

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

DELVANE SANTOS DO NASCIMENTO

DESENVOLVIMENTO DE LIGAS Ti-10Mo-xSi SUBMETIDAS À
ANODIZAÇÃO PARA EFEITOS DE CRESCIMENTO DE
NANOTUBOS COM POSSÍVEL APLICAÇÃO EM PRÓTESES
ODONTOLÓGICAS

SÃO CRISTÓVÃO- SE - BRASIL
FEVEREIRO DE 2018

DELVANE SANTOS DO NASCIMENTO

**DESENVOLVIMENTO DE LIGAS Ti-10Mo-xSi SUBMETIDAS À
ANODIZAÇÃO PARA EFEITOS DE CRESCIMENTO DE
NANOTUBOS COM POSSÍVEL APLICAÇÃO EM PRÓTESES
ODONTOLÓGICAS**

Dissertação 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 Mestre 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 2018

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

N244d Nascimento, Delvane Santos do
Desenvolvimento de ligas Ti-10Mo-xSi submetidas à anodização para efeitos de crescimento de nanotubos com possível aplicação em próteses odontológicas / Delvane Santos do Nascimento ; orientador Sandra Andreia Stewart de Araujo Souza. - São Cristóvão, 2018. 94 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Sergipe, 2018.

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

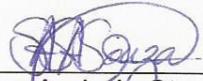
CDU 66.046.51:616.314-77

” DESENVOLVIMENTO DE LIGAS Ti-10Mo-xSi SUBMETIDAS À
ANODIZAÇÃO PARA EFEITOS DE CRESCIMENTO DE
NANOTUBOS COM POSSÍVEL APLICAÇÃO EM PRÓTESES
ODONTOLÓGICAS “.

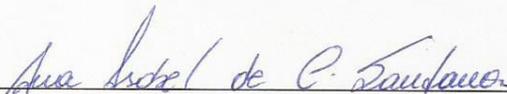
Delvane Santos do Nascimento

DISSERTAÇÃO 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 MESTRE EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:



Profa. Dra. Sandra Andréia Stewart de Araujo Souza



Profa. Dra. Ana Isabel de Carvalho Santana



Prof. Dr. Wilton Walter Batista

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL.

Fevereiro/2018

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, minha filha e minhas irmãs.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida e por todas as oportunidades que me deu e as pessoas que foram colocadas em meu caminho.

Aos meus pais, Dienaide Santos do Nascimento e Rivaldo Alves do Nascimento, pelos seus cuidados, por todo o carinho, pela educação, pelos valores que me ensinaram e pelo apoio de sempre.

A minha filha, Ana Luiza Soares Nascimento, pelo amor, paciência e compreensão em todos os momentos em que fiquei ausente por causa dos estudos.

As minhas irmãs, Deane Santos do Nascimento e principalmente Raiane Santos do Nascimento, pelo suporte durante as minhas ausências com a minha filha Ana Luiza.

A minha orientadora, Sandra Andreia Stewart de Araújo Souza, pela excelente orientação e ensinamentos que me passou durante todo o curso sempre com dedicação e paciência como uma mãe ensina a um filho.

A minha co-orientadora Michelle Cardinale Souza Silva Macedo, também sempre me orientou e se preocupou junto comigo em várias etapas dos meus estudos.

Tirei a sorte grande em encontrar orientadoras como vocês duas, sempre acompanhando o trabalho dos seus orientandos e ajudando a superar cada etapa e cada obstáculo encontrado à frente, se não fosse por vocês duas, não conseguiria chegar até esta última etapa.

Ao professor Francys K. V. Moreira, do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, pela colaboração com a obtenção das micrografias com MEV-FEG das amostras.

Aos professores Eduardo Kirinus Tentardini, Sandro Griza e Iara de Fatima Gimenez, pelas sugestões de melhorias que deram para o trabalho durante as bancas.

À todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UFS pelos conhecimentos que me foram passados.

Ao meu chefe Antonio Carlos de Oliveira e a todos os colegas da DITEL, pela compreensão das minhas diversas ausências para conseguir concluir o mestrado.

