. Aparato experimental utilizado nos ensaios eletroquímicos	55
Figura 5.1. Imagens de microscopia óptica das ligas Ti-15Nb-xSi (% em massa): (a) $x=0$; (b) $x=0,35$; (c) $x=0,55$	57
Figura 5.2. Difrátogramas de raios X das ligas Ti-15Nb-xSi (% em massa): (a) $x=0$; (b) $x=0,35$ e (c) $x=0,55$	58
Figura 5.3. Tamanho médio dos grãos das ligas Ti-15Nb-xSi ($x=0$; 0,35 e 0,55 % em massa) e seus respectivos desvios-padrão.....	59
Figura 5.4. Imagem de elétrons secundários da liga Ti-15Nb-0,35Si polida e sem ataque químico com seus respectivos mapas de distribuição dos elementos obtidos por MEV/ED.....	60
Figura 5.5. Imagem de elétrons secundários da liga Ti-15Nb-0,55Si polida e sem ataque químico com seus respectivos mapas de distribuição dos elementos obtidos por MEV/EDS	60
Figura 5.6. Imagens de microscopia óptica das ligas Ti-37Nb-xSi (% em massa): (a) $x=0$; (b) $x=0,35$ e (c) $x=0,55$	61
Figura 5.7. Difrátogramas de raios X das ligas Ti-37Nb-xSi (% em massa): (a) $x=0$; (b) $x=0,35$ e (c) $x=0,55$	62
Figura 5.8. Tamanho médio dos grãos das ligas Ti-37Nb-xSi ($x=0$; 0,35 e 0,55 % em massa) e seus respectivos desvios-padrão	63
Figura 5.9. Imagem de elétrons secundários da liga Ti-37Nb-0,55Si polida e sem ataque químico com seus respectivos mapas de distribuição dos elementos obtidos por MEV/EDS	64

Figura 5.10. Imagem de elétrons secundários da liga Ti-37Nb-0,35Si polida e sem ataque químico com seus respectivos mapas de distribuição dos elementos obtidos por MEV/EDS.....	65
Figura 5.11. Tamanho médio dos grãos das ligas Ti-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) e seus respectivos desvio-padrão	66
Figura 5.12. Nanotubos formados sobre as ligas Ti-15Nb-xSi (% em massa): (a) x= 0; (b) x = 0,35 e (c) x = 0,55, o detalhe (I) corresponde a região de nanotubos	68
Figura 5.13. Nanotubos formados sobre as ligas Ti-15Nb-xSi (% em massa): (a) x= 0; (b) x = 0,35 e (c) x = 0,55, o detalhe (I) corresponde a região de nanotubos.....	70
Figura 5.14. Dureza Vickers das Ligas Ti-15Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55% em massa) e seus respectivos desvios-padrão.....	73
Figura 5.15. Dureza Vickers das Ligas Ti-15Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55% em massa) e seus respectivos desvios-padrão.....	74
Figura 5.16. Rugosidade as ligas Ti-15Nb-xSi (x = 0; 0,35 e 0,55 % em massa) não anodizadas e anodizadas, e seus respectivos desvios-padrão.....	77
Figura 5.17. Rugosidade as ligas Ti-37Nb-xSi (x = 0; 0,35 e 0,55 % em massa) não anodizadas e anodizadas, e seus respectivos desvios-padrão	80
Figura 5.18. Ângulo de Contato e Energia Superficial das ligas Ti-15Nb-xSi (x=0; 0,35Si e 0,55 % em massa), e seus respectivos desvios-padrão: (a) Não anodizadas e (b) Anodizadas.....	84
Figura 5.19. Ângulo de Contato e Energia Superficial das ligas Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa), e seus respectivos desvios-padrão: a) Não anodizadas e b) Anodizadas.....	89
Figura 5.20. Imagens da superfície após 1 dia de imersão das ligas Ti-15Nb-xSi (% em massa) não anodizadas: (a) x= 0; (b) x = 0,35 e (c) x = 0,55.....	94
Figura 5.21. Imagens da superfície após 7 dias de imersão das ligas Ti-15Nb-xSi (% em massa) não anodizadas: (a) x= 0; (b) x = 0,35 e (c) x = 0,55	95

Figura 5.22. Imagens da superfície após 14 dias de imersão das ligas Ti-15Nb-xSi (% em massa) não anodizadas: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,35$ e (c) $x = 0,55$, o detalhe (I) corresponde a liga Ti-15Nb com um aumento de 2000x.....	95
Figura 5.23. Imagens da superfície após 1 dia de imersão das ligas Ti-15Nb-xSi (% em massa) anodizadas: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,35$ e (c) $x = 0,55$, o detalhe (I) corresponde a liga Ti-15Nb com um aumento de 2000x.....	96
Figura 5.24. Imagens da superfície após 7 dias de imersão das ligas Ti-15Nb-xSi (% em massa) anodizadas: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,35$ e (c) $x = 0,55$, o detalhe (I) corresponde a liga Ti-15Nb-0,55Si com um aumento de 2000x	97
Figura 5.25. Imagens da superfície após 14 dias de imersão das ligas Ti-15Nb-xSi (% em massa) anodizadas: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,35$ e (c) $x = 0,55$	97
Figura 5.26. Imagens da superfície após 1 dia de imersão das ligas Ti-37Nb-xSi (% em massa) não anodizadas: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,35$ e (c) $x = 0,55$	99
Figura 5.27. Imagens da superfície após 7 dias de imersão das ligas Ti-37Nb-xSi (% em massa) não anodizadas: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,35$ e (c) $x = 0,55$	99
Figura 5.28. Imagens da superfície após 14 dias de imersão das ligas Ti-37Nb-xSi (% em massa) não anodizadas: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,35$ e (c) $x = 0,55$	100
Figura 5.29. Imagens da superfície após 1 dia de imersão das ligas Ti-37Nb-xSi (% em massa) anodizadas: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,35$ e (c) $x = 0,55$, o detalhe (I) corresponde a liga Ti-37Nb com um aumento de 8000x	100
Figura 5.30. Imagens da superfície após 7 dias de imersão das ligas Ti-37Nb-xSi (% em massa) anodizadas: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,35$ e (c) $x = 0,55$	101
Figura 5.31. Imagens da superfície após 14 dias de imersão das ligas Ti-37Nb-xSi (% em massa) anodizadas: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,35$ e (c) $x = 0,55$	101
Figura 5.32. Monitoramento de potencial em circuito aberto (OCP) das ligas Ti-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi ($x = 0$; 0,35 e 0,55 % em massa) não anodizadas.....	103

Figura 5.33. Monitoramento de Potencial em Circuito Aberto (OCP) das ligas Ti-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) anodizadas.....	105
Figura 5.34. Curvas de polarização anódica das ligas Ti-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) não anodizadas.....	108
Figura 5.35. Imagens de microscopia óptica das superfícies das ligas Ti-15Nb-xSi não anodizadas após o ensaio de polarização anódica: a) x=0; b) x=0,35Si e c) x=0,55 % em massa.....	109
Figura 5.36. Imagens de microscopia óptica das superfícies das ligas Ti-37Nb-xSi não anodizadas após o ensaio de polarização anódica: a) x=0; b) x=0,35Si e c) x=0,55 % em massa.....	110
Figura 5.37. Imagens de MEV das superfícies das ligas Ti-15Nb-xSi não anodizadas após o ensaio de polarização anódica: a) x=0; b) x=0,35Si e c) x=0,55 % em massa.....	110
Figura 5.38. Imagens de MEV das superfícies das ligas Ti-37Nb-xSi não anodizadas após o ensaio de polarização anódica: a) x=0; b) x=0,35Si e c) x=0,55 % em massa.....	111
Figura 5.39. Curvas de polarização anódica das ligas Ti-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) anodizadas.....	116
Figura 5.40. Cronoamperometria a um potencial constante de 0,400V das ligas Ti-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) não anodizadas.....	121
Figura 5.41. Imagens de microscopia óptica das superfícies das ligas Ti-15Nb-xSi não anodizadas após a cronoamperometria: a) x=0; b) x=0,35Si e c) x=0,55 % em massa	123
Figura 5.42. Imagens de microscopia óptica das superfícies das ligas Ti-37Nb-xSi não anodizadas após a cronoamperometria: a) x=0; b) x=0,35Si e c) x=0,55 % em massa	124

Figura 5.43. Imagens de MEV das superfícies das ligas Ti-15Nb-xSi não anodizadas após a cronoamperometria: a) x=0; b) x=0,35Si e c) x=0,55 % em massa.....	124
Figura 5.44. Imagens de MEV das superfícies das ligas Ti-37Nb-xSi não anodizadas após a cronoamperometria: a) x=0; b) x=0,35Si e c) x=0,55 % em massa.....	125
Figura 5.45. Cronoamperometria a um potencial constante de 0,400V das ligas Ti-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) anodizadas.....	126
Figura 5.46. Impedância eletroquímica no OCP: (a) Diagrama de Nyquist; (b) Diagrama de Bode: Log $ Z $ ajus. (Ωcm^2) x Log Frequência e (c) Diagrama de Bode: - Ângulo de Fase (Graus) ajus. x log Frequência das ligas Ti-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) não anodizadas.....	131
Figura 5.47. Representação gráfica do Diagrama de Bode Log $ -Z_{\text{imag}} $ (Ωcm^2) x Log Frequência para a determinação dos valores de α para as ligas Ti-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) não anodizadas.....	134
Figura 5.48. Impedância eletroquímica no OCP: (a) Diagrama de Nyquist; (b) Diagrama de Bode: Log $ Z $ ajus. (Ωcm^2) x log Frequência e (c) Diagrama de Bode: - Ângulo de Fase (Graus) ajus. x Log Frequência das ligas Ti-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) anodizadas.....	137

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Composição para a transição martensítica α' / α'' (hexagonal/ortorrômbico) em ligas binárias de titânio (LÜTJERING e WILLIAMS, 2003).....	14
Tabela 3.2. Propriedades mecânicas da liga Ti-15Nb (ZHANG <i>et al.</i> 2020)	18
Tabela 4.1. Composições nominais das ligas produzidas (% em massa).....	46
Tabela 4.2. Precisão relativa percentual (%).....	50
Tabela 4.3. Reagentes usados na preparação do SBF com base na ISO 23.317/2007 (2007) e adotados por KOKUBO e TAKADAMA (2006).....	55
Tabela 5.1. Análise de variância do tamanho médio dos grãos das ligas Ti-15Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa).....	59
Tabela 5.2. Análise de variância do tamanho médio dos grãos das ligas Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa).....	63
Tabela 5.3. Teste de Tukey para detectar mudança significativa no tamanho médio dos grãos das ligas Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa).....	63
Tabela 5.4. Composição obtida por EDS da liga Ti-37Nb-0,55Si.....	64
Tabela 5.5. Composição obtida por EDS da liga Ti-37Nb-0,35Si.....	65
Tabela 5.6. Análise de variância do tamanho médio dos grãos das ligas Ti-15Nb-x-Si e Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa).....	66
Tabela. 5.7. Teste de Tukey para detectar mudança significativa no tamanho médio dos grãos das ligas Ti-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa).....	66
Tabela 5.8. Análise de variância da Dureza Vickers das ligas Ti-15Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa).....	72
Tabela 5.9. Teste de Tukey para detectar mudança significativa na Dureza Vickers das ligas Ti-15Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa).....	73

Tabela 5.10. Análise de variância da Dureza Vickers das ligas Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa).....	74
Tabela 5.11. Teste de Tukey para detectar mudança significativa na Dureza Vickers das ligas Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa).....	75
Tabela 5.12. Análise de variância da Dureza Vickers das ligas Ti-15Nb-x-Si e Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa).....	76
Tabela 5.13. Teste de Tukey para detectar mudança significativa na Dureza Vickers das ligas Ti-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa)	76
Tabela 5.14. Análise de variância da rugosidade das ligas Ti-15Nb-xSi (x = 0; 0,35; e 0,55 % em massa) não anodizadas e anodizadas.....	78
Tabela 5.15. Teste de Tukey para detectar mudança significativa na rugosidade das ligas Ti-15Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) não anodizadas.....	78
Tabela 5.16. Teor de Mo_{eq} das ligas Ti-15Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55% em massa).....	78
Tabela 5.17. Análise de variância da rugosidade das ligas Ti-15Nb-x-Si (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) não anodizadas e anodizadas.....	79
Tabela 5.18. Teste de Tukey para detectar mudança significativa na rugosidade ligas Ti-15Nb-xSi (x=0; 0,35; 0,55 % em massa) não anodizadas e anodizadas.....	79
Tabela 5.19. Análise de variância da rugosidade das ligas Ti-37Nb-xSi (x = 0; 0,35 e 0,55 % em massa) não anodizadas e anodizadas	80
Tabela 5.20. Teste de Tukey para detectar mudança significativa na rugosidade das ligas Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) não anodizadas.....	80
Tabela 5.21. Teor de Mo_{eq} das ligas Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55% em massa).....	81
Tabela 5.22. Teste de Tukey para detectar mudança significativa na rugosidade das ligas Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) anodizadas.....	81

Tabela 5.23. Análise de variância da rugosidade das ligas Ti-37Nb-x-Si (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) não anodizadas e anodizadas.....	81
Tabela. 5.24. Teste de Tukey para detectar mudança significativa na rugosidade das ligas Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) não anodizadas e anodizadas.....	82
Tabela 5.25. Análise de variância da rugosidade das ligas Ti-15Nb-x-Si e Ti-37Nb-x-Si (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) não anodizadas.....	82
Tabela 5.26. Teste de Tukey para detectar mudança significativa na rugosidade das ligas Ti-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) não anodizadas.....	83
Tabela 5.27. Análise de variância da rugosidade das ligas Ti-15Nb-x-Si e Ti-37Nb-x-Si (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) anodizadas.....	83
Tabela. 5.28. Teste de Tukey para detectar mudança significativa na rugosidade das ligas Ti-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) anodizadas.....	83
Tabela 5.29. Análise de variância do ângulo de contato e energia superficial das ligas Ti-15Nb-xSi (x = 0; 0,35 e 0,55% em massa) não anodizadas e anodizadas.....	85
Tabela 5.30. Teste de Tukey para detectar mudança significativa no ângulo de contato das ligas Ti-15Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) não anodizadas.....	85
Tabela 5.31. Análise de variância do ângulo de contato e energia superficial das ligas Ti-15Nb-x-Si (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) não anodizadas e anodizadas.....	87
Tabela 5.32. Teste de Tukey para detectar mudança significativa no ângulo de contato e energia superficial das ligas Ti-15Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) não anodizadas e anodizadas.....	87
Tabela 5.33. Análise de variância do ângulo de contato e energia superficial das ligas Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) não anodizadas e anodizadas.....	88
Tabela 5.34. Análise de variância do ângulo de contato e energia superficial das ligas Ti-15Nb-xSi e Ti-37b-x-Si (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) não anodizadas.....	90

Tabela 5.35. Teste de Tukey para detectar mudança significativa no ângulo de contato e energia superficial das ligas Ti-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) não anodizadas.....	90
Tabela 5.36. Teste de Tukey para detectar mudança significativa no ângulo de contato e energia superficial das ligas Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) não anodizadas.....	91
Tabela 5.37. Análise de variância do ângulo de contato e energia superficial das ligas Ti-37Nb-x-Si (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) não anodizadas e anodizadas.....	92
Tabela 5.38. Teste de Tukey para detectar mudança significativa no ângulo de contato e energia superficial das ligas Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) não anodizadas e anodizadas.....	92
Tabela 5.39. Análise de variância do ângulo de contato e energia superficial das ligas Ti-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) anodizadas.....	93
Tabela 5.40. Porcentagem de fósforo e cálcio obtida por EDS das ligas Ti-15Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) após 14 dias de imersão	94
Tabela 5.41. Porcentagem de fósforo e cálcio obtida por EDS das ligas Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) após 14 dias de imersão.....	98
Tabela 5.42. Valores (média e desvio padrão) e análise de variância do potencial de corrosão das ligas Ti-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) não anodizadas.....	104
Tabela 5.43. Análise de variância do potencial de corrosão das ligas Ti-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) não anodizadas.....	104
Tabela 5.44. Valores (média e desvio padrão) e análise de variância do potencial de corrosão das ligas Ti-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % massa) anodizadas	105
Tabela 5.45. Análise de variância do potencial de corrosão das ligas Ti-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) anodizadas.....	106

Tabela 5.46. Teste de Tukey para detectar mudança significativa no potencial de corrosão das ligas Ti-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) anodizadas.....	106
Tabela 5.47. Análise de variância do potencial de corrosão das ligas Ti-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) não anodizadas e anodizadas.....	107
Tabela 5.48. Teste de Tukey para detectar mudança significativa no potencial de corrosão das ligas Ti-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) não anodizadas e anodizadas.....	107
Tabela 5.49. Parâmetros eletroquímicos (média e desvio padrão) e análise de variância do potencial de corrosão, densidade de corrente crítica e densidade de corrente passiva das ligas Ti-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) não anodizadas.....	112
Tabela 5.50. Análise de variância do potencial de corrosão, densidade de corrente crítica e densidade de corrente passiva das ligas Ti-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) não anodizadas.....	113
Tabela 5.51. Teste de Tukey para detectar mudança significativa na densidade de corrente crítica e densidade de corrente passiva das Ti-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) não anodizadas.....	113
Tabela 5.52. Parâmetros eletroquímicos (média e desvio padrão) e análise de variância do potencial de corrosão e densidade de corrente passiva das ligas Ti-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) anodizadas.....	117
Tabela 5.53. Análise de variância do potencial de corrosão e densidade de corrente passiva das ligas Ti-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) anodizadas.....	118
Tabela 5.54. Teste de Tukey para detectar mudança significativa nos parâmetros eletroquímicos das Ti-15Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) anodizadas.....	118

Tabela 5.55. Análise de variância do potencial de corrosão e densidade de corrente passiva das ligas Ti-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) não anodizadas e anodizadas.....	119
Tabela 5.56. Teste de Tukey para detectar mudança significativa nos parâmetros eletroquímicos das Ti-15Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) não anodizadas e anodizadas.....	119
Tabela 5.57. Teste de Tukey para detectar mudança significativa nos parâmetros eletroquímicos das Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) não anodizadas e anodizadas.....	119
Tabela 5.58. Densidades de corrente inicial e densidades de corrente entre 3000 e 3600 segundos (média e desvio padrão), e análise de variância do $I_{Inicial}$ e $I_{3000-3600}$ das ligas Ti-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) não anodizadas.....	122
Tabela 5.59. Análise de variância da densidade de corrente inicial e densidade de corrente entre 3000 e 3600 segundos das ligas Ti-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) não anodizadas.....	123
Tabela 5.60. Densidades de corrente inicial e densidades de corrente entre 3000 e 3600 segundos (média e desvio padrão), e análise de variância do $I_{Inicial}$ e $I_{3000-3600}$ das ligas Ti-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) anodizadas.....	127
Tabela 5.61. Teste de Tukey para detectar mudança significativa no $I_{Inicial}$ das ligas Ti-15Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) anodizadas.....	127
Tabela 5.62. Análise de variância da densidade de corrente inicial e densidade de corrente entre 3000 e 3600 segundos das ligas Ti-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) anodizadas.....	128
Tabela 5.63. Análise de variância da densidade de corrente inicial e densidade de corrente entre 3000 e 3600 segundos não anodizadas e anodizadas.....	128

Tabela 5.64. Teste de Tukey para detectar mudança significativa nas densidades de corrente inicial das ligas Ti-15Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) não anodizadas e anodizadas.....	128
Tabela 5.65. Valores de α para as ligas Ti-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) não anodizadas.....	134
Tabela 5.66. Valores (média e desvio padrão) de Qeff obtidos em alta frequência e análise de variância das ligas Ti-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) não anodizadas.....	135
Tabela 5.67. Análise de variância dos valores de Qeff das ligasTi-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) não anodizadas.....	135
Tabela 5.68. Teste de Tukey para detectar mudança significativa nos valores de Qeff obtidos em alta frequência das ligasTi-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) não anodizadas.....	136
Tabela 5.69. Valores de α para as ligas Ti-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) anodizadas.....	138
Tabela 5.70. Valores (média e desvio padrão) de Qeff obtidos em alta frequência e análise de variância das ligas Ti-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) anodizadas.....	139
Tabela 5.71. Teste de Tukey para detectar mudança significativa nos valores Qeff em alta frequência das ligas Ti-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) anodizadas.....	139
Tabela 5.72. Análise de variância dos valores de Qeff das ligasTi-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) anodizadas.....	140
Tabela 5.73. Teste de Tukey para detectar mudança significativa nos valores de Qeff obtidos em alta frequência das ligasTi-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi (x=0; 0,35 e 0,55 % em massa) anodizadas.....	140

Tabela 5.74. Análise de variância dos valores de Q_{eff} das ligas Ti-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi ($x=0$; 0,35 e 0,55 % em massa) não anodizadas e anodizadas.....141

Tabela 5.75. Teste de Tukey para detectar mudança significativa nos valores de Q_{eff} obtidos em alta frequência das ligas Ti-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi ($x=0$; 0,35 e 0,55 % em massa) não anodizadas e anodizadas.....141

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 4.1. Intervalo de confiança de 95% referente ao tamanho médio dos grãos	50
Equação 4.2. Precisão relativa percentual referente ao tamanho médio dos grãos (% RA).....	50
Equação 4.3. Determinação da Energia Superficial Livre.....	54
Equação 5.1. Porcentagem de molibdênio equivalente	77
Equação 5.2. Ajustes para correção do ângulo de fase.....	130
Equação 5.3. Ajustes para correção do módulo de impedância	130
Equação 5.4. Impedância expressa através de elementos de fase constante (CPE)	132
Equação 5.5. Obtenção do Q_{eff}	133

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Na ciência dos materiais, uma das áreas de grande interesse está relacionada aos biomateriais empregados na medicina e odontologia que atuam na regeneração e/ou substituição de tecidos ou órgãos. Dentre eles, destacam-se os dispositivos biomédicos, componentes implantáveis e órgãos artificiais que podem ser constituídos por diferentes tipos de materiais, como metais, cerâmicas e polímeros. No contexto da cirurgia reconstrutiva, foi a reconstrução de membros fragmentados que começou a gerar interesse em biomateriais metálicos, com a aplicação das primeiras chapas de aço carbono e, posteriormente, aços inoxidáveis, para fratura óssea. Estes materiais eram escolhidos de acordo com a sua capacidade em suportar cargas, sendo ainda desconhecidas características importantes como resistência à corrosão e toxicidade (WILLIAMS e ISMAIL, 2018, VRANA, 2020).

Diante disso, na década de 30, as ligas Co-Cr-Mo fundidas e forjadas foram desenvolvidas e reconhecidas como biomateriais mais adequados para articulações artificiais dos quadris e joelhos, em comparação aos aços inoxidáveis, em virtude da alta resistência mecânica e ao desgaste. Somente a partir dos anos 60 e 70, as características biocompatíveis e a resistência à corrosão foram consideradas como importantes na escolha de materiais para confecção de implantes, o que levou à inserção do titânio CP (comercialmente puro) em aplicações ortopédicas (WILLIAMS e ISMAIL, 2018, NARUSHIMA, 2019, ZINDANI *et al.* 2019).