Aos colegas de Pós-Graduação, Késia Filadelfia, Emanuela, Thamyres, Givanilson, Camila e Erisfagna, pela amizade e auxílio nas diversas etapas do mestrado.

Aos alunos de iniciação científica, Gusttavo, Luzivaldson e Rodrigo, pela grande ajuda fornecida em laboratório com a troca de experiências e sugestões.

Obrigada a todos que contribuíram direta ou indiretamente para o desenvolvimento e conclusão desse trabalho.

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

DESENVOLVIMENTO DE LIGAS Ti-10Mo-xSi SUBMETIDAS À ANODIZAÇÃO PARA EFEITOS DE CRESCIMENTO DE NANOTUBOS COM POSSÍVEL APLICAÇÃO EM PRÓTESES ODONTOLÓGICAS

Delvane Santos do Nascimento

Fevereiro/2018

Orientadora: Sandra Andreia Stewart de Araujo Souza

Co-orientadora: Michelle Cardinale Souza Silva Macedo

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

As ligas de Ti- β contendo elementos não tóxicos tais como Ta, Mo, Nb e Si, têm merecido especial atenção em aplicações odontológicas, não somente por suas excelentes propriedades mecânicas, mas também devido à melhor biocompatibilidade quando comparadas a outros materiais. No entanto, quando o implante é aplicado, além de suas características intrínsecas, devem-se considerar também suas propriedades de superfície, as quais podem ser melhoradas por anodização, onde nanotubos podem ser obtidos. Neste estudo, novas ligas de Ti- β , Ti-10Mo-(0, 0,5, 1,5)Si, foram fundidas a arco, homogeneizadas a 1.000°C por 8 h e resfriadas em água, e então anodizadas a 5, 10, 20 e 40 V por 6 h com o intuito de avaliar a influência do Si sobre o comportamento mecânico e microestrutural e, em particular, sobre o comportamento eletroquímico, sendo nesse caso também analisada a influência do potencial. Os resultados mostram que a adição de Si reduziu os precipitados de ω , tornando β mais estável. Por outro lado, silicetos de Ti_3Si foram formados. A adição de Si também refinou grãos e permitiu o aumento da dureza. A mais alta resistência à corrosão in SBF foi obtida na liga contendo 0,5% de Si. A ampla faixa de potencial (5-40V) permitiu produzir nanotubos, nanoporos e camadas de óxido desorganizadas sobre as ligas. As ligas anodizadas tiveram maior resistência à corrosão do que aquelas sem modificação de superfície, cuja melhor resposta foi encontrada na liga Ti-10Mo-0,5Si anodizada.

Palavras-chave: ligas de titânio, resistência à corrosão, nanotubos, microestrutura

Abstract of dissertation presented to P²CEM/UFS as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Materials Science and Engineering (M.Sc.)

DEVELOPMENT OF Ti-10Mo-xSi ALLOYS SUBMITTED TO ANODIZATION FOR NANOTUBES GROWTH WITH PROSPECTIVE APPLICATION IN DENTAL PROSTHESES

Delvane Santos do Nascimento

February /2018

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

Department: Materials Science and Engineering

The β -type Ti alloys composed of non-toxic alloying elements (Ta, Mo, Nb and Si) have received extensive attention in dental applications not only because of its excellent mechanical properties but also due to better biocompatibility compared to other implant materials. However, the implant material is not only governed by the bulk of the material, but also by its surface properties, which can be optimized by applying of the anodization process, where nanotubes can be obtained. In this study, new β -Ti alloys, Ti-10Mo-(0, 0.5, 1.5)Si, were arc melted, homogenized at 1000 °C for 8 h and water quenched, and then anodized at 5, 10, 20 and 40 V for 6 h with the intention of evaluating the influence of Si on the microstructural and mechanical behavior and, in particular, on the electrochemical behavior, that in this case it was also analyzed the influence of the potential. The results show that the addition of Si led to reduction in ω precipitates, thus making β more stable, on the other hand, Ti₃Si silicides were formed. Si addition also favored alloys grain refinement and helped to increase their hardness. The highest corrosion resistance in SBF was obtained in the alloy containing 0.5% of Si. The wide range of potentials (5–40V) allowed to prepare disordered, nanoporous and nanotubular oxide layers on the alloys. The anodized alloys had higher corrosion resistance than the alloys without surface modification, whose best response was found in the anodized Ti-10Mo-0,5Si alloy.