Uma vez que este elemento não apresentou propriedades mecânicas adequadas, foi introduzida a liga Ti-6Al-4V com maior resistência, que já possuía excelente desempenho na indústria aeroespacial (WILLIAMS e ISMAIL, 2018). Desse modo, esta liga passou a ser amplamente empregada para aplicações biomédicas, contudo, devido à citotoxicidade do vanádio e a neurotoxicidade do alumínio, estudos têm sido constantemente realizados no intuito de desenvolver novas ligas metálicas sem adição de elementos tóxicos. Ressalta-se ainda que o aumento dos traumas ortopédicos ampliou

drasticamente o uso de implantes nos últimos anos, exigindo a produção de biomateriais altamente funcionais que exibam características como biocompatibilidade, elevada resistência à corrosão, superplasticidade, baixo módulo de elasticidade e alta resistência mecânica (NARUSHIMA, 2019, ZINDANI *et al.* 2019, SIEMERS *et al.* 2018).

Diante disso, e por apresentarem características apropriadas para aplicações ortopédicas, as ligas de titânio com as adições de elementos β -estabilizadores e biocompatíveis como o Nb, Ta, Mo e Si têm sido constantemente estudadas (KOPOVA *et al.* 2016, GUPTA *et al.* 2021, CHÁVES *et al.* 2021, CARDOSO *et al.* 2024). Nesse contexto, no que se refere às ligas de titânio do tipo β , pesquisas apontam que a adição de Nb em elevadas concentrações (entre 35 e 50 % em massa) é eficaz na redução do módulo de elasticidade, além de proporcionar melhorias na resistência à corrosão e propriedades mecânicas. Por outro lado, ligas de titânio com baixos teores de Nb (entre 10 e 20% em massa), consideradas do tipo $\alpha + \beta$, podem também proporcionar baixos valores de módulo de elasticidade, além de menor densidade e redução nos custos de fabricação (OZAKI *et al.* 2004; BÖNISCH *et al.* 2015). Em ambos os casos, tais ligas mostram-se como biomateriais atraentes para implantes ortopédicos, em comparação a liga Ti-6Al-4V, devido à ausência de elementos tóxicos e propriedades mecânicas satisfatórias (GUO *et al.* 2015, WENG *et al.* 2019, AFONSO *et al.* 2007, WANG *et al.* 2021, HON *et al.* 2003).

A adição de um terceiro elemento β -estabilizador também pode modificar significativamente as propriedades. O silício, nesse caso, é considerado um elemento de liga benéfico para aplicações biomédicas em virtude da capacidade de elevar a resistência à corrosão das ligas e de ser capaz de influenciar positivamente na resposta celular na interface osso-implante (NASCIMENTO *et al.* 2019, WANG *et al.* 2016). Estudos mostram que as adições de baixos teores de silício ($\leq 0,55$ % em massa) em ligas Ti-35Nb são eficazes na redução do módulo de elasticidade devido à maior estabilização da fase β , no aumento da resistência à corrosão, ao atuar como dopante no TiO_2 , bem como na formação do SiO_2 , além da elevação da resistência mecânica em consequência do efeito de endurecimento por solução sólida e do refinamento dos grãos (TAVARES *et al.* 2014, TAVARES *et al.* 2015).

Vale salientar que, durante a decomposição da fase β , em processos que acontecem fora do equilíbrio, estruturas de transição podem ser formadas. Estas estruturas, denominadas de fases metaestáveis, que compõem uma parcela significativa da microestrutura, também têm forte influência sobre as propriedades e correspondem às fases α' , α'' , ω e/ou β' , cujo o surgimento fica condicionado as condições específicas de tratamentos térmicos e/ou resfriamento e concentração de elementos de ligas. Desta forma, avaliar a influência de diferentes teores de Nb e Si sobre as transformações de fases, incluindo as estruturas de transição, ainda é de grande importância no desenvolvimento de novas ligas de titânio (WENG *et al.* 2019, GONZÁLEZ-CARRASCO *et al.* 2019).

Além disso, a ausência ou a pouca bioatividade dos elementos metálicos é um dos desafios enfrentados para melhorar o desempenho de implantes. O titânio e suas ligas, por exemplo, formam uma camada de óxido de titânio compacta em sua superfície que, a longo prazo, não proporciona uma osteointegração adequada ocasionando problemas de adesão e estabilidade do implante (CAUSA *et al.* 2014, KOPOVA *et al.* 2016). Desta forma, estudar a bioatividade de ligas à base de titânio, bem como incrementá-las através de modificações superficiais, como a anodização, a fim de tornar suas superfícies bioativas ou mais bioativas, é também de extrema importância.

No que diz respeito à anodização, estudos apontam que ligas de titânio anodizadas são mais propensas a apresentar superfícies mais hidrofílicas e a aumentar a incorporação de cálcio e fósforo (composição presente na hidroxiapatita), proporcionando, desta forma, uma maior adesão e proliferação celular (RICCI *et al.* 2021, WANG *et al.* 2016, SOWA *et al.* 2015). Nesse sentido, verifica-se que o processo de anodização possibilita a obtenção de camadas de óxido nanoestruturadas, as quais possuem uma rugosidade que se assemelha a superfície óssea (HAN *et al.* 2023). RICCI *et al.* (2022), por exemplo, constataram uma resposta bioativa de ligas Ti-40Nb anodizadas ao verificar a presença de precipitados de fosfato de cálcio na camada nanotubular. Além de melhorar a biocompatibilidade das ligas de titânio, a literatura ressalta que a formação de camadas nanoestruturadas, obtidas através da anodização, pode contribuir substancialmente para o aumento da resistência à corrosão destes materiais-(NASCIMENTO *et al.* 2019).

Assim, considerando que, no desenvolvimento de novas ligas para substituição de tecidos duros, é crucial se ater tanto às suas características e propriedades intrínsecas, quanto às suas superfícies, o foco desta tese se constituiu, portanto, em avaliar a influência do nióbio e silício em ligas Ti-xNb-ySi ($x = 15, 37$ e $y = 0; 0,35; 0,55$ (% em massa)), no que se referem às suas microestruturas, e da anodização nas propriedades mecânicas, de superfície (molhabilidade, energia superficial, rugosidade e bioatividade) e corrosivas, uma vez que estes materiais ainda são poucos investigados na literatura e possuem grande potencial para serem empregados na confecção de implantes femorais.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

- Avaliar a influência das alterações microestruturais, proporcionadas pelos diferentes teores de nióbio e de silício, sobre as propriedades mecânicas, de superfície (rugosidade, molhabilidade, energia superficial e bioatividade) e corrosivas de ligas Ti-xNb-ySi ($x = 15, 37$ e $y = 0; 0,35; 0,55$ % em massa) antes e após anodização, aplicada com o intuito de obter camadas nanoestruturadas.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar as alterações microestruturais em termos de transformações de fases e refino dos grãos, ocasionadas pelas adições de nióbio e silício em ligas Ti-xNb-ySi tratadas termicamente no campo β com resfriamento ao ar;
- Analisar a influência das microestruturas das ligas Ti-xNb-ySi sobre o crescimento e morfologia das camadas nanoestruturadas obtidas por anodização
- Avaliar a influência das microestruturas sobre a dureza de ligas Ti-Nb-Si com diferentes adições de Nb e Si;
- Avaliar a rugosidade das ligas Ti-xNb-ySi preparadas por lixamento manual antes e após o crescimento dos nanotubos via anodização;
- Determinar a molhabilidade e a energia superficial das ligas Ti-xNb-ySi antes e após a anodização através de medidas do ângulo de contato;
- Avaliar a bioatividade *in vitro* das ligas Ti-xNb-ySi antes e após a anodização.
- Avaliar a resistência à corrosão das ligas Ti-xNb-ySi antes e após a anodização, através de ensaios eletroquímicos em meio de fluido corporal simulado (SBF) a temperatura ambiente;
- Correlacionar as microestruturas das ligas Ti-xNb-ySi com as propriedades bioativas e de superfície em ambas as condições.

CAPÍTULO 3

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. ASPECTOS GERAIS DO TITÂNIO E SUAS LIGAS

Sob a forma elementar o titânio é um metal de transição não magnético, conhecido por sua leveza (densidade em torno de $4,5 \text{ g / cm}^3$), baixo coeficiente de expansão térmica, alto ponto de fusão (1670°C), elevada resistência à corrosão e boas propriedades mecânicas. Além destas características, o titânio é o nono elemento mais abundante da crosta terrestre e o sétimo metal mais abundante. No entanto, é raramente encontrado em altas concentrações e nunca em estado puro, o que dificulta a sua extração. Desta forma, o titânio ocorre de forma combinada na natureza, geralmente, em minerais como ilmenita (FeTiO_3), rutilo (TiO_2) e esfeno (CaTiSiO_5) (NARUSHIMA, 2019, HOQUE *et al.* 2022, LÜTJERING e WILLIAMS, 2007).

No que se refere a metalurgia física, o titânio puro é conhecido por sofrer uma transformação alotrópica a $882,5^\circ\text{C}$ passando de uma estrutura cristalina hexagonal compacta (HC), chamada fase α , para uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), fase β , que permanece estável até o seu ponto de fusão. Essa temperatura de transformação, conhecida como β -transus, é influenciada fortemente pelas adições de elementos de ligas (intersticiais ou substitucionais) que resultam na modificação de suas propriedades. Na Figura 3.1, é possível observar as células unitárias, os parâmetros de redes, os principais planos e direções cristalográficas com maiores densidades do titânio (POLMEAR *et al.* 2017, LÜTJERING e WILLIAMS, 2007).

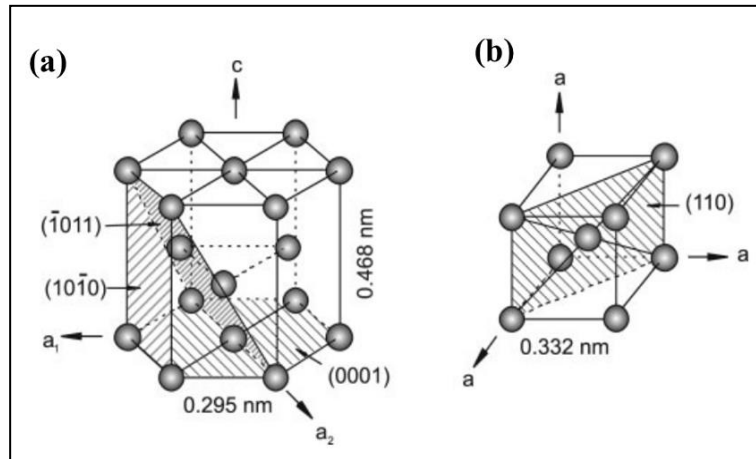


Figura 3.1. (a) Estrutura hexagonal compacta (HCC) e (b) Estrutura cúbica de corpo centrada (CCC) (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007).

Conforme mostra a Figura 3.2, os elementos de liga adicionados ao titânio podem ser classificados, a depender da sua influência na temperatura β -transus, como neutros, α -estabilizadores ou β -estabilizadores. Os elementos α -estabilizadores estendem o campo da fase α para temperaturas mais altas, enquanto os elementos β -estabilizadores ampliam o campo da fase β para temperaturas mais baixas. Em contrapartida, os elementos neutros não têm influência sob a temperatura β -transus. Além dos elementos de liga, também existem elementos, principalmente não metálicos, em baixíssimas concentrações como impurezas. Neste sentido, pode-se citar o carbono e o ferro presentes no titânio comercialmente puro, em virtude do processo de fabricação (POLMEAR *et al.* 2017, LÜTJERING e WILLIAMS, 2007).

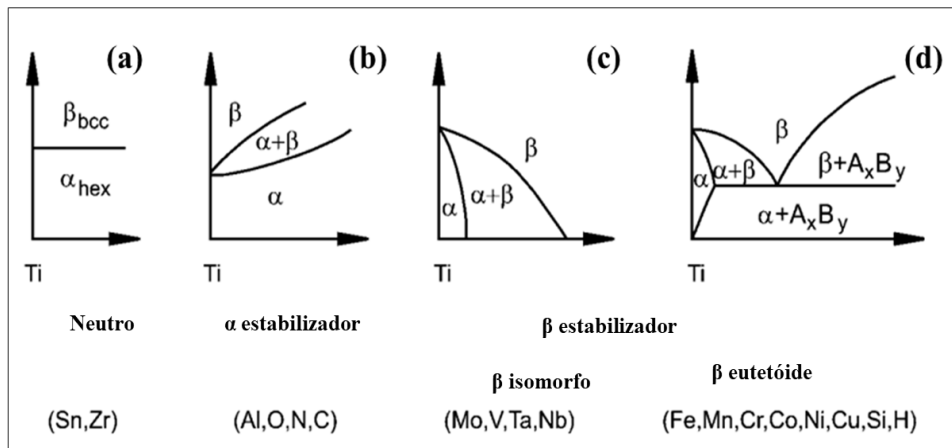


Figura 3.2. Influência dos elementos de liga nos diagramas de fases das ligas de titânio (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007).

Entre os elementos α -estabilizadores, os elementos intersticiais oxigênio, nitrogênio e carbono pertencem a esta categoria, como também o alumínio, considerado o elemento mais importante. Além de estender o campo da fase α para temperaturas mais altas, os elementos α -estabilizadores desenvolvem um campo bifásico $\alpha + \beta$, como pode ser verificado na Figura 3.2 (b). Já os β -estabilizadores são subdivididos em elementos β -isomorfos e β -eutetóides. Considerados como β -isomorfos, os elementos Mo, V, Ta e Nb são de extrema importância devido à grande solubilidade no titânio, enquanto que, os elementos β -eutetóides, como o Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Si e H, mesmo em frações de volume muito baixas, podem levar à formação de compostos intermetálicos. Por fim, os elementos Sn e Zr são considerados elementos neutros, pois não possuem influência no limite da fase α/β . No entanto, é importante destacar que estes elementos fortalecem, principalmente, a fase α (POLMEAR *et al.* 2017, LÜTJERING e WILLIAMS, 2007).

Neste sentido, a adição de elementos de ligas, bem como a realização de tratamentos térmicos e termomecânicos podem ocasionar diferentes microestruturas e, conseqüentemente, diversas propriedades que afetam significativamente na aplicação final destes materiais. Desta forma, as ligas de titânio são usualmente classificadas segundo as frações de volume das fases α e β , sob temperatura ambiente, em α , near- α , $\alpha + \beta$, near- β , β -mestaestável e β -estável (POLMEAR *et al.* 2017, LÜTJERING e WILLIAMS, 2007).

As ligas α correspondem apenas a adição de elementos α -estabilizadores e abrange os 4 graus do titânio comercialmente puro (Ti-CP). Neste grupo, destaca-se as ligas Ti-5Al-2,5Sn e Ti-Pd, as quais são usadas, principalmente, nas indústrias química e de engenharia de processos e apresentam propriedades corrosivas satisfatórias e boas propriedades mecânicas, como resistência à tração e conformabilidade. Em contrapartida, as ligas near- α , a fim de melhorar a forjabilidade, contêm até 2% de elementos β -estabilizadores, constituindo-se de uma microestrutura majoritariamente α com pequenas frações de volume de fase β . No entanto, ressalta-se que as adições de elementos β -estabilizadores são baixíssimas. Estas ligas foram desenvolvidas, inicialmente, para atender demandas por temperaturas operacionais mais altas, possuindo maior resistência à tração à temperatura ambiente do que as ligas α e maior resistência à fluência, em comparação a todas as ligas de titânio em temperaturas acima

de 400 °C. Como exemplo de ligas near- α , pode-se citar as ligas Ti-8Al-1Mo-1V e a Ti-6Al-5Zr-0,5Mo-0,25Si (POLMEAR *et al.* 2017, LÜTJERING e WILLIAMS, 2007).

No que se refere às ligas $\alpha + \beta$, a maioria contém elementos α -estabilizadores para estabilizar e fortalecer a fase α , além da adição de 4 a 6 % de elementos β -estabilizadores que permitem a retenção da fase β em resfriamentos nos campos da fase β ou $\alpha + \beta$. Vale salientar que as ligas de titânio $\alpha + \beta$ podem adquirir uma ampla variedade de microestruturas através da realização de tratamentos térmicos (recozimentos), com o intuito de melhorar as seguintes propriedades: tenacidade à fratura, ductilidade à temperatura ambiente, estabilidade dimensional e térmica, resistência à fluência e à fadiga. Entre as ligas $\alpha + \beta$, a liga Ti-6Al-4V é a mais popular e utilizada. Foi desenvolvida no início da década de 50, sendo umas das primeiras ligas de titânio a serem fabricadas. O grande sucesso desta liga está no equilíbrio de suas propriedades, sendo de longe, a liga de titânio mais desenvolvida e testada. Atualmente, a indústria aeroespacial é a maior usuária da liga Ti-6Al-4V, a qual é também empregada, em larga escala, na confecção de implantes ortopédicos, apesar da toxicidade do Al e V (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007, POLMEAR *et al.* 2017).

GU *et al.* (2014) analisaram a microestrutura da liga Ti-6Al-4V recozida para aplicação biomédica e constataram a formação de uma estrutura equiaxial com a presença das fases α e β , sendo esta última distribuída ao longo dos contornos de grãos da fase α . Em outro estudo, através da microcopia óptica e microscopia eletrônica de varredura, os autores verificaram evidências da fase bimodal na liga Ti-6Al-4V, que consiste na fase α e na fase β . Nesse caso, vale salientar que as fases nas microestruturas das ligas de titânio podem ser classificadas em equiaxiais, lamelares e bimodais. Na Figura 3.3(a), é possível observar a fase β (região clara) dispersa na fase α equiaxial (região escura). Além disso, por meio das imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura, Figura 3.3(b), confirma-se a formação de uma estrutura bimodal representada por uma grande volume da fase α equiaxial (região escura) e regiões dispersas (bancas) da fase β lamelar (MAHLOBO, 2022).

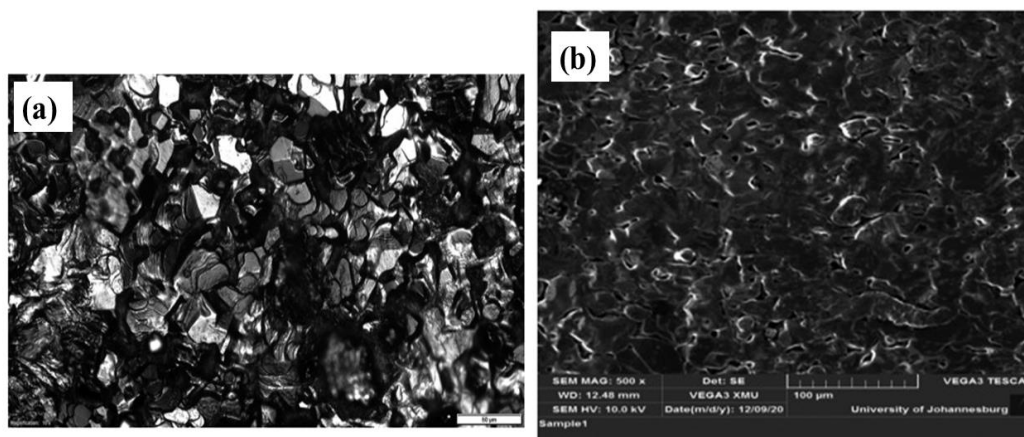


Figura 3.3. (a) Microscopia Óptica e (b) Microscopia Eletrônica de Varredura da liga Ti-6Al-4V (MAHLOBO, 2022).

Assim como a liga Ti-6Al-4V, em virtude de suas propriedades atraentes, como alta tenacidade e excelente resistência à corrosão, as ligas de titânio do tipo β tem sido constantemente empregadas em diversos setores industriais, inclusive na produção de implantes ortopédicos, devido à adição de elementos β -estabilizadores não tóxicos, como o Nb. Estas ligas possuem grande versatilidade e são compostas majoritariamente por elementos β -estabilizadores e podem ser divididas em near- β , β -metaestável e β -estável (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007, SANKARAN e MISHRA, 2017).

LI *et. al.* (2020), por exemplo, relataram que as ligas Ti-26Nb, após a adição de pequenas quantidades de molibdênio, apresentaram a estabilização da fase β , como mostra a Figura 3.4. No que se refere às propriedades mecânicas, estas ligas obtiveram baixo módulo de elasticidade, entre 55 e 80 GPa, quando comparada à liga comercial Ti-6Al-4V (120 GPa). Além do baixo módulo de elasticidade, as ligas Ti-26Nb-xMo exibiram outras características importantes como elevada resistência ao escoamento, desgaste e impacto, em comparação ao Ti-Cp, apresentando, desta forma, características importantes para aplicação como implantes ortopédicos.

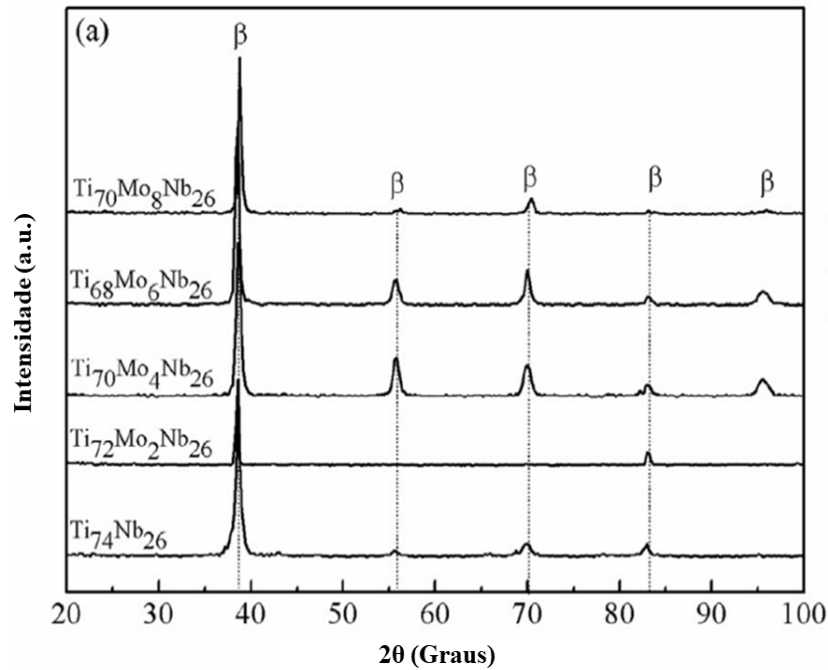


Figura 3.4. Difratomogramas de Raios X das ligas Ti-26Nb-xMo (LI *et al.* 2020).