Keywords: titanium alloys, corrosion resistance, nanotubes, microstructure

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.1. OBJETIVO GERAL.....	4
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
3. REVISÃO DE LITERATURA	5
3.1. BIOMATERIAIS.....	5
3.2. TITÂNIO E SUAS LIGAS.....	7
3.3. FASES METAESTÁVEIS.....	10
3.4. ADIÇÕES DE MOLIBDÊNIO E SILÍCIO AO TITÂNIO.....	12
3.5. ANODIZAÇÃO E FORMAÇÃO DE NANOTUBOS.....	16
3.6. RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM LIGAS DE TITÂNIO.....	24
4. MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1. OBTENÇÃO E TRATAMENTO TÉRMICO DE LIGAS Ti-10Mo-xSi.....	28
4.1.1. Produção das Ligas.....	29
4.1.2. Tratamento Térmico.....	30
4.2. ANODIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DAS LIGAS.....	30
4.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	32
4.3.1 - Microscopia Óptica (MO).....	32
4.3.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	33
4.3.3 - Difração de Raios-X (DRX).....	33
4.4. AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO.....	33
4.5. AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO.....	34
4.5.1 Preparação dos corpos de prova.....	34
4.5.2 Ensaio Eletroquímico.....	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS LIGAS.....	36

5.2. COMPORTAMENTO MECÂNICO.....	42
5.3. CARACTERIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIES DE LIGAS ANODIZADAS.....	44
5.3.1 Influência da Tensão de Anodização.....	44
5.3.2 Influência Microestrutural das Ligas.....	49
5.4. RESISTÊNCIA À CORROSÃO.....	54
5.4.1 Curvas de Polarização Anódica das Ligas Antes da Anodização.....	54
5.4.2 Curvas de Polarização Anódica das Ligas Após Anodização.....	58
5.4.3 Efeito da Tensão de Anodização na Resistência a Corrosão.....	62
6. CONCLUSÕES.....	66
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	68
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. a) Fase α , célula unitária hexágona compacta (HC). B) Fase β , célula unitária cúbica de corpo centrado (CCC) (MELLO, 2014).....	8
Figura 3.2. Efeito de elementos de liga nos diagramas de fase das ligas de titânio (LUTJERING e WILLIAMS, 2007).....	9
Figura 3.3. Diagrama de fases de um sistema β -isomorfo com as possíveis transformações de fases durante a decomposição da fase β (NAG, 2008)	11
Figura 3.4. Diagrama de Fases do sistema Ti-Mo (LUTJERING e WILLIAMS, 2007).....	13
Figura 3.5. Variação da dureza Vickers (a), resistência à tração e alongamento (b) de ligas Ti-Mo-Si como função do conteúdo de Si (OH <i>et al.</i> , 2015).....	14
Figura 3.6. Diagrama de fases do sistema binário Ti-Si(ASM International, 1996).....	15
Figura 3.7. Diagrama de fases do sistema binário Ti-O (MURRAY e WRIEDT, 1994).....	16
Figura 3.8. Processo de anodização eletroquímica (LUZ, 2013).....	17
Figura 3.9. Formação de nanotubos de TiO ₂ : (a) início da formação da camada de óxido; (b) formação dos pites na camada de óxido; (c) crescimento de pites nos poros; (d) oxidação e dissolução da parte metálica dos poros; (e) formação dos nanotubos (VERISSIMO, 2013).....	18
Figura 3.10. Gradiente de pH observado no interior do nanotubo durante o processo de anodização em eletrólito neutro. (Adaptado de Renz, 2015).....	20