As ligas near- β são aquelas em que ocorre apenas retenção parcial da fase β , ou seja, os teores de elementos adicionados não são suficientes para atingir a retenção total da fase β após o resfriamento ao ar. Por outro lado, para as ligas β -metaestáveis, a adição de elementos β -estabilizadores permite a total retenção da fase β sob resfriamento em água (ou ao ar) até a temperatura ambiente. Isto é, a quantidade de elementos incorporados é suficiente para evitar a passagem da temperatura M_s durante o resfriamento, conforme mostra a Figura 3.5. Entretanto, quando estas ligas são impostas ao tratamento térmico de envelhecimento, verifica-se uma decomposição em $\alpha + \beta$. Ressalta-se ainda que, muitas das vezes, as ligas near- β também podem ser metaestáveis, pois, quando submetidas ao tratamento térmico de envelhecimento, a fase β parcialmente retida se decompõe. Por fim, as ligas β -estáveis que, devido aos altos teores de β -estabilizadores, não apresentam modificações em suas microestruturas sob tratamentos térmicos, sendo pouco utilizadas comercialmente (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007, POLMEAR *et al.* 2017, SANKARAN e MISHRA, 2017).

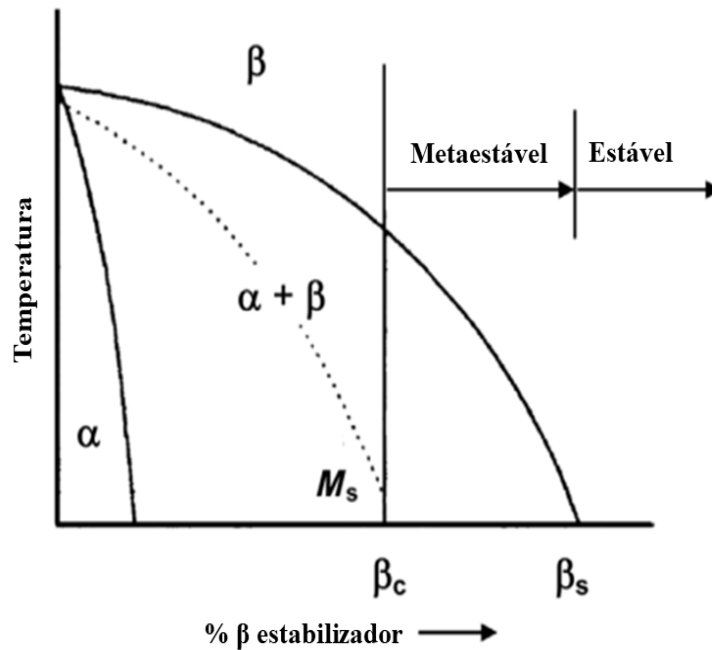


Figura 3.5. Diagrama de fases β -isomorfo mostrando as localizações das ligas de titânio β -metaestáveis e β -estáveis. M_s diz respeito a temperatura de início da transformação martensita; β_c refere-se à adição mínima crítica de um elemento β estabilizador para reter 100% a fase β na têmpera em água e β_s denota o β -transus (POLMEAR *et al.* 2017).

Como exemplo de liga β -metaestável para aplicação ortopédica, tem-se o estudo de GUO *et al.* (2023), que analisaram a estabilização da fase β ao adicionar molibdênio e zircônio no titânio. Através dos resultados de DRX e microscopia óptica, conforme mostra a Figura 3.6, foi possível verificar a formação apenas da fase β retida (CCC) nas ligas Ti-13Mo e Ti-18Zr-13Mo. Segundo os autores, a microestrutura da liga Ti-13Mo pode ser atribuída à adição do elemento Mo, que atuou como um forte estabilizador da fase β . Além disso, apesar do zircônio ser considerado neutro na estabilização de α ou β , a adição deste elemento juntamente com o molibdênio cooperou na retenção da fase β da liga Ti-18Zr-13Mo, em comparação ao Ti-Cp e a liga Ti-18Zr.

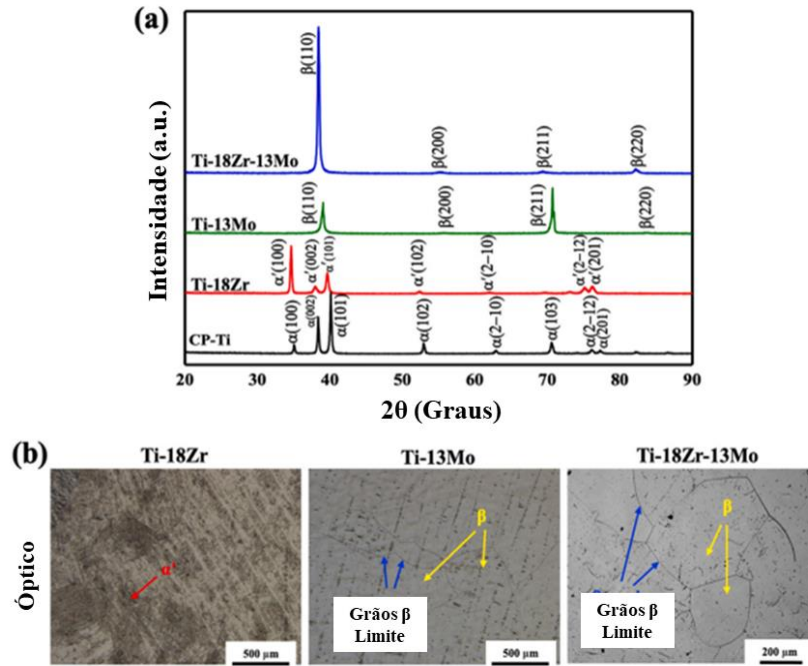


Figura 3.6. (a) Difratomogramas de Raios X e (b) Microscopia Óptica das ligas Ti-18Zr, Ti-13Mo e Ti-18Zr-13Mo (GUO *et al.* 2023).

Em virtude da sua transformação alotrópica, é importante destacar que o titânio e suas ligas são altamente suscetíveis a tratamentos térmicos. Além das fases estáveis α e β , durante a decomposição da fase β , em processos que ocorrem fora do equilíbrio, estruturas de transição podem ser formadas e também têm uma influência significativa na mudança de propriedades. Estas estruturas de transição, denominadas de fases metaestáveis, podem ser divididas em: α' , α'' , ω e β' , cujo surgimento fica condicionado às composições das ligas, aos tratamentos térmicos e/ou termomecânicos e às taxas de resfriamento (LÜTJERING e WILLIAMS, 2003, WENG *et al.* 2019, GONZÁLEZ-CARRASCO *et al.* 2019).

A transformação da fase β em α nas ligas de titânio pode ocorrer martensiticamente ou por difusão controlada, através do processo de nucleação e crescimento. No que diz respeito à transformação da martensita, as fases α' e α'' são formadas através da movimentação dos átomos por cisalhamento devido às elevadas taxas de resfriamento aplicadas a partir do campo β . A fase α' ocorre em ligas com baixos teores de elementos β -estabilizadores, possuindo uma morfologia de ripas maciças com uma estrutura hexagonal compacta que apresenta pequenas distorções, em relação à fase α . Já a formação da fase α'' , acontece em ligas de titânio com teores mais

elevados de β -estabilizadores, o que diminui a temperatura de transformação martensítica, apresentando, devido a uma maior distorção da rede, uma estrutura ortorrômbica e uma morfologia acircular. Na Tabela 3.1, é possível verificar a quantidade limite de alguns elementos para a transição da fase α' em α'' em ligas binárias de titânio (LÜTJERING e WILLIAMS, 2003).

Tabela 3.1. Composição para a transição martensítica α' / α'' (hexagonal/ortorrômbico) em ligas binárias de titânio (LÜTJERING e WILLIAMS, 2003).

Limite α' / α''	V	Nb	Ta	Mo	W
% (em massa)	9,40	10,50	26,50	4,00	8,00

NUNES *et al.* (2020), por exemplo, relataram a precipitação da fase martensítica α'' induzida por tensão durante a deformação a frio em ligas Ti-29Nb-2Mo-6Zr. Segundo os autores, as ligas deformadas apresentaram uma maior dureza e menor módulo de elasticidade em comparação às ligas Ti-29Nb-2Mo-6Zr homogeneizadas que apresentaram somente a formação da fase β metaestável. Neste sentido, já é sabido na literatura que a fase α'' possui maior dureza em relação à fase β . Vale salientar ainda que as ligas deformadas obtiveram um módulo de elasticidade de $76,36 \pm 2,25$ GPa, muito menor do que o valor apresentado pela liga Ti-6Al-4V ($140 \pm 3,70$), cujo maior valor encontrado foi atribuído à presença da fase α .

Ressalta-se ainda que em ligas de titânio, nas quais a reação martensítica é suprimida, a fase β se decompõe sob têmpera na fase ω atérmica, que ocorre em virtude de um colapso de planos na estrutura CCC. A fase ω atérmica forma-se como partículas uniformes e extremamente finas (tamanho entre 2 e 4 nm) e pode se apresentar com uma estrutura trigonal em ligas com alto teor de elementos β -estabilizadores, e uma estrutura hexagonal, com o colapso total dos planos, em ligas com menores teores de β -estabilizadores. Vale salientar que a transição de hexagonal para trigonal é contínua em função do elemento da liga. Após o resfriamento lento no campo da fase metaestável $\omega+\beta$, a fase ω isotérmica ocorrerá a partir da nucleação e do crescimento da fase ω atérmica. Contudo, apesar de possuir a mesma simetria cristalográfica que a fase ω atérmica (hexagonal compacta), a fase ω isotérmica será pobre em soluto em relação à fase β estável (LÜTJERING e WILLIAMS, 2003, SANKARAN e MISHRA, 2017).

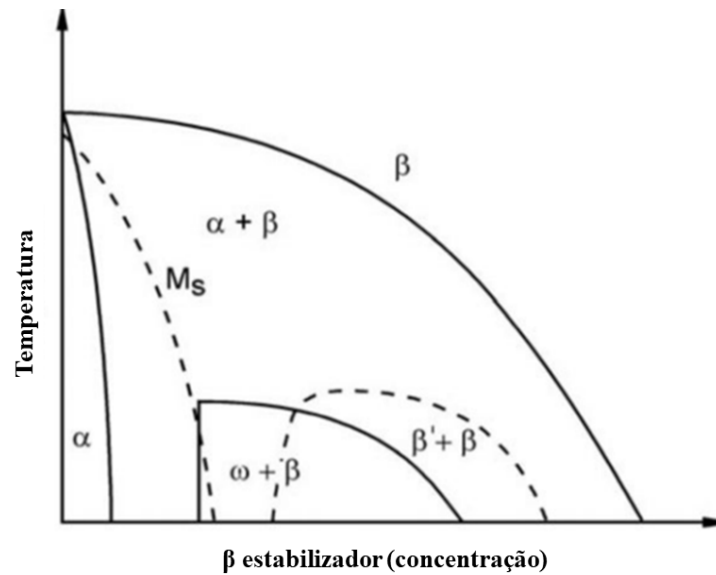


Figura 3.7. Campos das fases metaestáveis ($\omega + \beta$) e ($\beta' + \beta$) em um diagrama de fases β -isomorfo (LÜTJERING e WILLIAMS, 2003).

Por fim, além da fase metaestável ω , citada anteriormente, existe a fase β' que também pode ser observada em ligas de titânio, conforme mostra o diagrama da Figura 3.7. Nesse caso, ocorre uma separação da fase β em duas fases CCC: a β' (pobre em soluto) e a matriz β (rica em soluto), sendo a principal diferença a magnitude da distorção da rede CCC dos precipitados distribuídos uniformemente (β') em relação à rede CCC da matriz β . As partículas metaestáveis β' são normalmente observadas em ligas com alta concentração de elementos β -estabilizadores, uma vez que, a magnitude da distorção é muito pequena. No caso de ligas com menores teores, a distorção da rede CCC é muito maior e as partículas metaestáveis que geralmente são formadas são do tipo ω isotérmica, as quais possuem uma forma elipsoidal ou cuboidal, a depender do desajuste precipitado / matriz estável (LÜTJERING e WILLIAMS, 2003, SANKARAN e MISHRA, 2017).

3.2. AS ADIÇÕES DE NÍÓBIO E SILÍCIO AO TITÂNIO

Por exibirem características adequadas para aplicações ortopédicas, as ligas de titânio com a adição de elementos β -estabilizadores e biocompatíveis como o Nb, Ta, Mo e Sn têm sido constantemente estudadas. Neste sentido, as ligas de titânio com adição de nióbio se tornaram destaque para a substituição de tecidos duros devido uma combinação satisfatória de propriedades como a elevada resistência mecânica, baixo módulo de elasticidade e excelente resistência à corrosão (GUO *et al.* 2015, WENG *et al.* 2019, AFONSO *et al.* 2007, WANG *et al.* 2021, HON, 2003).

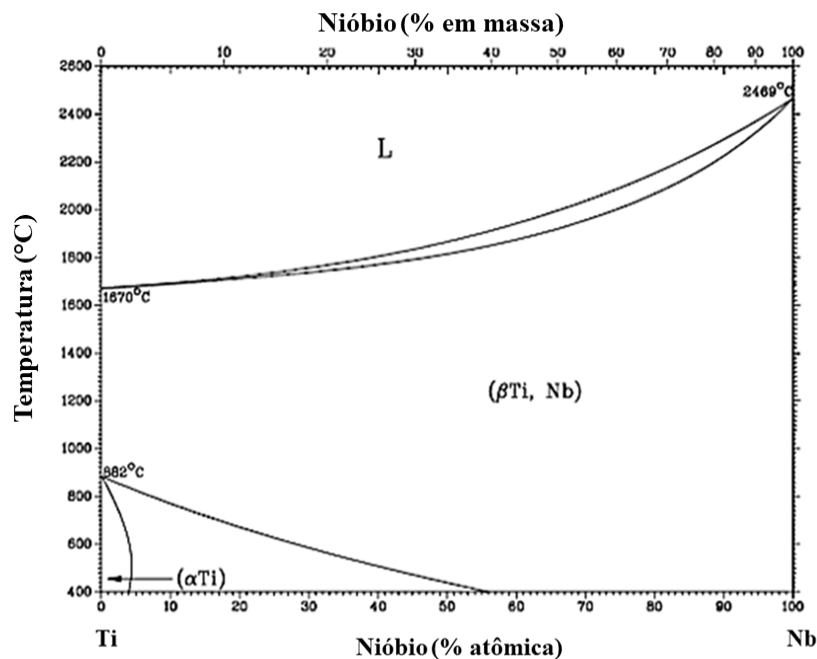


Figura 3.8. Diagrama de fases do sistema binário Ti-Nb (MASSALSKI *et al.* 1986).

Na Figura 3.8, a qual se refere ao diagrama de fases do sistema binário Ti-Nb, é possível verificar a solubilidade do nióbio ao titânio. Observa-se que esse elemento é completamente miscível nos estados sólido e líquido, e um forte β -estabilizador em virtude da formação de uma ampla faixa de temperatura (882 °C a 1670 °C) para o campo da fase β (MASSALSKI *et al.* 1986). Na literatura, pesquisas mostram que adição de nióbio em elevadas concentrações (entre 35 e 50% em massa) tem influência significativa nas transformações de fases e, conseqüentemente, sobre as propriedades mecânicas, ocasionando, nesse caso, a diminuição do módulo de elasticidade e o

aumento da resistência mecânica (GUO *et al.* 2015, WENG *et al.* 2019, AFONSO *et al.* 2007, WANG *et al.* 2021, HON, 2003).

YAHAYA *et al.* (2016), por exemplo, relataram que a adição de 45% (em massa) de nióbio em ligas de Ti-xNb sinterizadas, estabiliza a fase β favorecendo a redução do módulo de elasticidade para $13,46 \pm 2,44$ GPa. A redução é explicada pelas relações entre as fases e o módulo de elasticidade, na qual a fase β apresenta o menor valor. Já em outro estudo, THOEMMES *et al.* (2018) apontaram que em ligas de Ti-37Nb, nas condições recozidas e temperadas, foi possível observar a completa retenção da fase β devido à elevada concentração de nióbio. Além disso, verificou-se um aumento na microdureza (em torno de 250 HV), em comparação ao Ti-CP (~170 HV), que pode estar relacionado à presença da fase metaestável ω . De acordo com a literatura, entre as fases estáveis e metaestáveis, a fase ω possui o maior valor de dureza (LEE *et al.* 2002).

Vale ressaltar ainda que as ligas de titânio com baixas concentrações de Nb (entre 10 e 20% em massa) tornaram-se biomateriais atraentes para aplicações ortopédicas, em comparação a liga Ti-6Al-4V, em virtude da ausência de elementos tóxicos e propriedades mecânicas satisfatórias (WENG *et al.* 2019, AFONSO *et al.* 2007, WANG *et al.* 2021, HON, 2003). Neste contexto, ZHANG *et al.* (2020) estudaram a influência de diferentes teores de nióbio sobre as microestruturas e propriedades mecânicas em ligas de Ti-xNb, na condição laminada, utilizando o Ti-CP como controle. A adição de 15% de Nb, neste estudo, conforme mostra a Figura 3.9, favoreceu a formação da fase $\alpha + \beta$, reduzindo o módulo de elasticidade de 107,4 GPa para 87,9 GPa devido ao surgimento da fase β . Além disso, através da Tabela 3.2, é possível observar que a liga Ti-15Nb, quando comparada ao Ti-CP, apresentou uma maior resistência à tração e um limite de escoamento superior.

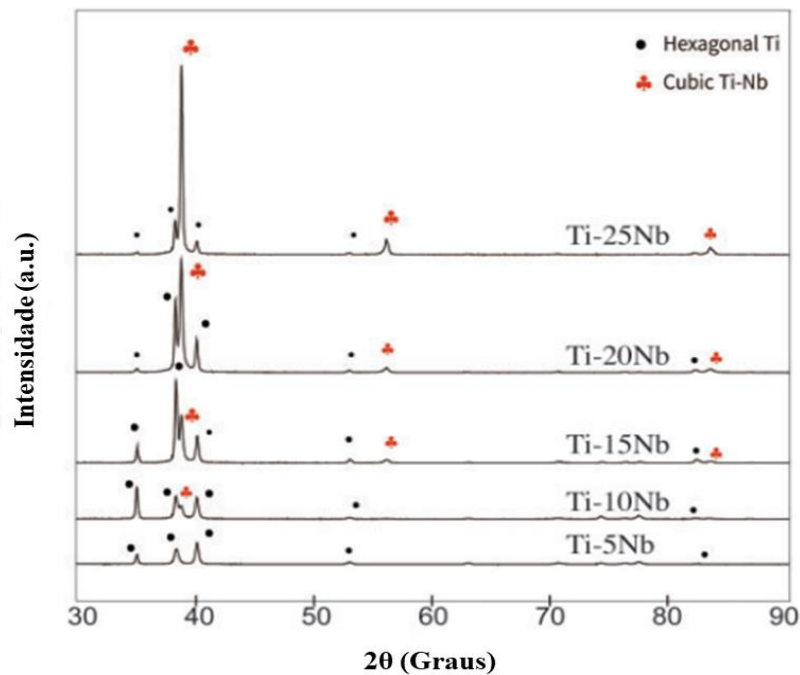


Figura 3.9. Difratomogramas de raios X das ligas Ti-xNb (ZHANG *et al.* 2020).

Tabela 3.2. Propriedades mecânicas da liga Ti-15Nb (ZHANG *et al.* 2020).

Amostras	σ_{UTS} (MPa)	$\sigma_{0,2}$ (MPa)	E (GPa)
Ti-CP	520,0	389,5	107,4
Ti-15Nb	773,0	682,5	87,9

É importante destacar que, a depender do tratamento térmico empregado, outras fases podem ser formadas. HAN *et al.* (2015), por exemplo, verificaram a formação de três diferentes fases: α , β e ω na liga Ti-15Nb fundida, homogeneizada e submetida ao resfriamento em forno até 600°C e, em seguida, resfriada ao ar até a temperatura ambiente. Nessa condição, foi então observado que o resfriamento lento forneceu tempo necessário para a nucleação e crescimento de ω . Na Figura 3.10 é possível observar, além da formação das fases α e β , a presença da fase ω para a liga Ti-10Nb que, segundo os autores, também foi semelhante para a liga Ti-15Nb. Neste caso, em comparação ao Ti-CP, a presença da fase ω aumentou consideravelmente a dureza da amostra estudada (de 165 HV para 414 HV). Além disso, a presença da fase β , devido à adição de um elemento β -estabilizador, também contribuiu para o aumento da dureza visto que, quando comparada à fase α , a fase β possui maior dureza.

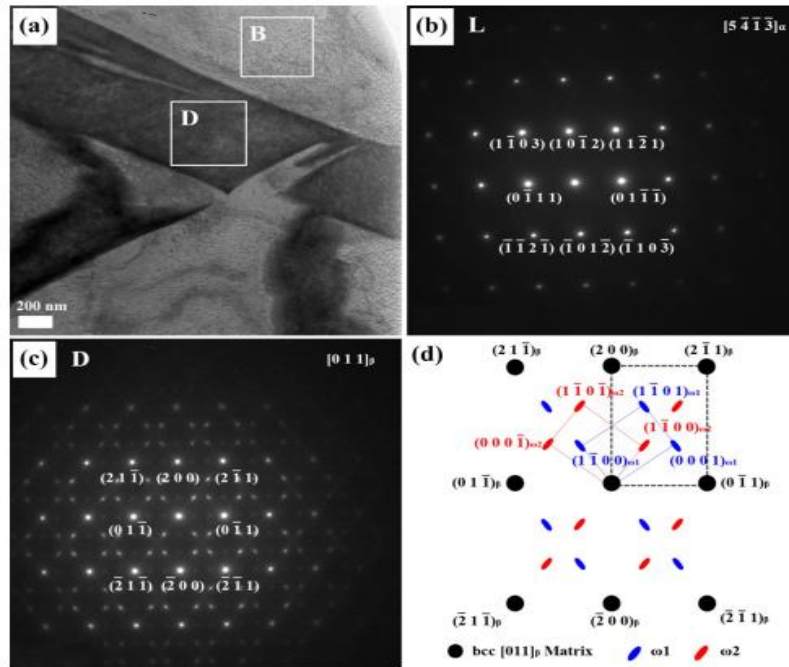


Figura 3.10. (a) Imagem obtida através da Microscopia Eletrônica Transmissão (TEM) para a liga Ti-10Nb; (b) Padrões correspondentes de difração de elétrons de área selecionada (B); (c) Padrões correspondentes de difração de elétrons de área selecionada (D); (d) Diagrama chave de (c) (HAN *et al.* 2015).