Figura 3.11. (a) Variação do teor de água em solução água/Glicerol / 0,27 mol/L de NH ₄ F obtidos na tensão de 20V durante 3h; (b) variação da densidade de corrente em função do potencial durante 3h de anodização (MACAK <i>et al.</i> , 2008).....	21
Figura 3.12. Micrografias laterais e de topo de nanotubos de titânio obtidos em (a) eletrólito aquoso ácido contendo íons de flúor (1ª geração); (b) eletrólito aquoso neutro com soluções tamponadas (2ª geração) e (c) eletrólito orgânico com pouca água (3ª geração) (RENZ, 2015).....	22
Figura 3.13. Exemplos de parâmetros do processo que influenciam na forma e morfologia dos nanotubos formados (RENZ, 2015).....	23
Figura 3.14. Curvas de polarização potenciodinâmica de Ti-CP e das ligas Ti-xMo (x= 3; 7, 10 e 15 % em peso) em solução SBF a 37 °C (SUNG <i>et al.</i> , 2015).....	26
Figura 4.1. Equipamento para produção das ligas: (a) forno a arco, (b) câmara e (c) cadinho de cobre refrigerado com água.....	29
Figura 4.2. Aparato experimental utilizado no processo de anodização das ligas.....	31
Figura 4.3. Fotografias das amostras tratadas termicamente a 1.000°C e resfriadas em água de composição Ti-10Mo-xSi com x = 0 (a), x = 0,5 (b) e x = 1,5 (c). Estas amostras são apresentadas com embutimento em resina poliéster e encontram-se preparadas para análise metalográfica.....	32
Figura 4.4. Aparato experimental utilizado na obtenção das curvas de polarização anódica	35
Figura 5.1. Micrografias de ligas Ti-10Mo-xSi tratadas termicamente a 1.000°C e resfriadas em água com x = 0 (a), x = 0,5 (b) e x = 1,5 (c). Ataque químico: solução Kroll. Aumento: 100x.....	36
Figura 5.2. Difractogramas de raios-X de ligas Ti-10Mo-xSi tratadas termicamente a 1.000oC e resfriadas em água com x = 0 (a), x = 0,5 (b) e x = 1,5 (c).....	37
Figura 5.3. (a) Isoterma a 1425°C do sistema Ti-Mo-Si proposta por YANG <i>et al.</i> (2003); (b) ampliação de parte da isoterma mostrando o campo de existência da fase β e	

as composições das ligas estudadas com adições de Si. As composições são expressas em % atômica.....	39
Figura 5.4. Imagens de elétrons secundários e mapas de distribuição de elementos (Mo e Si) de ligas Ti-10Mo-xSi, sem ataque químico, submetidas a tratamento térmico a 1.000 oC e resfriadas em água com x = 0,5 (a,b,c) e x = 1,5 (d,e,f).....	41
Figura 5.5. Dureza Vickers de ligas Ti-10Mo-xSi com x = 0, 0,5 e 1,5 (% em peso).....	43
Figura 5.6. Imagens (MEV) de amostras de composição Ti-10Mo anodizadas a 5V (a), 10V (b), 20V (c) e 40V (d) por 6h.....	46
Figura 5.7. Imagens (MEV) de amostras de composição Ti-10Mo-0,5Si anodizadas a 5V (a), 10V (b), 20V (c) e 40V (d) por 6h.....	47
Figura 5.8. Imagens (MEV) de amostras de composição Ti-10Mo-1,5Si anodizadas a 5V (a), 10V (b), 20V (c) e 40V (d) por 6h.....	48
Figura 5.9. Imagens (MEV) de amostras anodizadas a 5V por 6h de composições Ti-10Mo (a), Ti-10Mo-0,5Si (b) e Ti-10Mo-1,5Si (c).....	50
Figura 5.10. Imagens (MEV) de amostras anodizadas a 10V por 6h de composições Ti-10Mo (a), Ti-10Mo-0,5Si (b) e Ti-10Mo-1,5Si (c-d).....	51
Figura 5.11. Imagens (MEV) de amostras anodizadas a 20V por 6h de composições Ti-10Mo (a), Ti-10Mo-0,5Si (b) e Ti-10Mo-1,5Si (c).....	52
Figura 5.12. Imagens (MEV) de amostras anodizadas a 40V por 6h de composições Ti-10Mo (a), Ti-10Mo-0,5Si (b) e Ti-10Mo-1,5Si (c).....	53
Figura 5.13. Curvas de polarização anódica das ligas Ti-10Mo-xSi(x=0; 0,5 e 1,5), sem anodizar, em meio SBF.....	55
Figura 5.14. Imagens (MEV) de amostras sem anodizar após a polarização anódica de composições Ti-10Mo (a), Ti-10Mo-0,5Si (b) e Ti-10Mo-1,5Si.....	57