KURODA *et al.* (2019), por outro lado, analisaram a liga Ti-15Nb fundida, estampada a quente, tratada termicamente, sendo aquecida até 1000 °C, com posterior resfriamento lento em forno e constataram, além da presença da fase α , a formação da martensita hexagonal compacta (α'), cuja morfologia acicular é apresentada na Figura 3.11. De acordo com os autores, o surgimento da morfologia martensítica acicular, fase α' , ocorreu devido à distorção da estrutura cristalina hexagonal compacta causada pela adição de pequenas quantidades de elementos estabilizadores β , neste caso o nióbio. Com relação às propriedades mecânicas, a liga Ti-15Nb apresentou maior dureza em relação ao Ti-CP, em virtude da presença da fase α' . No que se refere ao módulo de elasticidade, a liga Ti-15Nb teve um menor módulo de elasticidade que, segundo os autores, pode estar relacionado à adição do nióbio e o seu forte efeito β -estabilizador, já que a fase β possui o menor módulo de elasticidade entre todas as fases.

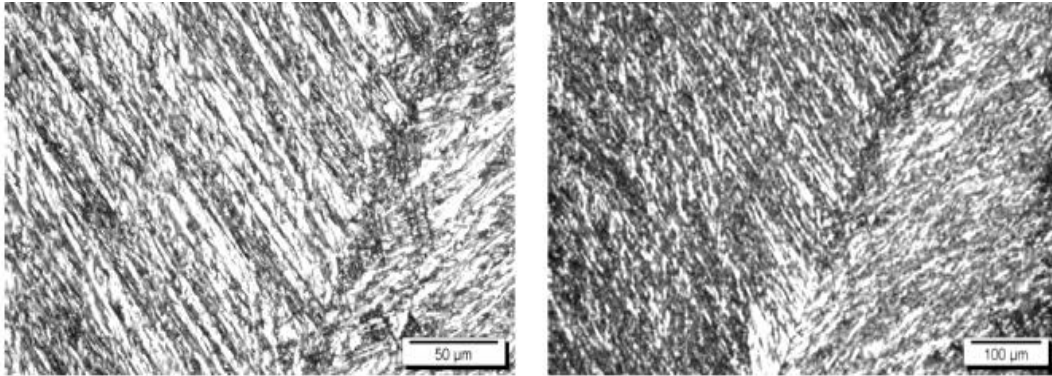


Figura 3.11. Microscopia Óptica da liga Ti-15Nb (KURODA *et al.* 2019).

Em ligas Ti-10Nb fundidas, THOEMMES *et al.* (2017) também observaram a formação da fase α' , assim como o aumento da microdureza em relação ao Ti-CP, devido à presença desta fase. Ao adicionar 20% de Nb, notou-se uma diminuição da dureza em virtude da formação da martensita ortorrômbica (α'') e a redução de α' . Apesar da liga Ti-20Nb ter apresentado uma menor dureza, seu valor foi ainda maior do que o do Ti-CP, como mostra a Figura 3.12, já que as fases martensíticas hexagonal e ortorrômbica possuem maior dureza do que fase α .

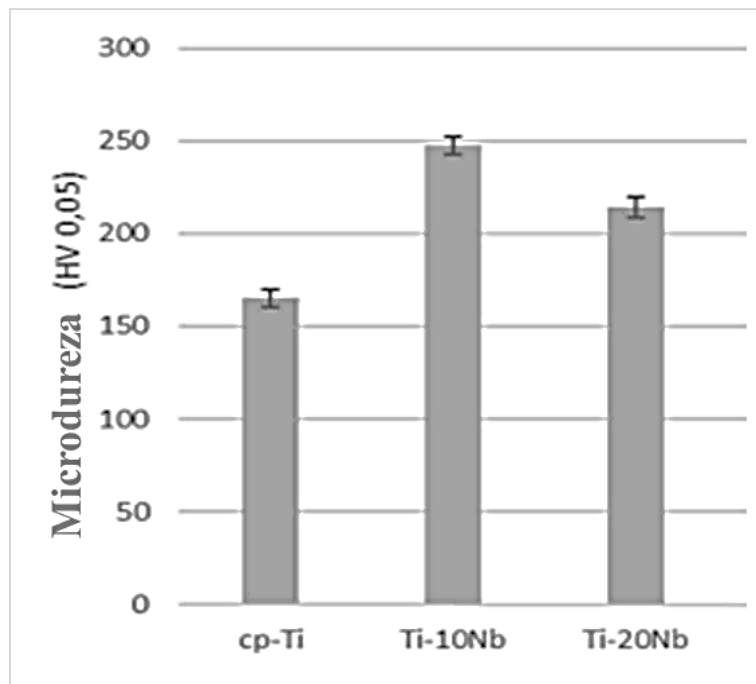


Figura 3.12. Microdureza do Ti-CP e das ligas Ti-10Nb e Ti-20Nb (THOEMMES *et al.* 2017).

Vale ressaltar ainda que, em concentrações menores de nióbio, em torno de 15%, é possível verificar a formação da martensita ortorrômbica em ligas Ti-Nb resfriadas em água. Normalmente, as fases martensíticas são obtidas sob resfriamento rápido a partir do campo β ao transporem a temperatura de início de formação da martensita (M_s). Contudo, baixas concentrações de elementos betagênicos, como o nióbio, podem ser insuficientes para tornar a fase β metaestável termodinamicamente mais estável do que as fases α' e α'' , transformando, parcialmente, β na fase martensítica (FIKENI *et al.* 2021, AFONSO *et al.* 2007, THOEMMES *et al.* 2018).

Diante disso, como a formação das fases são fortemente dependentes da concentração de elementos de ligas, avaliar a influência de diferentes teores de Nb sobre as transformações de fases, incluindo as estruturas de transição, ainda é de grande importância no desenvolvimento de novas ligas de titânio. Destaca-se ainda que as condições de tratamentos térmicos e/ou resfriamento, como visto anteriormente, também influenciam significativamente nas transformações de fases e, conseqüentemente, nas mudanças de propriedades. Em se tratando deste estudo será analisada uma condição específica de resfriamento ao ar.

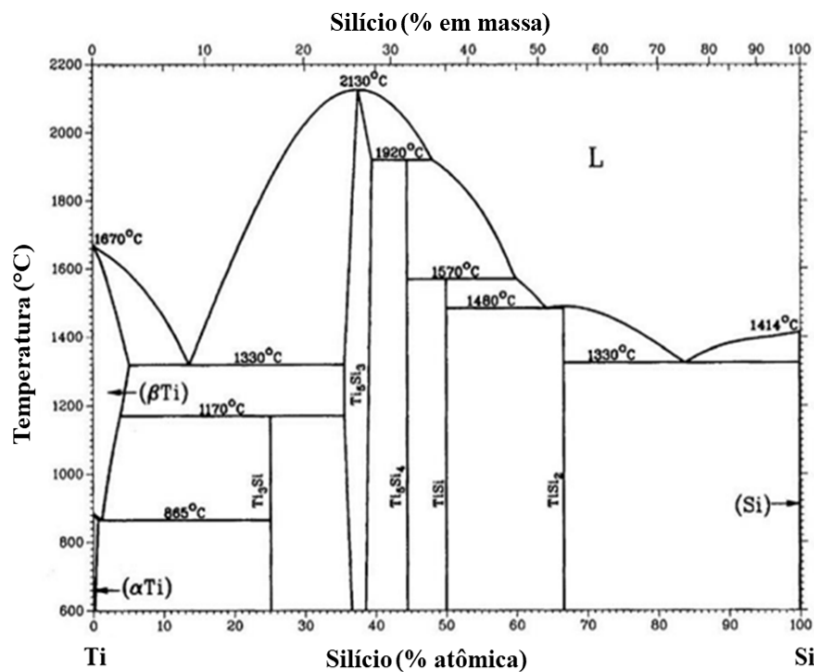


Figura 3.13. Diagrama de fases do sistema binário Ti-Si (MASSALKI, 1990).

É importante destacar que a adição de um terceiro elemento β -estabilizador pode provocar mudanças significativas nas microestruturas e, conseqüentemente, nas propriedades das ligas de titânio. Neste sentido, o silício tem sido considerado um elemento de liga promissor em virtude das suas características biocompatíveis, propriedades anticorrosivas e densidade relativamente baixa ($2,33 \text{ g.cm}^{-3}$), sendo ainda pouco investigado em ligas Ti-Nb para aplicações ortopédicas. Contudo, conforme mostra a Figura 3.13, referente ao diagrama binário Ti-Si, a solubilidade deste elemento é baixa na rede CCC do Ti- β , o que pode ocasionar na formação de alguns compostos intermetálicos como o Ti_3Si (MASSALSKI, 1990).

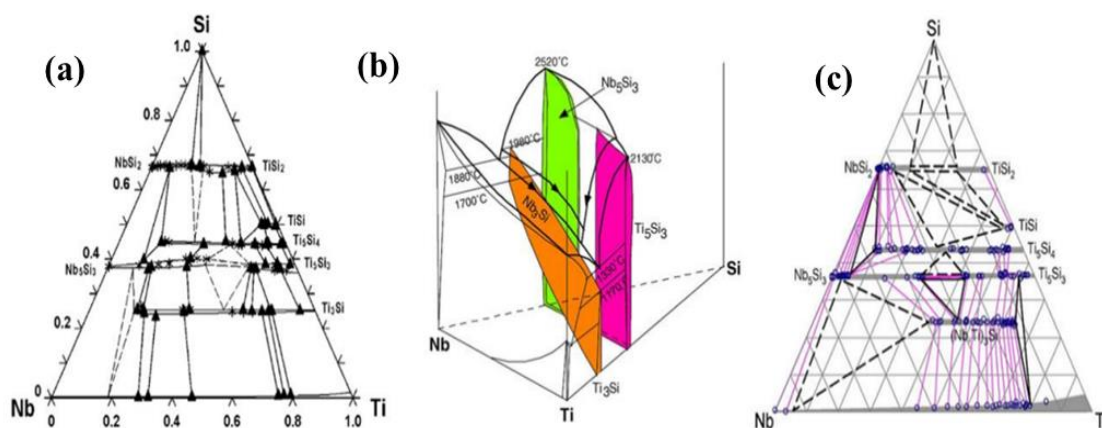


Figura 3.14. (a) Isoterma a 1000 °C do sistema ternário Ti-Nb-Si (XU *et al.* 2005); (b) Diagrama de fases 3D do sistema ternário Ti-Nb-Si (ZHAO *et al.* 2004) e (c) Isoterma a 1200 °C do sistema ternário Ti-Nb-Si (ZHAO *et al.* 2004) .

Além disso, ao considerar a adição de silício em ligas Ti-Nb, através do diagrama de fases e das isotermas a 1000°C e 1200°C do sistema Ti-Nb-Si (Figura 3.14), é possível notar que a solubilidade do silício é drasticamente reduzida no campo da fase β , sendo possível também a formação de outros precipitados como Nb_3Si , Nb_5Si_3 e NbSi_2 (XU *et al.* 2005, ZHAO *et al.* 2004).

Neste contexto, apesar da baixa solubilidade do silício, estudos na literatura relatam que a adição deste elemento em ligas Ti-Nb pode ser benéfica. TAVARES *et al.* (2021) investigaram o efeito de diferentes teores de silício nas microestruturas e propriedades mecânicas das ligas Ti-15Nb-xSi ($x = 0; 0,15; 0,35$ e $0,55\%$ em massa)

sob as condições de resfriamento em forno e têmpera em água. No que se refere às microestruturas, através da microscopia óptica, conforme mostra a Figura 3.15, nas amostras resfriadas em forno foi possível identificar apenas a formação da fase α . Já o aumento da fração de volume de β , foi identificado por refinamento Rietveld ao elevar o teor de silício, atuando como β -estabilizador. Na liga Ti-15Nb temperada, de acordo com a Figura 3.16, foi observado placas primárias relativamente espessas e longas de martensita que se tornaram mais finas com o aumento das adições de silício. Além disso, o refinamento dos grãos foi verificado em ambas as condições, sendo mais acentuado quando maiores teores de silício eram incorporados à liga.

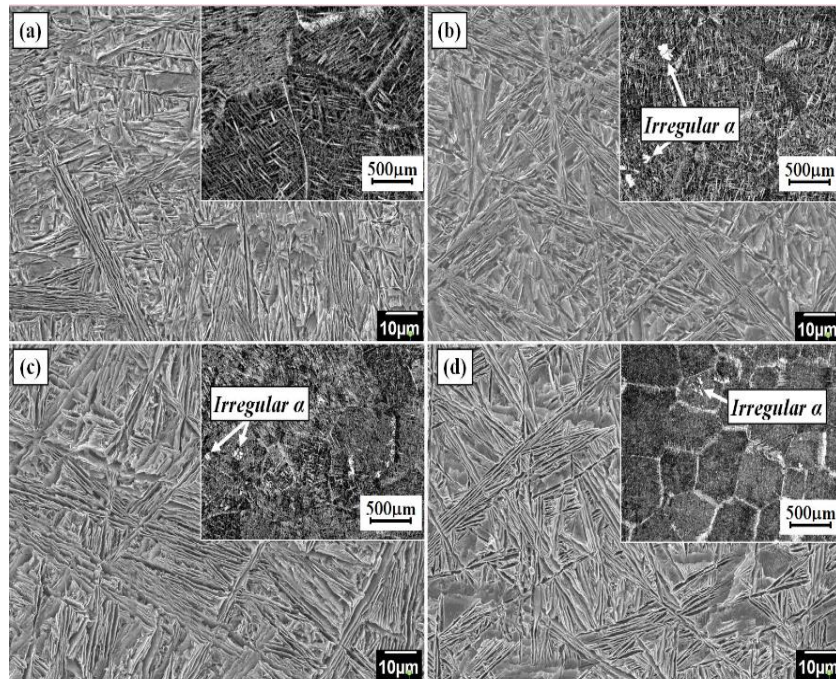


Figura 3.15. Imagens de microscopia óptica das ligas Ti-15Nb-xSi resfriadas em forno: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,15$; (c) $x = 0,35$ e (d) $x = 0,55$ (TAVARES *et al.* 2021).

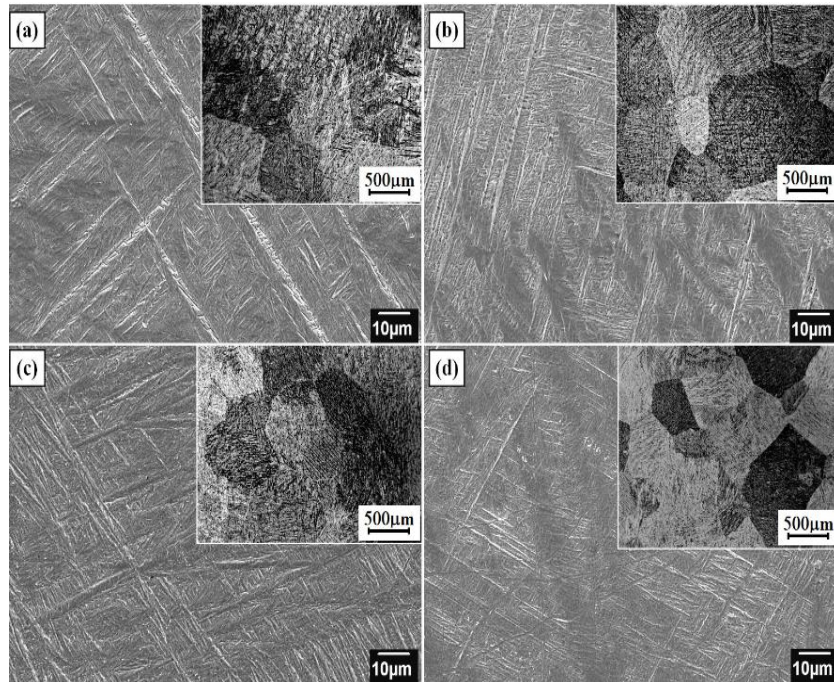


Figura 3.16. Imagens de microscopia óptica das ligas Ti-15Nb-xSi temperadas: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,15$; (c) $x = 0,35$ e (d) $x = 0,55$ (TAVARES *et al.* 2021).

No que se refere às propriedades mecânicas, as adições de silício também contribuíram para a redução do módulo de elasticidade, conforme mostra a Figura 3.17. Nas ligas Ti-15Nb-xSi resfriadas em forno, o módulo de elasticidade diminuiu à medida que o teor de silício aumentou, sendo esta redução mais significativa na amostra Ti-15Nb-0,35Si devido ao aumento da célula unitária de β e da sua fração de volume em relação à da fase α . Já nas ligas temperadas, visto que apenas a fase α'' estava presente nas microestruturas, a redução do módulo de elasticidade foi associada ao efeito do silício no aumento do volume da célula unitária desta fase. Por fim, em ambas as condições, a dureza das ligas aumentou de acordo com o teor de silício em virtude do seu forte efeito no endurecimento por solução sólida. No entanto, este aumento foi mais pronunciado nas amostras temperadas devido à maior dureza da estrutura ortorrômbica de α'' (TAVARES *et al.* 2021).

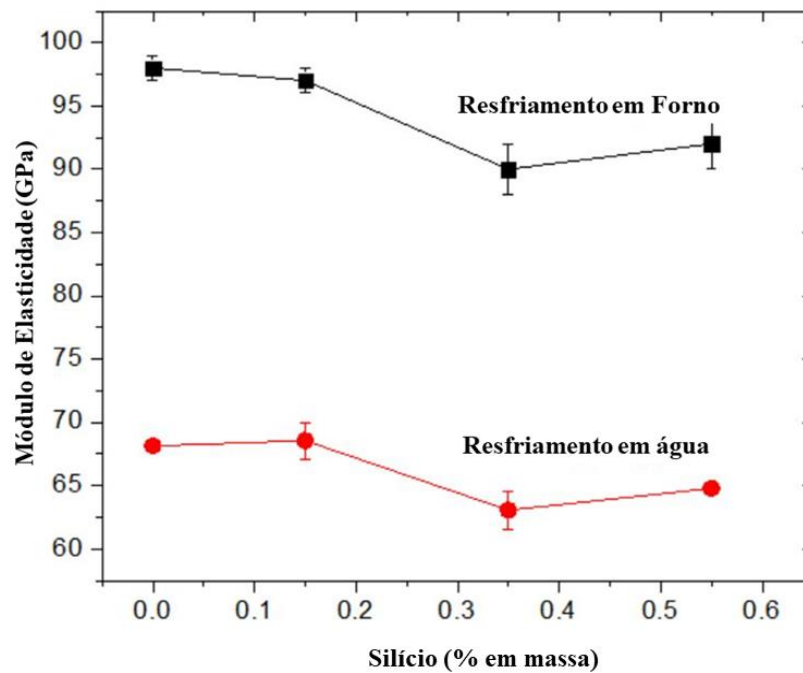


Figura 3.17. Módulo de elasticidade das ligas Ti-15Nb-xSi temperadas e resfriadas em forno em função do teor de silício (TAVARES *et al.* 2021).

Em outro estudo, TAVARES *et al.* (2015) avaliaram a influência de diferentes teores de silício em ligas Ti-35Nb em três diferentes condições: resfriado em forno, ao ar e em água e, constataram, mais uma vez, os benefícios das adições de silício que, além de reduzir o módulo de elasticidade, foi eficaz na redução dos precipitados de ω , no aumento do endurecimento por solução sólida e no refinamento dos grãos. No entanto, ainda é escasso estudos na literatura sobre a influência do silício em ligas Ti-Nb resfriada ao ar, no que diz respeito às microestruturas e as propriedades mecânicas.

3.3. FORMAÇÃO DE TiO_2 NANOESTRUTURADOS VIA ANODIZAÇÃO

A anodização, também conhecida como oxidação eletroquímica, é um método de tratamento superficial simples e econômico que pode ser aplicado, principalmente, em metais que formam óxidos em contato com o oxigênio e umidade do ar como o alumínio, zircônio, nióbio e titânio. Esse filme de óxido formado estabiliza a superfície e pode ser utilizado, por exemplo, para proteção contra a corrosão e fins estéticos, ao ser pigmentado com cores (SULKA, 2020).

Nos últimos anos, a anodização tem sido adaptada para a formação de camadas de óxido nanoporosas ou nanotubulares sobre as superfícies de metais como o titânio e suas ligas. Essa nanotopografia apresenta uma rugosidade mais definida e reproduzível do que a micro e macrotopografia, com uma resposta osteoblástica positiva aos materiais implantados, ao levar em conta sua aplicação para substituição de tecidos duros. Nesse sentido, o sistema de nanotubos também é considerado hidrofílico com menores ângulos de contato, quando comparado ao titânio sem tratamento de superfície, que é considerado mais hidrofóbico. Outra característica importante são os espaços de interconexão entre os nanotubos que, mesmo após a adesão celular, pode permitir o fluxo contínuo do meio de cultura e aumentar os espaços de troca de gás, nutrientes e moléculas de sinalização celular (BRAMMER *et al.* 2013).

Além de melhorar as propriedades biológicas, ressalta-se que a formação de camadas nanoestruturadas também pode melhorar a resistência à corrosão do titânio e suas ligas ao oferecer uma camada de óxido mais resistiva, sendo uma das propriedades mais importantes para implantes ortopédicos (LI *et al.* 2023, THAMPI VV e RAMANATHAN, 2023).

Em geral, o mecanismo para a formação de nanotubos em camadas de TiO_2 com eletrólitos à base de flúor ocorre como resultado de três processos simultâneos: a oxidação do metal para formar o TiO_2 ; a dissolução de íons do metal no eletrólito e a dissolução química do TiO_2 já formado devido à corrosão localizada, causada pelos íons fluoretos. Os nanotubos formados possuem morfologias bem definidas e estruturalmente resistentes. As camadas auto-organizadas são altamente ordenadas e alinhadas verticalmente, como mostra a Figura 3.18 (BRAMMER *et al.* 2013).



Figura 3.18. Esquematização da formação de nanotubos em ligas de titânio (BRAMMER *et al.* 2013).

A maioria dos experimentos são realizados em condições potencioestáticas com aplicação de um potencial constante (entre 5 e 30 V) e monitoramento da densidade de corrente, pois não há um controle preciso da morfologia dos nanotubos em modo galvanostático. O diâmetro e o comprimento dos nanotubos são diretamente afetados pelo potencial aplicado. O tempo de oxidação também altera o seu crescimento, cujo comprimento máximo depende de outros parâmetros, dentre os quais se pode destacar a concentração de flúor, o pH e a temperatura do eletrólito. A concentração de íons fluoretos deve ser mantida baixa para minimizar a dissolução do TiO_2 , porém suficiente para garantir o crescimento dos nanotubos. O pH da solução de anodização interfere na capacidade do eletrólito em dissolver o óxido formado, ou seja, quanto mais ácido o meio, maior será a taxa de dissolução. A temperatura do eletrólito, por sua vez, também afeta a taxa de dissolução dos nanotubos, que, normalmente, crescem em temperatura ambiente (25°C) (MACAK *et al.* 2007, REGONINI *et al.* 2013).