Figura 5.15. Curvas de polarização anódica das ligas Ti-10Mo-xSi(x=0; 0,5 e 1,5), anodizadas a 5V, em meio SBF.....	58
Figura 5.16. Curvas de polarização anódica das ligas Ti-10Mo-xSi(x=0; 0,5 e 1,5), anodizadas a 10V, em meio SBF.....	58
Figura 5.17. Curvas de polarização anódica das ligas Ti-10Mo-xSi(x=0; 0,5 e 1,5), anodizadas a 20V, em meio SBF.....	59
Figura 5.18. Curvas de polarização anódica das ligas Ti-10Mo-xSi(x=0; 0,5 e 1,5), anodizadas a 40V, em meio SBF.....	59
Figura 5.19. Imagens de microscopia de transmissão dos nanotubos formados na liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr (SAJI <i>et al.</i> , 2009).....	61
Figura 5.20. Curvas de polarização anódica das ligas Ti-10Mo sem anodizar e anodizadas a 5V, 10V, 20V e 40V em meio SBF.....	63
Figura 5.21. Curvas de polarização anódica das ligas Ti-10Mo-0,5Si sem anodizar e anodizadas a 5V, 10V, 20V e 40V em meio SBF.....	64
Figura 5.22. Curvas de polarização anódica das ligas Ti-10Mo-1,5Si sem anodizar e anodizadas a 5V, 10V, 20V e 40V em meio SBF.....	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Classificação de materiais para implantes cirúrgicos (SYKARAS <i>et al.</i> , 2000).....	6
Tabela 3.2. Concentração mínima de alguns elementos de liga para a completa estabilização da fase β à temperatura ambiente (LUTJERING e WILLIAMS, 2007)....	12
Tabela 3.3. Potencial de corrosão e densidade de corrosão das ligas Ti-10Mo-20Nb, Ti-12Mo-13Nb e Ti-6Al-4V em solução de Ringer (ALMEIDA <i>et al.</i> , 2014).....	25
Tabela 4.1. Dados sobre os elementos utilizados na preparação das ligas.....	28
Tabela 4.2. Composições nominais (% em peso) das ligas produzidas.....	28
Tabela 4.3. Tensões e tempo de anodização aplicados em cada amostra.....	31
Tabela 4.4. Reagentes utilizados na preparação da solução SBF (YANG e CHRISTOPHER, 2016).....	35
Tabela 5.1. Composições por EDS de amostras Ti-10Mo-xSi tratadas termicamente a 1.000°C e resfriadas em água. Os pontos 1 e 2 das ligas com 0,5% e 1,5% de Si são indicados nas Figuras 5.4a e 5.4d, respectivamente.....	42
Tabela 5.2. Parâmetros eletroquímicos das ligas Ti-10Mo-0,5Si e Ti-10Mo-1,5Si.....	55

INTRODUÇÃO

Uma das preocupações mais antigas na odontologia é a perda da estrutura dentária, que conduz a problemas estéticos e funcionais, os quais comprometem a saúde e a qualidade de vida dos pacientes (SILVA *et al.*, 2015). No Brasil, segundo dados da Pesquisa Nacional de Saúde (PNS, 2015), 11% da população em idade igual ou superior a 18 anos apresenta perda dentária total; para a população idosa, esse valor é de 41,5%.