Na literatura, é possível encontrar alguns estudos sobre a produção de camadas nanoestruturadas, especialmente a formação de nanotubos em ligas Ti-Nb com ou sem a adição de outros elementos. RICCI *et al.* (2022), por exemplo, para a formação da camada nanotubular na liga Ti-40Nb estampada, realizaram a anodização eletroquímica durante 1 hora com tensão de 10 V à temperatura constante de 25 °C, utilizando um eletrólito orgânico composto por 0,25 mol/L de fluoreto de amônio (NH_4F), 25% (vol.) de água e 75% (vol.) de glicerol. Dessa forma, os autores observaram, através das micrografias, que as nanoestruturas eram constituídas por $(\text{Ti,Nb})\text{O}_2$. Além disso, por meio do MEV-FEG, como mostra a Figura 3.19, foi possível observar a formação de camadas nanotubulares auto-organizadas com diâmetro médio de 46 ± 7 nm e comprimento de $41,9 \pm 61$ nm.

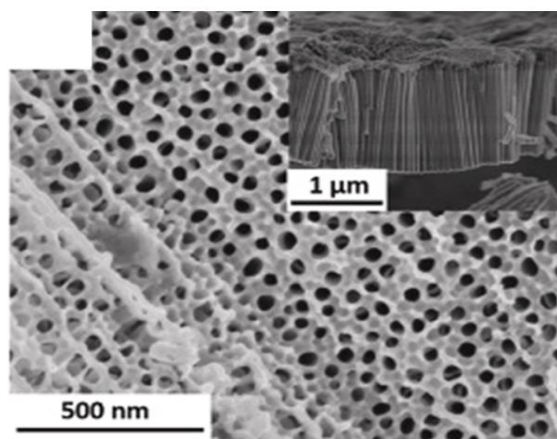


Figura 3.19. Formação de nanotubos na liga Ti-40Nb estampada (RICCI *et al.* 2022).

Em outro estudo, PARK e CHOE (2016) analisaram a formação de camadas de nanotubos em ligas Ti-29Nb-xHf ($x = 3; 7$ e 15% em massa) e, para isso, a anodização eletroquímica foi realizada durante 3 horas à temperatura ambiente com uma solução eletrolítica de 1 mol/L de H_3PO_4 e 0,8% em massa de NaF. Vale salientar que neste caso, os autores executaram a anodização em duas etapas, ou seja, aumentando a tensão de 10 para 30 V e diminuindo a tensão de 30 para 10 V. Desta forma, os autores constataram que a variação do diâmetro dos nanotubos depende da tensão aplicada e da composição química das ligas. Tratando-se especificamente da liga Ti-29Nb, à medida que a tensão aplicada aumentou de 10 para 30 V, o diâmetro aumentou drasticamente de 57 para 210 nm, contudo, quando a tensão foi reduzida de 30 para 10 V, o diâmetro diminuiu de 210 para 57 nm. Segundo os autores, é provável que a tensão aplicada tenha fornecido a energia de ativação para que os íons fluoretos, na solução, atacassem o filme de óxido levando à formação gradual de nanotubos com maiores diâmetros. Além disso, ao aumentar o teor de Hf, os autores constataram que a forma e a taxa de crescimento também podem ser controladas pela adição de elementos de ligas.

Além da tensão aplicada, estudos mostram que o tempo e a temperatura também influenciam na produção de nanotubos. Com um potencial de 30 V, MOHAN *et al.* (2020) relataram que o tempo de anodização influenciou na formação da camada nanotubular para a liga Ti-6Al-7Nb, obtendo um crescimento estável, somente, após 60 minutos de experimento. No que se refere à temperatura, foram realizadas anodizações com seis temperaturas diferentes (5, 10, 25, 30, 50 e 70 °C), observando uma camada de

óxido porosa nas temperaturas iniciais de 5 e 10°C. Ao aumentar a temperatura para 25°C foi possível observar a formação de camadas nanotubulares, Já nas temperaturas de 30 e 50 °C foi observado a formação de camadas semelhantes, lisas e alinhadas verticalmente. Contudo, ao aumentar a temperatura, para 30 e 50 °C, o diâmetro dos nanotubos e a distância entre os poros aumentaram, mas, em contrapartida, a espessura da parede diminuiu. Para os autores, o aumento na temperatura do eletrólito leva a um aumento na taxa de dissolução do TiO₂ devido à alta densidade de corrente. Por fim, a temperatura de 70 °C não foi favorável para a formação de estruturas nanotubulares auto-organizadas. Portanto, a temperatura ideal para taxa de difusão de íons foi observada em 25 °C (MOHAN *et al.* 2020).

Assim como os parâmetros de análise (tempo, tensão, eletrólito e temperatura), a microestrutura também interfere no crescimento e, conseqüentemente, na organização de nanotubos. MAJCHROWICZ *et al.* (2021), por exemplo, avaliaram a formação de nanotubos em ligas Ti-13Nb-13Zr, com fase $\alpha + \beta$, brutas de fusão e recozidas em três temperaturas (450, 650 e 700 °C) e resfriadas ao ar. Em todas as ligas foi possível observar a formação de uma camada nanotubular desorganizada com um crescimento heterogêneo e rugosidade significativamente desenvolvida, conforme mostra a Figura 3.20 (m-p), verificando-se, portanto, uma grande diferença na altura dos nanotubos em diversas áreas dos substratos. Segundo os autores, essa diferença pode estar relacionada à forma e ao tamanho das placas das fases α e α' (Figura 3.20 (a-d)), e a concentração de β , bem como a morfologia das estruturas dos nanotubos.

Para as ligas sem tratamento térmico (brutas de fusão) e recozidas a 450 °C com resfriamento ao ar, por exemplo, as estruturas lamelares formadas por nanotubos são quase lineares e os vazios entre elas têm uma largura de 300 e 500 nm, respectivamente, que corresponde ao tamanho das maiores ripas de α' presentes nas microestruturas dos substratos. Essas correlações mostram que a morfologia das camadas de nanotubos dependem fortemente das microestruturas dos substratos sendo, para este estudo, especialmente, dependentes da forma e tamanho das placas das fases α e α' (MAJCHROWICZ *et al.* 2021).

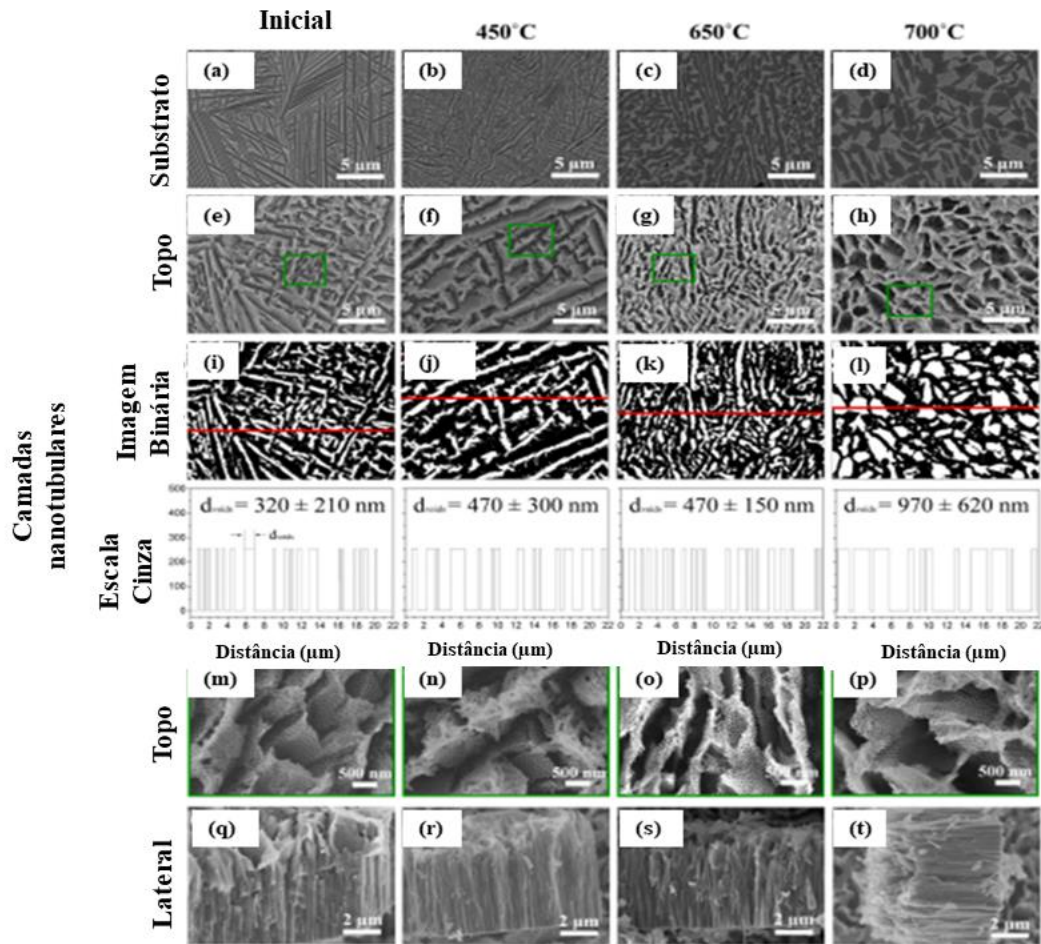


Figura 3.20. Imagens das microestruturas das ligas Ti-13Nb-13Zr: (a) Sem tratamento térmico (Bruta de Fusão) e após recozimento em (b) 450, (c) 650 e (d) 700 °C; Imagens com vista do topo (e-h) e binária (i-l); Imagens da uniformidade das camadas nanotubulares (m-p) e das vistas laterais (r-u) dos nanotubos formados (MAJCHROWICZ *et al.* 2021).

Em outro estudo, esses mesmos autores avaliaram a formação de nanotubos em ligas Ti-24Nb-4Zr-8Sn e Ti-13Zr-13Nb levando em conta o papel das fases existentes e dos elementos de liga. Segundo MAJCHROWICZ *et al.* (2019), estes dois fatores afetam significativamente a uniformidade e altura dos nanotubos obtidos, conforme mostra a Figura 3.21, onde as ligas Ti-24Nb-4Zr-8Sn e Ti-13Zr-13Nb apresentaram camadas nanotubulares maiores, porém irregulares, quando comparado ao Ti-CP, em virtude da formação do Nb₂O₅, sendo também influenciada pelo tipo de fase existente. Os autores ressaltaram ainda que a liga Ti-13Zr-13Nb apresentou maior irregularidade no tamanho dos nanotubos devido à presença das fases α e β , cujo crescimento foi maior em β e menor em α , enquanto que na liga Ti-24Nb-4Zr-8Sn, esse crescimento foi mais homogêneo por ser constituída somente pela fase β .

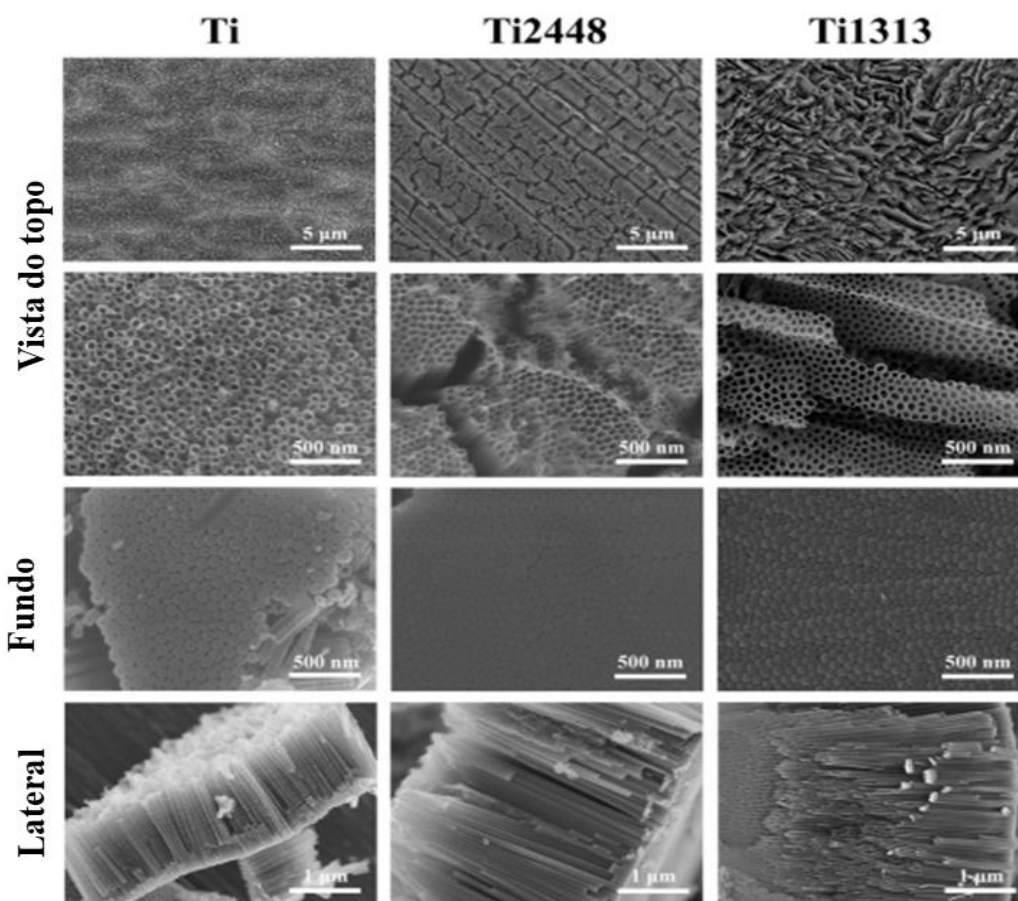


Figura 3.21. Morfologia de camadas de óxido nanotubulares do Ti-CP e das ligas Ti–24Nb–4Zr–8Sn e Ti–13Zr–13Nb (MAJCHROWICZ *et al.* 2019).

Por fim, ainda é escasso estudos voltados para o efeito do silício na formação e crescimento de nanotubos em ligas Ti-Nb. Entretanto, NASCIMENTO *et al.* (2019) analisaram a influência da tensão de anodização sobre a morfologia das camadas de nanotubos em ligas Ti-Mo-xSi ($x = 0; 0,5$ e $1,5\%$ em massa). Para aquelas anodizadas a 10 V por 6 horas, foi verificado que na liga Ti-10Mo-1,5Si, os nanotubos apresentaram crescimento distinto devido à formação da fase intermetálica Ti_3Si na matriz β . Segundo os autores, as regiões com partículas de Ti_3Si (pontos 1, 2 e 3) exibiram características que correspondem aos estágios iniciais de crescimento de nanotubos de TiO_2 . Em contrapartida, na fase β , foram observados nanotubos totalmente crescidos, conforme mostra a Figura 3.22. Portanto, este trabalho também corrobora que a composição da liga e o tipo de microestrutura são fundamentais no mecanismo de formação de nanotubos TiO_2 .

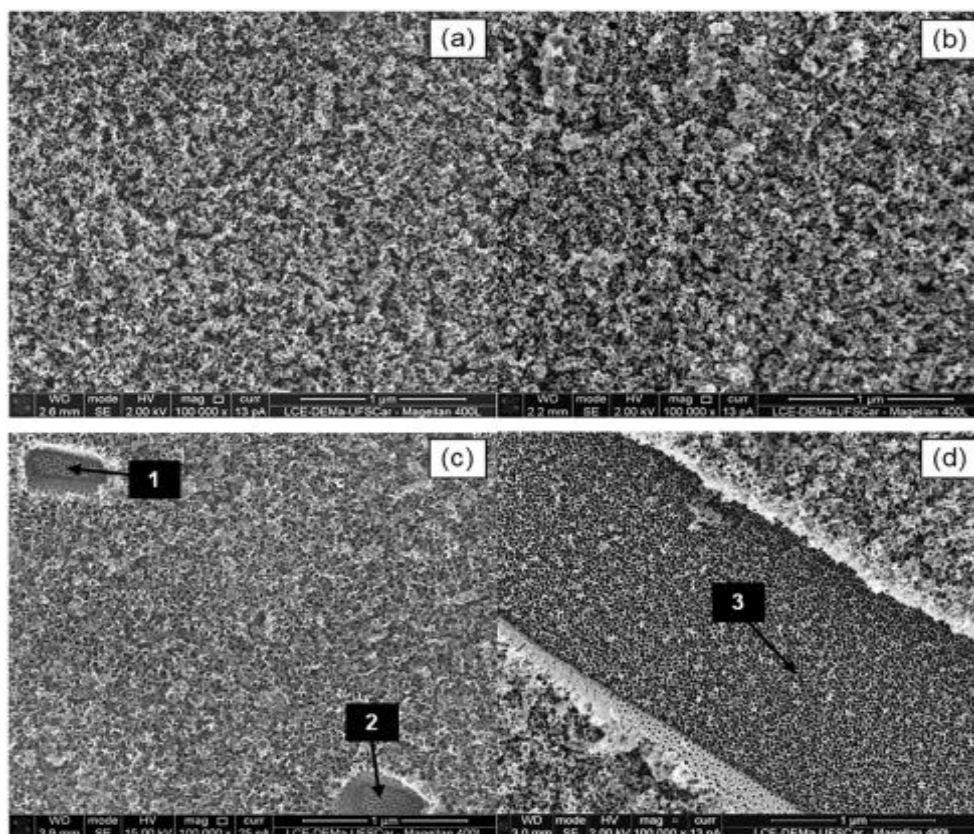


Figura 3.22. Imagens das ligas Ti-Mo-xSi ($x = 0$; 0,5 e 1,5) após anodização a 10 V por 6 horas: (a) $x = 0$ (b) $x = 0,5$; (c-d) $x = 1,5$. Os pontos 1, 2 e 3 correspondem às regiões com estágios iniciais de crescimento de nanotubos, as quais foram observadas em locais onde a fase intermetálica Ti_3Si foi formada na matriz β (NASCIMENTO *et al.* 2019).

3.4. INFLUÊNCIA DA ANODIZAÇÃO E DOS ELEMENTOS NIÓBIO E SILÍCIO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS DE TITÂNIO

O titânio e suas ligas são extensamente aplicados na área biomédica devido a uma combinação favorável de características como elevada resistência à corrosão, superplasticidade, baixo módulo de elasticidade e alta resistência mecânica, sendo a resistência à corrosão uma das mais importantes. A elevada resistência à corrosão destes materiais deve-se, quando em contato com o oxigênio, à formação de uma fina camada de TiO_2 estável e impermeável. Contudo, a integridade da camada passivadora dos implantes a base de titânio pode ser comprometida no corpo humano em virtude da presença de íons agressivos, possíveis variações de pH e temperatura, e oxigênio dissolvido (PRESTAT e THIERRY, 2021, HAN *et al.* 2023). Além disso, a inflamação no local de implantação potencializa os processos corrosivos que, consequentemente,

pode ocasionar a metalose e o afrouxamento do implante, culminando, desta forma, na fratura do mesmo (MAKURAT-KASPROLEWIC e OSSOWSKA, 2023).

Dentre as ligas de titânio, verifica-se que a liga Ti-6Al-4V é a mais utilizada na substituição de tecidos duros. Apesar da sua grande empregabilidade, estudos são constantemente realizados no desenvolvimento de novas ligas com elevada resistência à corrosão e sem adição de elementos tóxicos como o alumínio e vanádio. Neste sentido, estudos apontam que a adição de nióbio pode proporcionar melhorias na resistência à corrosão devido à formação de uma camada de óxido mais resistente e estável (XIE *et al.* 2023, GUO *et al.* 2023, MACIEJ *et al.* 2023, SEO *et al.* 2023).

ÇAHA *et al.* (2020), por exemplo, ressaltaram em seu estudo a elevada resistência à corrosão das ligas Ti-Nb, entretanto, foi observado uma redução desta propriedade ao aumentar o teor de nióbio de 15 para 40%. Segundo os autores, a liga Ti-15Nb, $\alpha + \beta$, apresentou maior resistência à corrosão, quando comparada a liga β Ti-40Nb, devido, possivelmente, à espessura e qualidade do filme de óxido. Esse fato pode ser observado através da representação gráfica das curvas de polarização potenciodinâmica, Figura 3.23, onde a liga Ti-15Nb apresentou menores densidades de corrente, em relação a liga Ti-40Nb. Para SOTNICZUK *et al.* (2023), que estudaram resistência à corrosão de ligas de titânio do tipo β sob condições simuladas, o aumento do teor de nióbio também não foi benéfico, a liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr foi significativamente mais resistente sob condições inflamatórias, em comparação a liga Ti-45Nb.

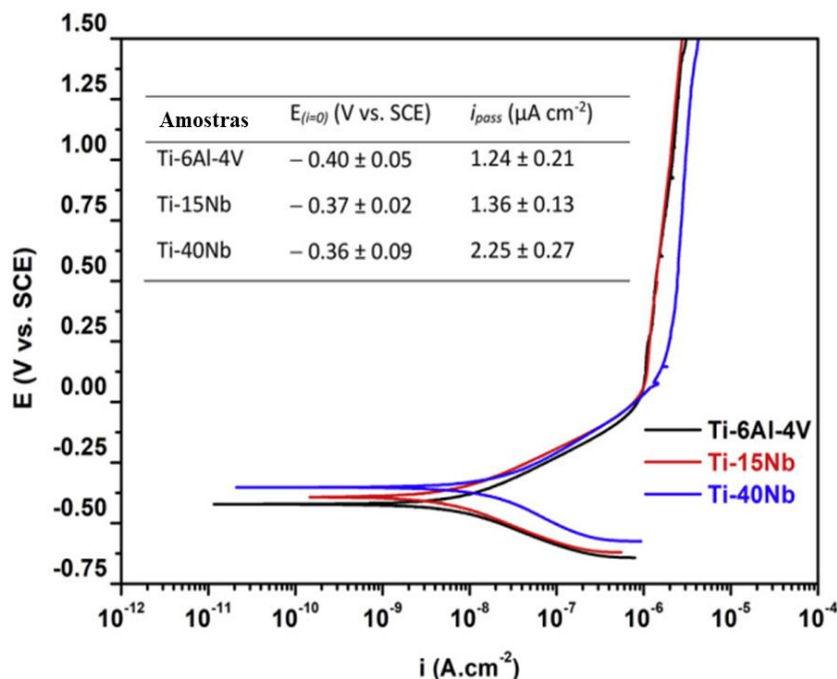


Figura 3.23. Representação gráfica das curvas de polarização potenciodinâmica das ligas Ti-6Al-4V, Ti-15Nb e Ti-40Nb (ÇAHA *et al.* 2020).

VISHNU *et al.* (2019) avaliaram as propriedades anticorrosivas das ligas Ti-24Nb, Ti-35Nb e Ti-42Nb em um fluido corporal simulado e relataram a elevada resistência à corrosão destes materiais. A Figura 3.24 mostra a variação dos potenciais em circuito aberto (OCP), onde é possível verificar que o OCP, inicialmente cresce acentuadamente para valores mais positivos e, em seguida, aumenta gradualmente durante 6 horas de ensaio, sendo que, após esse tempo, os potenciais se estabilizam para todas as ligas até o fim do experimento. Este comportamento é uma indicação da passivação espontânea dos materiais, ou seja, a formação de uma camada protetora. Contudo, observa-se que o OCP foi mais positivo para as ligas Ti-24Nb e Ti-35Nb, em virtude, possivelmente, da formação de um filme de óxido mais estável.

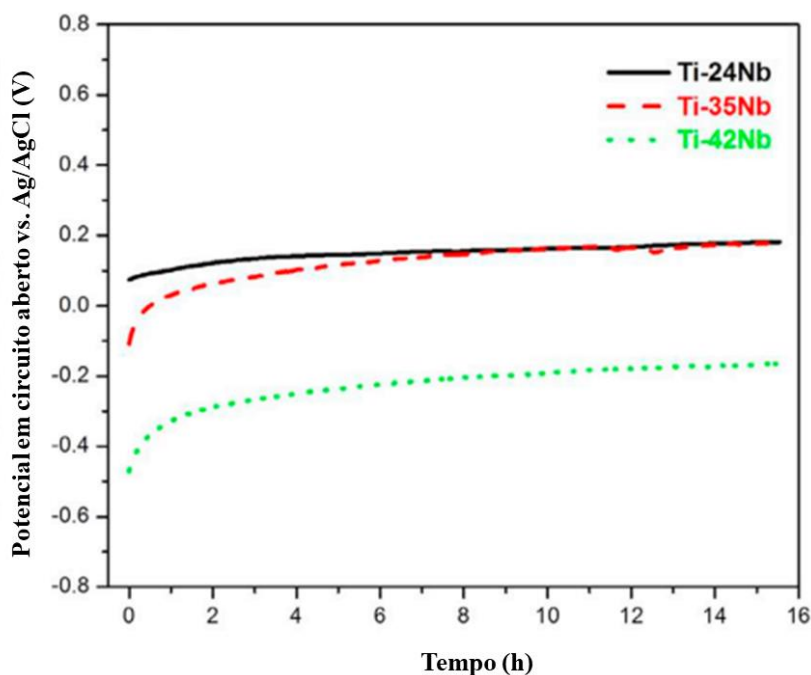


Figura 3.24. Monitoramento do potencial em circuito aberto das ligas Ti-24Nb, Ti-35Nb e Ti-42Nb em fluido corporal simulado a 36,85 °C (VISHNU *et al.* 2019).

Nesse mesmo estudo, destaca-se ainda que, através da impedância eletroquímica, foi medida a resistência da camada de óxido e, segundo os autores, todas as ligas estudadas apresentaram valores mais altos do que os valores obtidos pela camada de hidroxiapatita, caracterizando a formação de uma camada de óxido mais densa e uniforme. No entanto, embora todas as ligas possam ser consideradas como potenciais candidatas a implantes ortopédicos, a liga Ti-35Nb, constituída pela fase β , reuniu as melhores características como baixo módulo de elasticidade e boa resistência à corrosão.

HAN *et al.* (2015), por exemplo, compararam a resistência à corrosão das ligas Ti-xNb ($x = 0; 5; 10; 15$ e 20% em massa), do tipo $\alpha + \beta$, resfriadas ao ar, com o Ti-CP. Através da curva de Tafel, verificou-se que os valores dos potenciais médios de corrosão das ligas investigadas foram superiores aos do Ti-CP. Além disso, a adição de Nb ao Ti resultou na redução da densidade de corrente passiva, o que indicou a formação de uma camada de óxido mais estável e resistente. Segundo os autores, estes fatores atribuíram uma maior resistência à corrosão para as ligas Ti-xNb, cuja melhor resposta foi observada na liga com a adição de 10 % de Nb.

Outro elemento de liga considerado promissor no aprimoramento da resistência à corrosão em ligas de titânio para aplicação ortopédica é o silício. Neste contexto, NASCIMENTO *et al.* (2019) estudaram a adição de silício em ligas Ti-10Mo-xSi ($x = 0; 0,5; 1,5$ % em massa) e verificaram que a inclusão deste elemento reduziu a precipitação da fase ω , mas levou à formação da fase intermetálica Ti_3Si . As curvas de polarização anódica, Figura 3.25, das ligas Ti-10Mo-xSi revelaram que o silício auxilia na passivação e repassivação da camada de TiO_2 em meio de SBF (Fluido Corpóreo Simulado), cuja maior resistência à corrosão foi alcançada na liga Ti-10Mo-0,5Si. Para a liga contendo 1,5% de Si, a camada de óxido foi menos eficiente devido à maior precipitação de Ti_3Si e ao refinamento dos grãos que induziram à formação de micropilhas galvânicas na sua superfície.

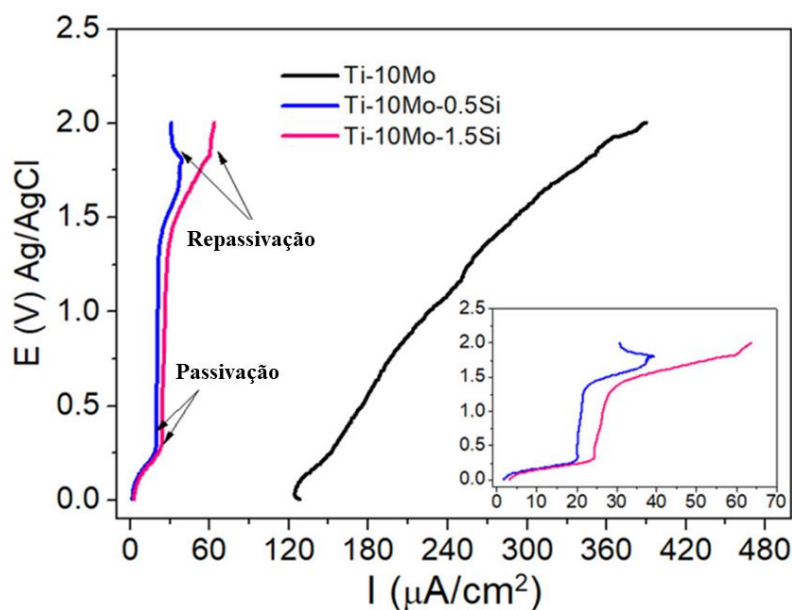


Figura 3.25. Curvas de polarização anódica das ligas Ti-10Mo-xSi ($x = 0; 0,5; 1,5$ % em massa) (NASCIMENTO *et al.* 2019).

Já TAVARES *et al.* (2014) constataram o efeito benéfico do silício em ligas Ti-35Nb-xSi ($x = 0; 0,15; 0,35$ e $0,55$ % em massa). Através dos ensaios de polarização, Figura 3.26, foi possível observar, em comparação à liga Ti-35Nb, que há uma tendência de deslocamento no potencial de corrosão para valores mais nobres naquelas contendo 0,15 e 0,35% de Si. Por outro lado, foi verificado que a liga com adição de 0,55 % de Si apresentou valores de potenciais menos nobres e maiores densidades de corrente. Tal comportamento foi atribuído a microestrutura refinada da liga Ti-35Nb-

0,55Si, isto é, a uma maior concentração de contornos de grãos, que são áreas preferenciais de ataque de íons agressivos, e que torna o material mais suscetível à corrosão. Além disso, a formação de compostos intermetálicos $(\text{Ti,Nb})_3\text{Si}$, devido à pequena solubilidade do silício no Ti- β , contribuiu para a formação de micropilhas galvânicas que, conseqüentemente, deslocam o potencial de corrosão para valores menos nobres, influenciando, desta forma, na redução da resistência à corrosão.

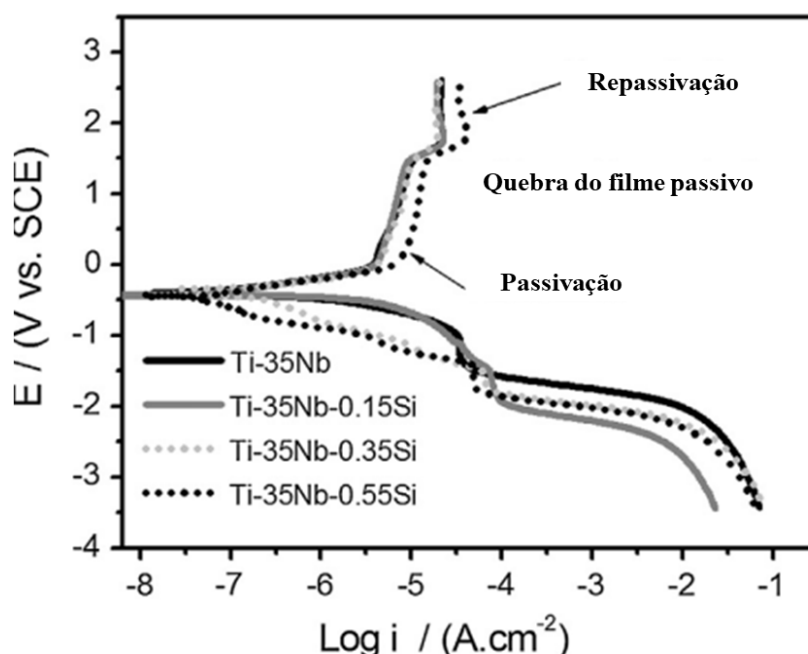


Figura 3.26. Curvas de polarização anódica e catódica das ligas Ti-35Nb-xSi ($x = 0; 0,15; 0,35$ e $0,55$ % em massa), em solução de NaCl a 142 mol L^{-1} (TAVARES *et al.* 2014).

Ainda sobre o estudo anterior, a melhor resistência à corrosão das ligas Ti-35Nb com a adição de 0,15 e 0,35 % também foi verificada através da impedância eletroquímica. A partir do diagrama de nyquist, Figura 3.27, foi possível determinar a resistência a polarização das ligas. As ligas Ti-35Nb-0,35Si e Ti-35Nb-0,15, respectivamente, obtiveram os maiores valores e isso pode estar relacionado a formação de uma camada protetora, aderente e resistente que impede a penetração de íons cloretos na superfície metálica dificultando, conseqüentemente, os processos corrosivos (TAVARES *et al.* 2014).

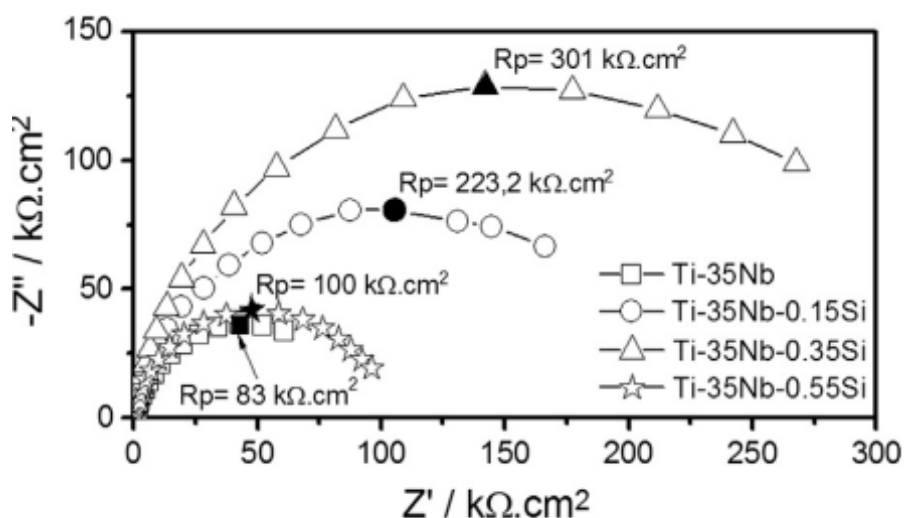


Figura 3.27. Diagrama de Nyquist das ligas Ti –35Nb –xSi ($x = 0; 0,15; 0,35$ e $0,55$ % em massa), em solução de NaCl a 142 mol L^{-1} (TAVARES *et al.* 2014).

Além da adição de novos elementos de ligas para o aperfeiçoamento das propriedades das ligas de Ti, deve-se também considerar as superfícies das mesmas quando tais materiais são destinados para confecção de implantes. Neste sentido, a alteração da topografia da superfície, através da anodização, também pode ser benéfica no aumento da resistência à corrosão devido à formação de uma camada de óxido espessa, compacta e auto-organizada (MAKURAT-KASPROLEWIC e OSSOWSKA, 2023). RICCI *et al.* (2022), ao analisarem as ligas Ti-40Nb antes e após a anodização, verificaram o papel benéfico da modificação superficial para o aumento da resistência à corrosão. A formação de nanotubos aumentou o potencial de corrosão para valores mais nobres, diminuiu ligeiramente a densidade de corrente de passivação e tornou estável a região de passivação ao longo do ensaio, diferentemente do substrato, no qual foi possível observar pequenas oscilações. Além disso, foi possível observar menores valores de módulo de impedância e de ângulo de fase para o substrato, conforme mostra a Figura 3.28 abaixo, caracterizando a menor resistência à corrosão da Ti-40Nb não anodizada.

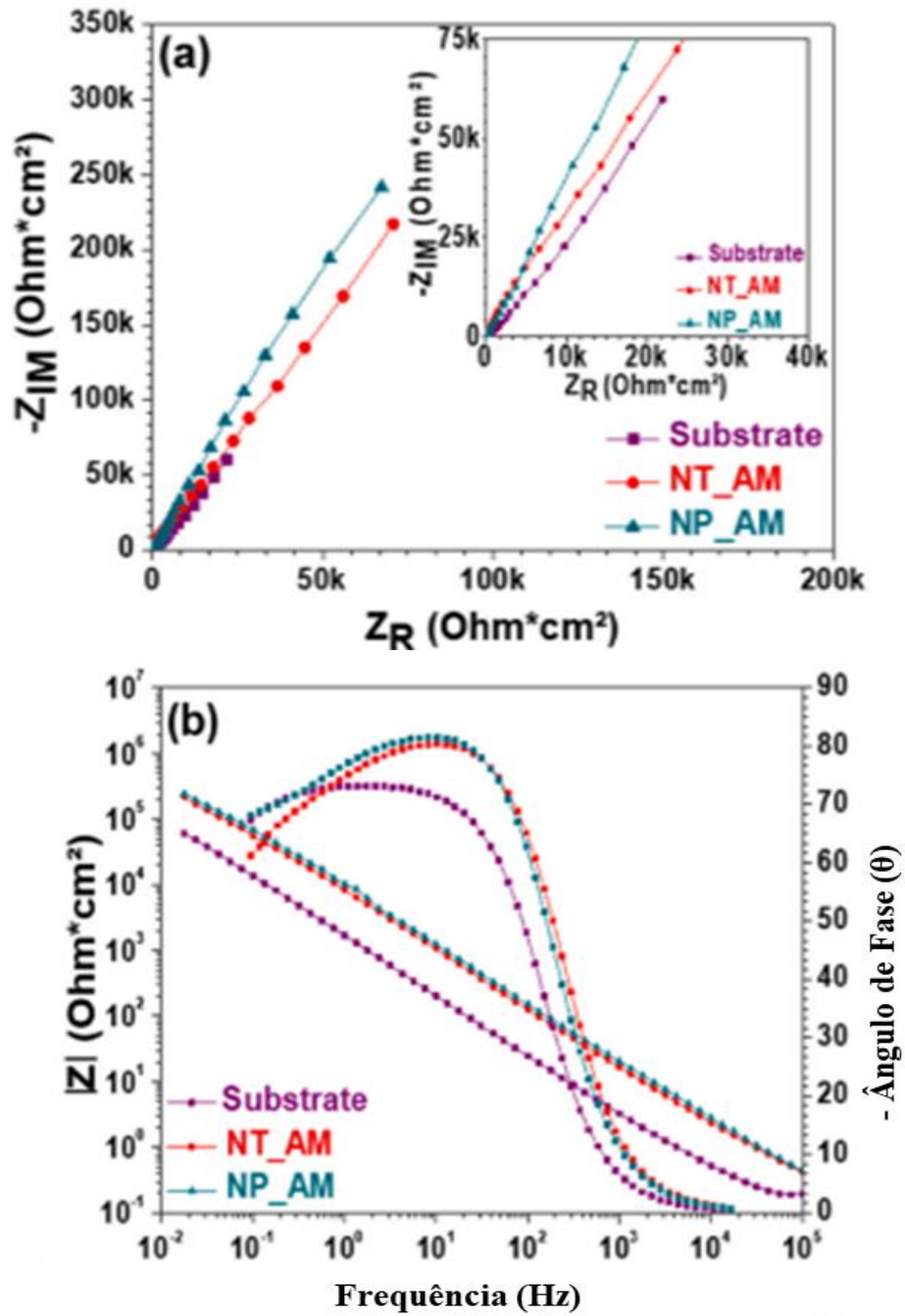


Figura 3.28. Diagrama de Nyquist (a) e Bode (b) das ligas Ti-40Nb anodizada e não anodizada: Substrato, nanoporos e nanotubos (RICCI *et al.* 2022).

No entanto, vale enfatizar que nem sempre a anodização é favorável para o aumento da resistência à corrosão. SAJI e CHOE (2009), por exemplo, verificaram que a formação de uma camada nanotubular em ligas Ti-13Nb-13Zr, do tipo $\alpha + \beta$, diminuiu a resistência à corrosão. De acordo com os autores, a maior densidade de corrente de

corrosão está associada a existência de uma interface distintamente separada entre os nanotubos e a camada barreira de óxido. Como foi possível observar, a formação dos nanotubos, via anodização, tem um papel fundamental na resistência à corrosão. Contudo, esse fato deve ser melhor investigado, especialmente, em ligas Ti-xNb-ySi resfriadas ao ar, que ainda são pouco abordadas na literatura.

3.5. INTERAÇÃO DAS CÉLULAS COM A SUPERFÍCIE DO IMPLANTE ANTES E APÓS A ANODIZAÇÃO

A molhabilidade é a capacidade que um líquido tem de se aderir à superfície de um sólido sendo controlada pela composição química, morfologia e energia superficial (SILVA, 2008). Esta propriedade pode ser quantificada através das medições de ângulo de contato, definido como o ângulo entre a gota de um líquido e a superfície sólida, o qual dependerá da relação entre as forças de aderência, que promovem o espalhamento da gota sobre a superfície, e as forças de coesão do líquido, que mantém a gota na forma esférica com área superficial mínima (NASCIMENTO, 2009). Portanto, uma maior molhabilidade corresponderá a um menor ângulo de contato, como mostra a Figura 3.29 abaixo.

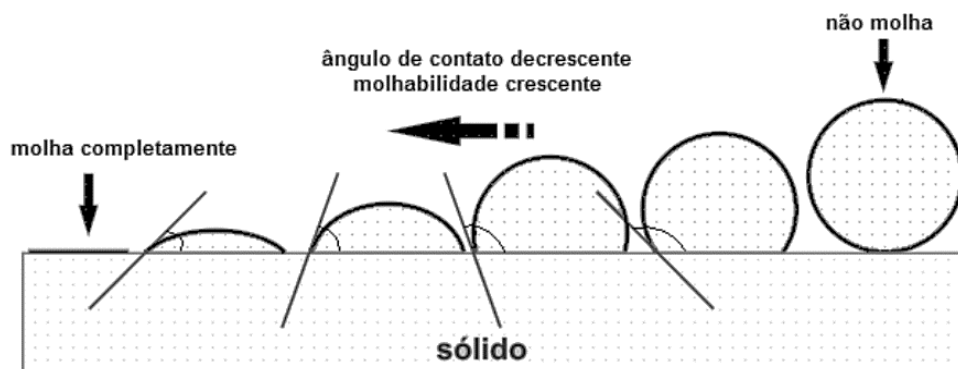


Figura 3.29. Relação entre molhabilidade e ângulo de contato (SILVA, 2008).

Ao quantificar a molhabilidade da superfície de um material através deste parâmetro, é possível defini-lo como hidrofílico ($\theta < 90^\circ$) ou hidrofóbico ($\theta > 90^\circ$). Para um material implantável, o aumento da hidrofilicidade da superfície produz maior interação entre a superfície do biomaterial e as células ósseas, sendo esse fato determinante para adsorção de proteínas e proliferação celular (LV *et al.* 2017, MENDES *et al.* 2020, KOPF *et al.* 2015). Assim, verifica-se que a superfície de um

implante entra inicialmente em contato com as moléculas de água e íons salinos e o processo de adsorção de proteínas do sangue ocorre, por sua vez, logo após a formação de uma camada de hidratação (PULEO e NANCI, 1999). A adsorção de proteínas é um processo dinâmico e impulsionado por interações não covalentes, tais como: ligação de hidrogênio, forças eletrostáticas, forças de Van der Waals, dentre outras (ANDRADE e HLADY, 1986).

No que se refere à anodização, estudos apontam que a formação de nanotubos em ligas de titânio pode aumentar a molhabilidade da sua superfície. MAJCHROWICZ *et al.* (2019), por exemplo, avaliaram a formação de nanotubos e o aumento da molhabilidade antes e após a anodização em ligas Ti-24Nb-4Zr-8Sn e Ti-13Zr-13Nb, e observaram que as ligas com a formação de camadas nanotubulares apresentaram menores ângulos de contato em virtude da topografia da superfície, composição química e energia superficial. Ao comparar as ligas anodizadas com o Ti-CP anodizado, os autores relataram que as ligas com a adição de nióbio possuíam um caráter super hidrofílico. Uma das explicações seria a formação de vários óxidos sobre a superfície, inclusive o óxido de nióbio, que podem aumentar a molhabilidade. Outra hipótese, seria a formação de nanotubos maiores que espalham a gota d'água com facilidade sobre a camada. Além disso, irregularidades superficiais como vazios e nanotubos de diferentes tamanhos podem alterar a topografia e criar locais adicionais para o espalhamento da gota.

A literatura aponta que a alta energia de superfície livre, proporcionada pela presença dos nanotubos, pode promover uma grande diferenciação osteoblástica que contribui na formação óssea ao estimular a produção e o acúmulo de hidroxiapatita. No que se refere à molhabilidade, além de ser influenciada pela adição de elementos de liga e pela topografia, esta também é influenciada pela energia superficial livre, sendo parâmetros inversamente proporcionais. Assim, quanto maior a energia superficial, menor o ângulo de contato e, portanto, maior será a adesão e proliferação de células, melhorando, conseqüentemente, a osseointegração entre o implante e o osso. Lembrando que, superfícies hidrofílicas, podem reduzir a adesão bacteriana, incluindo *Staphylococcus Aureus*, um patógeno comumente presente em infecções ortopédicas (QUINN *et al.* 2020).

Um estudo de molhabilidade com aplicação de líquido polar (água) realizado por RICCI *et al.* (2021), mostrou que a liga Ti-40Nb sem anodização apresentou caráter hidrofílico com um ângulo de contato de 76°, contudo, com a formação de nanotubos via anodização, tal ângulo foi reduzido para 33°, o que foi atribuído à fácil penetração do líquido na camada de óxido nanotubular. Em outro estudo de RICCI *et al.* (2022), a bioatividade da liga Ti-40Nb antes e após anodização foi também avaliada. Nesse caso, não foi possível observar a formação de fostato de cálcio sobre as superfícies das ligas sem anodização, mesmo após 14 dias de imersão em fluido corporal simulado (SBF). No entanto, após a modificação da superfície, conforme mostra a Figura 3.30, já foi possível observar poucos aglomerados de cálcio e fósforo dispersos sobre a camada de óxido com apenas 1 dia de imersão, os quais se acentuaram em 7 dias. As análises por DRX, Figura 3.31, após 14 dias de imersão, comprovaram que se tratava da formação da hidroxiapatita.

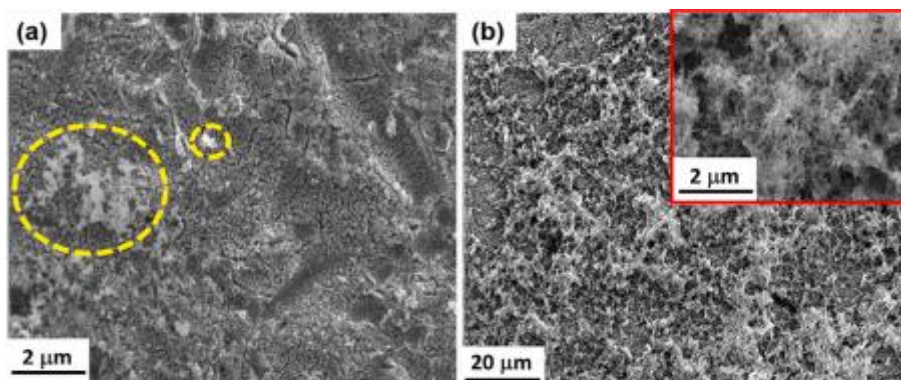


Figura 3.30. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (FEG) das partículas de cálcio e fósforo, com apenas 1 dia de imersão, na superfície da liga Ti-40Nb anodizada (RICCI *et al.* 2022).

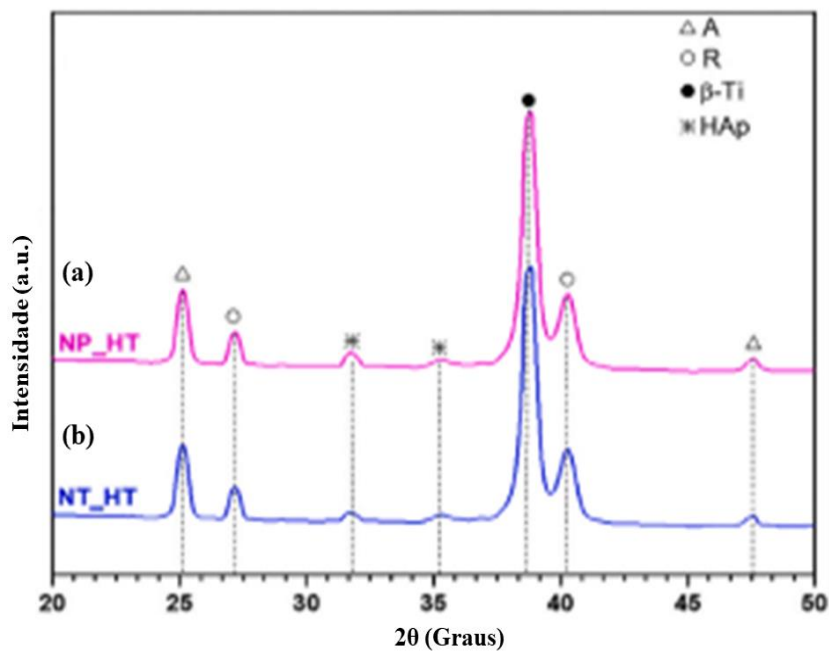


Figura 3.31. Difratomogramas de raios X das ligas Ti-40Nb anodizada após 14 dias de imersão: (a) Liga Ti-40Nb com a formação de nanoporos e (b) Liga Ti-40Nb com a formação de nanotubos (RICCI *et al.* 2022).

Para menores concentrações de nióbio, pode-se citar o trabalho realizado por LUZ *et al.* (2018), que constataram o caráter super hidrofílico da liga Ti-10Nb anodizada, em comparação à liga sem anodização, em virtude do aumento da rugosidade superficial e da reação com hidróxidos existentes sobre a superfície dos nanotubos. Para a liga Ti-15Nb sem anodização, um dos objetos do presente estudo, ZHANG *et al.* (2020) observaram a existência de um baixo ângulo de contato, em torno de 55° , o que mostra que esta liga pode apresentar propriedades biológicas interessantes com potencial para aplicação biomédica. Os autores relataram ainda que ao elevar o teor de nióbio para 20 e 25% em massa, o ângulo de contato diminuiu e isto pode estar relacionado ao aumento da fração de volume da fase β , enfatizando a importância da adição de elementos de ligas β -estabilizadores para otimização dessa propriedade.

Apesar da grande evolução dos implantes ortopédicos, a fixação do implante ao osso hospedeiro ainda continua sendo um grande desafio. Como o titânio é um material bioinerte, por si só, não se une às células ósseas, existindo, portanto, a necessidade de buscar alternativas para a melhoria da sua osseointegração. Nesse caso, dois caminhos são comumente apontados: a adição de elementos de liga ao Ti e o uso de modificação

superficial, como anodização, preferencialmente para formação de nanotubos. Esta última é mais eficiente para tornar a superfície do titânio bioativa e promover a formação de vias de cicatrização e adesão de hidroxiapatita, constituinte mineral encontrado no osso, conforme mostrado acima (RENGANATHAN, 2018). De qualquer forma, não se pode negligenciar o papel relevante dos elementos de liga, mesmo ao se optar pela segunda alternativa, pois estes interferem no modo como as camadas nanoestruturadas são construídas. No presente estudo, ambas as alternativas foram seguidas e a influência da anodização e dos elementos nióbio e silício sobre a hidrofiliabilidade e a bioatividade são também discutidos.

3.6. ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) E TESTE DE COMPARAÇÃO MÚLTIPLA DE TUKEY

Atualmente, na comparação entre grupos, a aplicação de testes estatísticos tem sido comum em estudos de pesquisa. Na engenharia de materiais, por exemplo, diversos problemas necessitam de uma análise detalhada, empregando, desta forma, nas tomadas de decisões, os testes de hipóteses.

Neste sentido, o modelo de Análise de Variância (ANOVA), também conhecido como Teste F, vêm sendo amplamente empregado em diversas pesquisas para a comparação de múltiplos grupos (três ou mais grupos). O objetivo principal desta técnica é comparar as médias de cada grupo através de hipóteses estatísticas e determinar se as diferenças observadas são em virtude ao acaso ou se são estatisticamente significativas. Diante disso, a análise de variância irá testar a hipótese nula, quando as médias dos grupos são iguais, contra a hipótese alternativa, quando pelo menos uma das médias é diferente. Se o valor-p, obtido após o cálculo estatístico de F, for igual ou menor que o nível de significância pré-estabelecido, normalmente de 0,05, a hipótese será alternativa e, pelo menos, uma das médias é estatisticamente diferente. Contudo, caso o valor-p seja maior que o nível de significância, a hipótese será nula, isto é, não há diferença estatística significativa entre as médias dos grupos (CHEN *et al.* 2018, ABDI e WILLIAMS, 2010).

Vale salientar que existem dois tipos principais de análise de variância, a ANOVA unidirecional e ANOVA unidirecional de medidas repetidas. A primeira opção é empregada para observações independentes, já a análise de variância de medidas repetidas é utilizada para observações dependentes. É importante destacar ainda que,

quando empregada uma variável independente categórica, a ANOVA será unidirecional. Contudo, quando há duas variáveis independentes categóricas, a análise de variância será bidirecional. Por fim, quando usada pelo menos uma co-variável ajustada a variável dependente, a ANOVA torna-se a ANCOVA (Análise de covariância) (CHEN *et al.* 2018, PRABHAKER *et al.* 2019).

Através da ANOVA é possível identificar, apenas, se há diferença estatística entre os grupos. Entretanto, não indica quais médias são estatisticamente diferentes entre si. Para isto, são utilizados os Testes Post Hoc, ou seja, os testes para comparações múltiplas de duas médias para avaliar em quais pares específicos há significância. Neste contexto, destaca-se o Teste de Comparação Múltipla de Tukey HSD (Diferença Honestamente Significativa) empregado para determinar se a relação entre dois grupos ou conjuntos de dados é estatisticamente significativo. Sendo amplamente adotado e de fácil aplicação, o Teste de Tukey é baseado na amplitude total “estudentizada” (studentized range) e utilizado na ANOVA para criar intervalos de confiança para todas as diferenças de pares de médias ao controlar a taxa de erro global para um nível de significância específico. Desta forma, se o valor-p obtido for igual ou menor que o nível de significância pré-estabelecido, a hipótese será alternativa concluindo que as médias dos grupos envolvidos são diferentes. Caso o valor-p seja maior que o nível de significância, conclui-se que as médias dos grupos são iguais (BROWN, 2005, NANDA *et al.* 2021).

CONCLUSÕES

Nesta tese, a influência da microestrutura e da anodização nas propriedades mecânicas, bioativas e de superfície de ligas Ti-xNb-ySi ($x = 15, 37$ e $y = 0; 0,35; 0,55$ % em massa) para aplicações biomédicas foram investigadas e os resultados obtidos conduziram as seguintes conclusões:

- a) As ligas Ti-15Nb-xSi resfriadas ao ar apresentaram a formação das fases α , β e α'' , enquanto que as ligas do grupo de 37 % de Nb, as microestruturas foram constituídas pelas fases β e α'' , além de silicetos de $(\text{Ti,Nb})_3\text{Si}$ nas ligas Ti-37Nb-0,35Si e Ti-37Nb-0,55Si;
- b) As adições de silício na liga Ti-37Nb favoreceu o refinamento dos grãos, e seu efeito foi mais significativo na liga Ti-37Nb-0,55Si. Ao comparar o tamanho médio dos grãos das ligas Ti-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi, as ligas do grupo de 37% de Nb obtiveram os menores valores;
- c) As camadas de óxido nanoestruturadas formadas sobre as ligas Ti-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi apresentaram uma distribuição irregular dos nanotubos. No entanto, a liga Ti-37Nb-0,35Si apresentou regiões com nanotubos mais organizados;
- d) No grupo Ti-15Nb-xSi, as ligas Ti-15Nb e Ti-15Nb-0,35Si apresentaram os maiores valores de dureza. Para o grupo de 37 % de Nb, os valores de dureza diminuíram com o aumento do teor de silício e ao comparar os dois grupos, as ligas Ti-15Nb-xSi obtiveram os maiores valores;
- e) Os valores de rugosidade diminuíram ao adicionar silício para os dois sistemas de ligas. Contudo, após a anodização, os valores de rugosidades aumentaram.

Em ambas as condições, antes e após anodização, a liga Ti-37Nb apresentou o maior valor de rugosidade.

- f) Os ensaios de molhabilidade revelaram que as superfícies de todas as ligas produzidas para este estudo são hidrofílicas. Após a anodização, a molhabilidade é significativamente melhorada. Sobre os ensaios de bioatividade, foi possível observar a formação de partículas esféricas e aglomeradas, sendo mais favorecidas nas superfícies com nanotubos;
- g) Através dos ensaios eletroquímicos, foi possível observar que a adição de silício e a anodização provocaram alterações nos perfis das curvas, o que pode estar relacionado a cinética de crescimento do filme de óxido. Além disso, ao comparar os sistemas de ligas não anodizadas, as amostras Ti-15Nb-xSi apresentaram a melhor resistência à corrosão.
- h) Por fim, as ligas Ti-15Nb-0,35Si e Ti-15Nb-0,55Si obtiveram os menores valores de Q_{eff} , o que pode indicar melhor resistência à corrosão destas ligas. Após a anodização, as ligas Ti-37Nb e Ti-37Nb-0,55Si anodizadas apresentaram uma redução significativa destes valores, o que não permitiu uma boa correlação com os diagramas obtidos.

CAPÍTULO 7

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos a partir desta tese permitem sugerir a continuação dos estudos através dos seguintes estudos complementares:

- i. Avaliar a influência da tensão e do tempo de anodização no mecanismo de crescimento dos nanotubos nas ligas Ti-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi;
- ii. Analisar a composição química das camadas de óxido antes e após a anodização através da técnica de Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS) nas ligas Ti-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi, com o intuito de compreender, de forma mais aprofundada, o mecanismo de proteção contra a corrosão;
- iii. Avaliar a resistência à corrosão das ligas Ti-15Nb-xSi e Ti-37Nb-xSi não anodizadas e anodizadas, após a imersão em diferentes tempos, através da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDI, H., WILLIAMS, L.J., 2010, Tukey's Honestly Significant Difference (HSD) Test. In: SALKIND, N. Encyclopedia of Research Design. Thousand Oaks, CA: Sage, 2010. p. 1-5.

AFONSO, C.R.M., ALEIXO, G.T., RAMIREZ, A.J., *et al.*, 2007, "Influence of cooling rate on microstructure of Ti-Nb alloy for orthopedic implants", *Materials Science and Engineering: C*, v. 27, (Mai), pp. 908-913;

AKMAN, A., ALBERTA, L.A., GIRALDO-OSORNO, P.M., *et al.*, 2023, " Effect of minor gallium addition on corrosion passivity, and antibacterial behaviour of novel β -type Ti-Nb alloys", *Journal of Materials Research and Technology*, v.25, (Jul-Ago), pp. 4110-4124;

ALBERTA, L.A., VISHNU, J., DOUEST, Y., *et al.*, 2023, "Tibocorrosion behavior of β -type Ti-Nb-Ga alloys in a physiological solution", *Tribology International*, v.181, (Mar), pp. 108325;

ANDRADE, J.D., HLADY, V., 1986, "Protein adsorption and materials biocompatibility: A tutorial review and suggested hypotheses", *Biopolymers/Non-Exclusion HPLC*. Berlin Heidelberg: Springer;

ASTM INTERNACIONAL. ASTM E 112-13: Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. p. 28. 2013;

ASTM INTERNACIONAL. ASTM G 46-94: Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion. p. 8. 2005;

BANSAL, P., SINGH, G., SIDHU, H.S., 2021, "Improvement of surface properties and corrosion resistance of Ti13Nb13Zr titanium alloy by plasma-sprayed HA/ZnO coatings for biomedical applications", *Materials Chemistry and Physics*, v. 257, (Jan), pp. 123738;

BARJAKTAREVIC, D.R., DJOKIC, V.R., BAJAT, J.B., *et al.*, 2019, “The influence of the surface nanostructured modification on the corrosion resistance of the ultrafine-grained Ti–13Nb–13Zr alloy in artificial saliva”, *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, v. 103, (Jul), pp. 102307;

BEHPOUR, M., GHOREISHI, S. M., MOHAMMADI, N., *et al.*, 2010, “Investigation of some Schiff base compounds containing disulfide bond as HCl corrosion inhibitors for mild steel”, *Corrosion Science*, v. 52, (Ago), pp. 4046-4057;

BONISCH, M., CALIN, M., HUMBEECK, J.V., *et al.*, 2015, “Factors influencing the elastic moduli, reversible strains and hysteresis loops in martensitic Ti-Nb alloys”, *Materials Science and Engineering: C*, v. 48, (Mar), pp. 511-520;

BOUCHEMEL, H., BENCHETTARA, A., 2014, “ Corrosion Behavior of a New Ti–3Mo Alloy in Simulated Body Fluid for Biomedical Applications”, *Arabian Journal for Science and Engineering*, v. 39, pp. 139-146;

BRAMMER, K.S., FRANDSEN, C.J., JIN, S., 2013, “TiO₂ nanotubes for bone regeneration”, *Materials Science and Engineering*, v.30, n.06, pp. 315-322;

BROWN, A.M., 2005, “A new software for carrying out one-way ANOVA post hoc tests”, *Computer Methods and Programs in Biomedicine* v.79, pp. 89-95;

CARDOSO, G.C., KURODA, P.A.B., GRANDINI, C.R., *et al.*, 2023, " Influence of Nb addition on the structure, microstructure, Vickers microhardness and young's modulus of new β Ti-xNb-5Mo alloys system", *Journal of Materials Research and Technology*, v. 25, (Jul-Ago), pp. 3061-3070.

CARDOSO, G.C., KURODA, P.A.B., GALINDO, E.L., *et al.*, 2024, "Tribocorrosion behavior of Ti-Nb-5Mo alloys designed for biomedical applications", *Tribology*, v. 191, (Mar), pp. 109128.

CAUSA, F., GARGIULO, N., BATISTA, E., *et al.*, 2014, "Titanium Biomedical Foams for osseointegration". In: Netti, P. (ed), *Biomedical Foams for Tissue Engineering Applications*, 1 ed, Chapter 13, Woodhead Publishing;

CHÁVEZ, J., JIMENEZ, O., DIAZ-LUNA, J., *et al.*, 2021, "Microstructure and corrosion characterization of a Ti-30Zr alloy with Ta additions processed by arc-melting for biomedical applications", *Materials Letters*, v. 284, Part. 2 (Feb), pp. 129041;

CHEN, T., XU, M., TU, J., *et al.*, 2018, "Relationship between Omnibus and Post-hoc Tests: An Investigation of performance of the F test in ANOVA", *Shanghai Arch Psychiatry*, v. 30, n.1 (Feb), pp. 60-64;

CLAROS, C.A.E., CAMPANELLI, L.C., JUNIOR, A.M.J., *et al.*, 2021, "Corrosion behaviour of biomedical β -titanium alloys with the surface-modified by chemical etching and electrochemical methods", *Corrosion Science*, v.188, n.1 (Ago), pp. 109544;

ÇAHA, I., ALVES, A.C., KURODA, P.A.B., *et al.*, 2020, "Degradation behavior of Ti-Nb alloys: Corrosion behavior through 21 days of immersion and tribocorrosion behavior against alumina", *Corrosion Science*, v.167, n.10 (Jan), pp. 84-88;

DEFLORIAN, F., FEDRIZZI, L., ROSSI, S., *et al.*, 1999, "Organic coating capacitance measurement by EIS: Ideal and actual trends", *Eletrochimica Acta*, v.44, n. 24, pp. 4243-4249;

DENG, T., LI, S., LIANG, Y., *et al.*, 2020, "Effects of scandium and silicon addition on the microstructure and mechanical properties of Ti-6Al-4V alloy", *Journal of Materials Research and Technology*, v.9, (Mai-Jun), pp. 5676-5688;

DOS SANTOS, R.F., ROSSI, M.C., VIDILLI, A.L., *et al.*, 2023, "Assessment of β stabilizers addition on microstructure and properties of as-cast β Ti-Nb based alloys", *Journal of Materials Research and Technology*, v. 22, (Jan-Fev), pp. 3511-3524;

FATICHI, A.Z., DE MELLO, M.G., PEREIRA, K.D., *et al.*, 2022, "Crystalline phase of TiO₂ nanotube arrays on Ti-35Nb-4Zr alloy: Surface roughness, electrochemical behavior and cellular response", *Ceramics International*, v. 48, (Nov), pp. 5154-5161.

FATICHI, A.Z., MELLO, M.G., CARAM, R., *et al.*, 2019, "Self-organized TiO₂ nanotube layer on Ti-Nb-Zr alloys: growth, characterization, and effect corrosion behavior", *Journal of Applied Eletrochemistry*, v. 49, (Set), pp. 1079-1089.

FAZEL, M., SALIMIJAZI, M.A., GOLOZAR, M.A, *et al.*, 2015, “A comparison of corrosion, tribocorrosion and electrochemical impedance properties of pure Ti and Ti6Al4V alloy treated by micro-arc oxidation process”, *Applied Surface Science*, v. 324, (Nov), pp. 751-756.

FERREIRA, C.P., GONÇALVES, M.C., CARAM, R., *et al.*, 2013, “Effects of substrate microstructure on the formation of oriented oxide nanotube arrays on Ti and Ti alloys”, *Surface & Coatings Technology*, v. 285P, (Ago), pp. 226-234.

FIKENI, L., ANNAN, K.A., MUTOMBO, K., *et al.*, 2021, "Effect of Nb on the Microstructure, Mechanical Properties of binary Ti-Nb alloys", *Materials Today: Proceedings*, v. 38, pp. 913-917;

GALSTYAN, V., COMINI, E., VOMIERO, A., *et al.*, 2012, “ Fabrication of pure and Nb-TiO₂ nanotubes and their functional properties”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 5365, (Dez), pp. 5488-5490.

GENG, T., LI, C., BAO, J., *et al.*, 2009, “Thermodynamic assessment of the Nb-Si-Ti system”, *Intermetallics*, v.17, pp. 343-357;

GONZÁLEZ-CARRASCO, J.L., CUELLAR, S.C.C., RODRÍGUEZ, M.L., 2019, "Metals". In: Pawelec, K.M., Planell, J.A. (eds), *Bone Repair Biomaterials*, 2 ed, chapter 5, Woodhead Publishing;

GU, K., WANG, J., ZHOU, Y., 2014, "Effect of cryogenic treatment on wear resistance of Ti-6Al-4V alloy for biomedical applications", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 30, (Fev), pp. 131-139;

GUPTA, J., GHOSH, S., ARAVINDAN, S., 2021, "Effect of Mo content Ti-Al-Mo ternary alloys for biomedical applications", *Materials Letters*, v. 305, (Dez), pp. 130865;

GUO, Z., HUANG, Y., SUN, C., *et al.*, 2023, "Preparation and characterization of metastable β -type titanium alloys with favorable properties for orthopedic applications", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 949, (Jul), pp. 169839;

GUO, S., ZHANG, J., CHENG, X., *et al.*, 2015, " A metastable β -type Ti-Nb binary alloy with low modulus and high strength", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 644, (Set), pp. 411-415;

HAN, X., MA, J., TIAN, A., *et al.*, 2023, " Surface modification techniques of titanium and titanium alloys for biomedical orthopaedics applications: A review", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v.227, (Jul), pp. 113339;

HAN, M-K., KIM, J-Y., HWANG, M-J., *et al.*, 2015, "Effect of Nb on the Microstructure, Mechanical Properties, Corrosion Behavior, and Cytotoxicity of Ti-Nb Alloys", *Materials*, v.8, pp. 5986-6003;

HIRSCHORN, B., ORAZEM, M. E., TRIBOLLET, B., *et al.*, 2010, "Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters", *Electrochimica Acta*, v. 55, n. 20 (Ago), pp. 6218-6227;

HOQUE, M.E., SHOWVA, N-N., AHMED, M., *et al.*, 2022, "Titanium and titanium alloys in dentistry: current trends, recent developments, and future prospects", *Heliyon*, v. 8, (Out), pp. 11-30;

HON, Y-H., WANG, J-Y., PAN, Y-N., 2003, " Composition/Phase Structure and Properties of Titanium Niobium Alloys", *Materials Transactions*, v. 44, n. 11, pp. 2384-2390;

HSU, C.H., MANSFIELD, F., 2001, "Technical Note: Concerning the Conversion of the Constant Phase Element Parameter Y_0 into a Capacitance", *Corrosion Science*, v. 57, n. 9 (Set), pp. 747-748;

HUANG, Y., SHIH, H., MANSFELD, F., 2010, "Concerning the use of constant phase elements (CPEs) in the analysis of impedance data", *Materials and Corrosion*, v. 61, n. 4 (Abr), pp. 302-305;

INTERNATIONAL STANDARD. ISO/FDIS 23317:2007: Implants for surgery — In vitro evaluation for apatite-forming ability of implant materials. p. 20. 2007;

JANG, S-H., CHOE, H-C., KO, Y-M., *et al.*, 2009, "Electrochemical Characteristics of nanotubes formed on Ti-Nb alloys", *Thin Solid Films*, v. 517, n.17 (Jul), pp. 5038-5043.

KIM, E-S., JEONG, Y-H., CHOE, H-C., *et al.*, 2013, "Formation of titanium dioxide nanotubes on Ti30Nb-xTa alloys by anodizing", *Thin Solid Films*, v. 549, pp. 141-146.

KOPF, B.S., RUCH, S., BERNER, S. *et al.*, 2015, "The role of nanostructures and hydrophilicity in osseointegration: in-vitro protein-adsorption and blood-interaction studies", *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*, V. 103, pp. 2661–2672.

KOPOVA, I., STRASKY, J., HARCUBA, P., *et al.*, 2016, " Newly developed Ti–Nb–Zr–Ta–Si–Fe biomedical beta titanium alloys with increased strength and enhanced biocompatibility", *Materials Science & Engineering: C*, v. 60, (Mar), pp. 230-238;

KORUDA, P.A.B., DA SILVA, L.M., SOUZA, K.S.J., *et al.*, 2020, "Preparation, Structural, Microstructural, Mechanical, and Cytotoxic Characterization of Ti15Nb Alloy for Biomedical Applications", *Artificial Organs*, V. 44, n. 8 (Ago), pp. 811-817;

LEE, C.M., JU, C.P., LIN, C., 2002, " Structure-property relationship of cast Ti-Nb alloys", *Journal of Oral Rehabilitation*, v. 29, pp. 314-322;

LI, P., MA, X., TONG, T. *et al.*, 2020, "Microstructural and mechanical properties of β -type Ti–Mo–Nb biomedical alloys with low elastic modulus", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 815, n. 30 (Jan), pp. 152412;

LI, Y., LIU, S., WU, J., *et al.*, 2023, "Effect of anodic oxidation on the corrosion resistance and antibacterial properties of Ti-15Mo-9Ag for biomedical application", *Surface and Coatings Technology*, v. 472, n. 15 (Nov), pp. 129948.

LUO, X., YANG, C., LI, R.Y., *et al.*, 2022, "Effect of silicon content in the microstructure evolution, mechanical properties, and a biocompatibility of β -type TiNbZrTa alloys fabricated by laser powder bed fusion", *Biomaterial Advances*, v.133, (Fev), V. 133, pp. 112625;

LÜTJERING, G., WILLIAMS, J. C., 2007, *Titanium*. 2 ed., Berlin Heidelberg, Springer-Verlag;

LÜTJERING, G., WILLIAMS, J. C., 2003, *Titanium*. Berlin Heidelberg, Springer-Verlag;

LUZ, A.R., DE SOUZA, G.B., LEPIENSKI, C.M. *et al.*, 2018, "Tribological properties of nanotubes grown on Ti-35Nb alloy by anodization", *Thin Solid Films*, v. 660, pp. 529-537;

LUZ, A.R., SANTOS, L.S., LEPIENSKI, C.M., *et al.*, 2018, "Characterization of the morphology, structure and wettability of phase dependent lamellar and nanotube oxides on anodized Ti-10Nb alloy", *Applied Surface Science*, v. 448, (Abr), pp. 30-40;

LV, L., LI, K., XIE, Y. *et al.*, 2017, "Enhanced osteogenic activity of anatase TiO₂ film: Surface hydroxyl groups induce conformational changes in fibronectin", *Materials Science & Engineering C*, V. 78, n. 1 (Set), pp. 96-104.

MACAK, J.M., TSUCHIYA, H., GHICOV, A. *et al.*, 2007, "TiO₂nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v.11, pp. 03-18;

MACEDO, M.C.S.S., MARGARIT-MATTOS, I.C.P., FRAGATA, F.L., *et al.*, 2009, "Contribution to a better understanding of different behaviour patterns observed with

organic coatings evaluated by eletrochemical impedance spectroscopy”, *Corrosion Science*, v.51, n. 6 (Jun), pp. 1322-1327;

MACIEJ, A., MARNY, M., SOWA, M. *et al.*, 2023, “Microstructure and corrosion resistance of Ti and Ti-40Nb alloy modified by plasma electrolytic oxidation in tricalcium phosphate suspension”, *Eletrochimica Acta*, v.468, n. 14 (Nov), pp. 31-85;

MAHLOBO, M., CHIKOSHA, L., OLUBAMBI, P.A., 2022, “Study of the corrosion properties of powder rolled Ti–6Al–4V alloy applied in the biomedical implants”, *Journal of Materials Research and Technology*, (Mai-Jun), pp. 3631-3639;

MAJCHROWICZ, A., ROGUSKA, A., MAJCHROWICZ, A., 2021, "Influence of microstructural features on the growth of nanotubular oxide layers on β -phase Ti-24Nb-4Zr-8Sn and $\alpha + \beta$ -phase Ti-13Nb-13Zr alloys", *Surface and coatings Technology*, v. 425, n. 15 (Nov), pp. 127695;

MAJCHROWICZ, A., ROGUSKA, A., PISAREK, M., 2019, "Nanotubular oxide layers formation on Ti– 24Nb–4Zr–8Sn and Ti–13Zr–13Nb alloys in the ethylene glycol-based electrolyte: The role of alloying elements and phase composition", *Thin solid Films*, v. 692, (Dez), pp. 137635;

MAKURAT-KASPROLEWICZ, B., OSSOWSKA, A., 2023, " Recent advances in electrochemically surface treated titanium and its alloys for biomedical applications: A review of anodic and plasma electrolytic oxidation methods", *Materials Today Communications*, v.34, n.10 (Mar), pp. 25-54;

MARTINEZ, A.L., FLAMINI, D.O., SAIDMAN, S.B., 2022, " Corrosion resistance improvement of Ti-6Al-4V alloy by anodization in the presence of inhibitor ions", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v.32, n.6 (Fev), pp. 1896-1909;

MASSALSKI, T. B., MURRAY, J. L., BENNETT, L. H. *et al.*, 1986, Binary Alloy Phase Diagrams, Volume 2, 1 ed., Ohio, American Society for Metals;

MASSALSKI, T. B., 1990, Binary Alloy Phase Diagrams, Metals Park (OH), American Society for Metals;

- MENDES, T. S. L. CHAVES, E.S. MACEDO, M.C.S.S. *et al.*, 2020, “Estudo da molhabilidade de nanotubos de TiO_2 incorporados com nanopartículas de Ag e ZnO”. In: *Anais do I Congresso Brasileiro Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia*.
- MEREDDY, S., BERMINGHAM, M.J., STJHON, D.H., *et al.*, 2017, "Grain refinement of wire arc additively manufactured titanium by the addition of silicon", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 695, (Fev), pp. 2097-2103;
- MOHAN, L., DENNIS, C., PADMAPRIYA, N., *et al.*, 2020, "Effect of Electrolyte Temperature and Anodization Time on Formation of TiO_2 Nanotubes for Biomedical Applications", *Materials Today Communications*, v. 23, (Jun), pp. 101-103;
- NANDA, A., MOHAPATRA, B.B., MAHAPATRA, A.P.K., *et al.*, 2021, "Multiple comparison test by Tukey's honestly significant difference (HSD): Do the confident level control type I error", *International Journal of statistics and applied mathematics*, v. 6, n.1, pp. 59-65.
- NARUSHIMA, T., 2019, "New-generation metallic biomaterials". In: MITSUO, M. (ed), *Metals for Biomedical Devices*, 2 ed., chapter 19, Woodhead Publishing;
- NASCIMENTO, A.E.G., 2009, Avaliação da molhabilidade de soluções de tensoativos em aço inoxidável. Dissertação de M.Sc. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brasil.
- NASCIMENTO, D., MATOS, G.R.L., MOREIRA, F.K.V., *et al.*, 2019, “Anodizing-induced evolution of nanostructural surface morphologies in Ti-10Mo-xSi alloys for enhanced corrosion resistance”, *Surface & Coatings Technology*, v. 377, pp. 124924;
- NUNES, A.R.Q, BORBOREM, S., ARAÚJO, L.S., *et al.*, 2020, “Influence of thermo-mechanical processing on structure and mechanical properties of a new metastable β Ti-29Nb-2Mo-6Zr alloy with low Young's modulus”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 820, n.15 (Abr), pp. 153078;

NUNES, A.R.Q, BORBOREM, S., ARAÚJO, L.S., *et al.*, 2023, “Influence of the chemical composition on the phase stability and mechanical properties of biomedical Ti-Nb-Mo-Zr Alloys”, *Metals*, v. 13, n.11 (Nov), pp. 1889;

ORAZEM, M. E., PÉBÈRE, N., TRIBOLLET, B., 2006, “Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data”, *Journal of The Electrochemical Society*, v. 153, n. 4 (Fev), pp. B129-B136;

OZAKI, T., MATSUMOTO, H., WATANABE, S., *et al.*, 2004, “Beta Ti alloys with low Young’s modulus”, *Materials Transactions*, v. 45, n. 8, pp. 2776-2779;

PRABHAKER, M., UTTAM, S., M CHANDRA, P., *et al.*, 2019, “Application of Student’s t-test, Analysis of Variance and Covariance”, *Annals of Cardiac Anaesthesia*, v. 22, n.4 (Oct-Dec), pp. 407-411;

PARK, S-Y., CHOE, H-C., 2017, “Effects of Hf content on nanotubular structure of Ti-29Nb-xHf ternary alloys”, *Surface and Coatings Technology*, v. 320, (Jun), pp. 109-117;

PARK, S-Y., CHOE, H-C., 2016, “Variations of nanotubes on the Ti–Nb–Hf alloys with applied voltages”, *Thin Solid Films*, v. 620, n.1 (Dez), pp. 119-125;

PRESTAT, M., THIERRY, D., 2021, “Corrosion of titanium under simulated inflammation conditions: clinical context and *in vitro* investigations”, *Acta Biomaterialia*, v. 136, (Dez), pp. 72-87;

POLMEAR, I., STJOHN, D., NIE, J-F., *et al.*, 2017, “7 - Titanium Alloys”. In: Polmear, I., StJohn, D., Nie, J-F., Qiang, M. (eds.), *Light Alloys*, 5 ed., chapter 7, Orgs. Boston: Butterworth-Heinemann;

PULEO, D.A., NANJI, A., 1999, “Understanding and controlling the bone implant interface”, *Biomaterials*, v.20, pp. 2311–2321.

QUINN, J., MCFADDEN, R., CHAN, C-H. *et al.*, 2020, “Titanium for orthopaedic Applications: An overview of surface modification to improve biocompatibility and prevent bacterial biofilm formation”, *IScience*, v. 23, n.11 (Nov), pp. 101745.

QUINTERO, D., GALVIS, O., CALDERÓN, J.A., *et al.*, 2015, "Control of the physical properties of anodic coatings obtained by plasma electrolytic oxidation on Ti6Al4V alloy", *Surface and Coatings Technology*, v. 283, (Out), pp. 210-222;

RAFIERRAD, A.R., BUSHROA, A.R., NASIRI-TABRIZI, B. *et al.*, 2017, "Toward improved mechanical, tribological, corrosion and in-vitro bioactivity properties of mixed oxide nanotubes on Ti–6Al–7Nb implant using multi-objective PSO", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 69, (Mai), pp. 1-18;

RENGANATHAN, G., TANNERU, N., MADURAI, S.L., 2018, "Orthopedical and biomedical applications of titanium and zirconium metals". In: Preetha, B., Sreekala, M.S., Sabu, T. (eds), *Fundamental Biomaterials: Metals*, 1 ed., chapter 10, Woodhead Publishing;

REGONINI, D., BOWEN, C.R., JAROENWORALUCK, A. *et al.*, 2013, "A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes", *Materials Science and Engineering R*, v.74, pp. 377-406.

RICCI, V.P., AFONSO, C.R.M., DOS SANTOS, R.F.M., 2022, "Anodic growth and pre-calcification on β Ti-40Nb alloy: Effects on elastic modulus, eletrochemical properties, and bioactivity", *Ceramics International*, v. 48 Pat A, n. 1 (Jun), pp. 27575-27589;

RICCI, V.P., DOS SANTOS, R.F.M., ASATO, G.H., *et al.*, 2021, "Assessment of anodization conditions and annealing temperature on the Microstructure, elastic modulus, and wettability of β -Ti40Nb alloy", *Thin Solid Films*, v. 737, (Set), pp. 138949;

RIOS, J., SANTINI, V.N., PREIRA, K.D., *et al.*, 2022, "Self-organized TiO₂ nanotubes on Ti-Nb-Fe alloys for biomedical applications: Synthesis and characterization", *Electrochemistry Communications*, v. 138, pp. 107280;

SAHA, S., KUMAR, R., PARAMANIK, K., *et al.*, 2018, "Interaction of osteoblast-Ti-O₂ nanotubes in vitro: The combinatorial effect of surface topography and other physico-chemical factors governs the cell fate", *Applied Surface Science*, v. 449, (Fev), pp. 152-165;

SAJI, V.S., CHOE, H.C., 2009, “Electrochemical corrosion behaviour of nanotubular Ti–13Nb–13Zr alloy in Ringer’s solution”, *Corrosion Science*, v. 51, n.8 (Ago), pp. 1658-1663;

SANKARAN, K. K., MISHRA, R. S. “Chapter 5 – Titanium Alloys”., 2017, In: Sankaran, K. K., Mishra, R. S. (eds.), *Metallurgy and Design of Alloys with Hierarchical Microstructures*, 1 ed., chapter 5, Elsevier;

SEO, B., PARK, H-K., PARK, C-S., *et al.*, 2023, “ Role of Ta in improving corrosion resistance of titanium alloys under highly reducing condition”, *Journal of Materials Research and Technology*, v.23, n.8 (Mar-Abr), pp. 4955-4964;

SIDDIQUI, M. A., ULLAH, I., KOLAWOLE, S. K., *et al.*, 2021, “Study the existing form of copper (p-type oxide/segregation) and its release mechanism from the passive film of Ti-7Cu alloy”, *Corrosion Science*, v. 190, (Set), pp. 109693;

SIEMERS, C., BAKER, M., BRUNKE, F., *et al.*, 2018, "Aluminum- and vanadium-free titanium alloys for application in medical engineering". In: FROES, F. H., QIAN, M. (eds), *Titanium in Medical and Dental Applications*, Chapter 4.6, Woodhead Publishing Series in Biomaterials;

SILVA, J. S. P., 2008, Estudo das características físico-químicas e biológicas pela adesão de osteoblastos em superfícies de titânio modificadas pela nitretação em plasma. Tese de D.Sc. Faculdade de Medicina/USP, São Paulo, SP, Brasil;

SIMKA, W., SADKOWSKI, A., WARCZAK, M., *et al.*, 2011, “Characterization of passive films formed on titanium during anodic oxidation” *Eletrochimica Acta*, v. 56, (Ago), pp. 8962-8968;

SOTNICZUK, A., GILBERT, J.L., LIU, Y., *et al.*, 2023, "Corrosion resistance of β -phase titanium alloys under simulated inflammatory conditions: Exploring the relevance of biocompatible alloying elements", *Corrosion Science*, v. 220, (Mai), pp. 111271;

SOUZA, S.A., MANICARDI, R.B., FERRANDINI, P.L., *et al.*, 2010, "Effect of the addition of Ta on microstructure and properties of Ti-Nb alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, v.504, n.2, pp. 330-340;

SOWA, M., PIOTROWSKA, M., WIDZIOLEK, M., *et al.*, 2015, "Bioactivity of coatings formed on Ti13Nb-13Zr alloy using plasma eletrolytic oxidation", *Materials Science & Engineering: C*, v. 49, (Abr), pp. 159-173;

SULKA, G. D., 2020, "Introduction to anodization of metals". In: SULKA, G. D. (ed), *Nanostructured Anodic Metal Oxides – Synthesis and Applications*, Elsevier;

TAVARES, A.M.G., DE SOUZA, E.A., DA SILVA, M.S.C., *et al.*, 2021, "Role of silicon in the microstructural development and properties of Ti-15Nb-xSi alloys for biomedical Applications", *Materials Research*, v. 24, n. 3, pp. 1-10;

TAVARES, A.M.G., FERNANDES, B.S., SOUZA, S.A., *et al.*, 2014, "The addition of Si to the Ti-35Nb alloy and its effect on the corrosion resistance, when applied to biomedical materials", *Journal Alloys Compounds*, v. 591, pp. 91-99;

TAVARES, A.M.G., RAMOS, W.S., DE BLAS, J.C.G., *et al.*, 2015, "Influence of Si addition on the microstructure and mechanical properties of Ti-35Nb alloy for applications in orthopedic implants", *Journal of the Mechanical Behavior of biomedical Materials*, v.51, (Nov), pp.74-87;

THAMPI, A., RAMANATHAN, S., *et al.*, 2023, "Corrosion behavior of anodized Ti-Ta binary surface alloys in various physiological fluids for implant applications", *Corrosion Science*, v. 219, (Jul), pp. 111233;

THOEMMES, A., IVANOV, I.V., KASHIMBETOVA, A.A., 2018, "Comparison of Mechanical Properties and Microstructure of Annealed and Quenched Ti-Nb Alloys", *Key Engineering Materials*, v. 769, (Out), pp. 29-34;

THOEMMES, A., BATAEV, I.A., BELOUSOVA, N.S. *et al.*, 2017, "Microstructure and Mechanical Properties of Binary Ti-Nb Alloys for Application in Medicine", *IFOST: New Materials and Technologies*, (Mar), pp. 26-29 ;

VELTEN, D., BIEHL, V., AUBERTIN, F., 2002, "Preparation of TiO₂ layers on cp-Ti and Ti6Al4V by thermal and anodic oxidation and by sol-gel coating techniques and their characterization", *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 59, n.1 (Jan), pp. 18-28;

VISHNU, D.S.M., SURE, J., LIU, Y., 2019, "Electrochemical synthesis of porous Ti-Nb alloys for biomedical applications", *Materials Science & Engineering C*, v. 96, pp-466 - 478;

VRANA, N.E., 2020, "Introduction to biomaterials for tissue/organ regeneration". In: VRANA, N.E., KNOPF-MARQUES, H., BARTHES, J. (eds), *Biomaterials for Organ and Tissue Regeneration*, chapter 1, Woodhead Publishing Series in Biomaterials;

WANG, X., GAO, Y., LI, K., *et al.*, 2013, "Effect of yttrium on the corrosion behaviour of 09CrCuSb alloy in concentrated sulphuric acid", *Corrosion Science*, v. 69, (Jan), pp. 369-375;

WANG, W., HAN, J., YANG, X., *et al.*, 2016, "Novel biocompatible magnesium alloys design with nutrient alloying elements Si, Ca and Sr: structure and properties characterization", *Materials Science Engineering: B*, v. 214, pp. 26-36;

WANG, J., XIAO, W., REN, L., *et al.*, 2021, " The roles of oxygen content on microstructural transformation, mechanical properties and corrosion resistance of Ti-Nb based biomedical alloys with different β stabilities", *Materials Characterization*, v. 176, (Jun), pp. 111-122;

WENG, W., BIESIEKIERSKI, A., Y, LI., *et al.*, 2019, "Effects of selected metallic and interstitial elements on the microstructure and mechanical properties of beta titanium alloys for orthopedic applications", *Materialia*, v. 6, (Jun), pp. 100323;

WILLIAMS, D. F., ISMAIL, I., 2018, "Biomedical and Dental Materials: Introduction". In: WILLIAMS, D. F., ISMAIL, I. (eds), *Materials Science and Material Engineering*, Elsevier Reference Collection;

XIE, F., LU, D., CAO, S. *et al.*, 2023, "Electrochemical corrosion behavior and in vitro biocompatibility of Ti-Nb-Sn alloy for dental applications", *Corrosion Science*, v.224, n. 11 (Nov), pp. 15-31;

XU, H., DU, Y., CHEN, H. *et al.*, 2005, "Isothermal section at 1000 °C of the Nb-Ti-Si system", *Journal of Alloys and Compounds*, v.394, pp. 235-239;

YAHAYA, M., SALEHUDIN, S.S., SULAIMAN, M., *et al.*, 2016, "Microstructures and Mechanical Properties Of Ti-Nb Alloy at Different Composition of Nb Produced Via Powder Metallurgy Route", *Materials Science Forum*, v. 863 (Ago), pp. 14-18.

YUN-QING, M., YANG, S-Y., WAN-JUN, J., *et al.*, 2011, "Microstructure, mechanical and shape memory properties of Ti-55Ta-xSi biomedical alloys", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v.21, pp. 287-291;

YU, W-Q., JIANG, X-Q., ZANG, F-Q., *et al.*, 2010, "The effect of anatase TiO₂ nanotube layers on MC3T3-E1 preosteoblast adhesion, proliferation, and differentiation", *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, v.94, n.4 (Set), pp. 1012-1022;

ZHANG, Y., SUN, D., CHENG, J., *et al.*, 2020, "Mechanical and biological properties of Ti-(0-25wt%) Nb alloys for biomedical implants application", *Regenerative Biomaterials*, v. 7, n. 1 (Fev), pp. 119–127;

ZHAO, J.C., JACKSON, M.R., PELUSO, L.A., 2004, "Mapping of the Nb-Ti-Si phase diagram using diffusion multiplex", *Materials Science and Engineering A*, v.372, pp. 21-27;

ZINDANI, D., KUMAR. K., DAVIM, J. P., 2019, "Metallic Biomaterials – A review". In: DAVIM, J. P. (ed), *Mechanical Behaviour of Biomaterials*, Chapter 4, Woodhead Publishing Series in Biomaterials;

ZUO, Y., LI, T., YU, P., *et al.*, 2019, "Effect of graphene oxide additive on tribocorrosion behavior of MAO coatings prepared on Ti6Al4V alloy", *Applied Surface Science*, v. 480, (Fev), pp. 26-34.