Assim, considerando tal cenário, é altamente recomendável pesquisas ligadas à utilização de biomateriais metálicos em aplicações odontológicas. Nesse sentido, para a fabricação de implantes dentários, o grupo mais utilizado é do titânio e suas ligas pelo seu melhor desempenho em relação às propriedades mecânicas, resistência à corrosão e estabilidade química quando expostos a fluidos corporais quando comparados aos aços inoxidáveis e às ligas à base de Ni-Cr, Co-Cr e Ni-Ti (ROACH, 2007; LEYENS e PETERS, 2004; ESCADA, 2012; ANDRADE, 2013).

Ainda no ambiente bucal, estes materiais podem estar sujeitos a reações químicas diferenciadas devido ao meio salino agressivo cujo ambiente varia constantemente de composição, pH e temperatura devido à ingestão de alimentos, resultando em vários efeitos adversos (CASTRO *et al.*, 2014; ZHAN *et al.*, 2012). A corrosão, nesse caso, é motivada pelo ambiente ácido na cavidade bucal, e pela presença de íons de flúor, agentes profiláticos e soluções antissépticas bucais (CASTRO *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2015). Portanto, os biomateriais metálicos devem possuir alta resistência à corrosão para aplicações odontológicas. Levando em conta que as ligas de titânio são as mais promissoras, suas propriedades corrosivas podem ser otimizadas pela modificação de suas superfícies (HANG *et al.*, 2016; GROTBORG *et al.*, 2016; BRAMMER *et al.*, 2012; SHIRDAR *et al.*, 2016).

Sabe-se que o titânio e suas ligas formam naturalmente uma camada passivadora de TiO₂ que adere à superfície e protege contra a corrosão. No entanto essa camada de

óxido é muito fina e desorganizada, desta forma foram desenvolvidas maneiras de melhorar essa barreira protetora, através do processo de anodização que produz uma camada de passivação de maior espessura e com morfologia nanoestruturada (LUZ, 2013; ESCADA, 2012).

Essa morfologia é de grande interesse em aplicações odontológicas já que dados na literatura mostram que os nanotubos de TiO₂ facilitam a adesão das células, o que é fundamental para osteointegração (migração das células do osso para a superfície do implante de forma a garantir uma união estrutural e funcional estável), além de evitar a proliferação de bactérias, diminuindo as ocorrências de inflamações orais (MACAK *et al.*, 2007).

Vale salientar que uma seleção apropriada de elementos de liga para o titânio é importante para o controle da nanotopografia. Nesse caso, elementos de liga que favorecem a retenção da fase beta são desejáveis, uma vez que esta fase favorece a nucleação e crescimento de nanotubos com estrutura regular e de maneira uniforme (CHOE, *et al.*, 2010). Na literatura são encontrados estudos de diversas ligas de titânio do tipo β com adições de elementos β -estabilizadores biocompatíveis para utilização odontológica, tais como: Nb, Ta, Si e Mo (TAVARES, 2014; ALMEIDA *et al.*, 2014; CASTRO *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2012; ZHAN *et al.*, 2012).

Dentre os elementos de liga citados, destaca-se o molibdênio por ser considerado o mais importante elemento β -*isomorfo* (LUTJERING e WILLIAMS, 2007). Segundo HO *et al.* (1999), para estabilização da fase β à temperatura ambiente, são necessários 10% em peso de Mo sob resfriamento rápido. Essa liga é também recomendável para uso odontológico pelo seu bom desempenho mecânico (CHEN *et al.*, 2006).

O silício é um elemento de liga também promissor, uma vez que sua adição possibilita a redução do ponto de fusão e da reatividade química do titânio, favorecendo a fundição que, no caso de ligas odontológicas, se constitui como principal rota de processamento devido ao baixo custo de fabricação (LAUTENSCHLAGER e MONAGHAN, 1993; OKABE e HERO, 1995). Além disso, o silício possibilita o aumento da resistência mecânica ao proporcionar o refinamento dos grãos de β (BERMINGHAM *et al.*, 2008).

Outra vantagem do uso do silício é a tendência à formação de compostos intermetálicos que, normalmente, elevam o módulo de elasticidade das ligas (KIKUCHI, *et al.*, 2006). Quando se trata de materiais para próteses dentárias um módulo de elasticidade relativamente alto, na faixa de 90 a 120 GPa, é também importante para minimizar a deformação elástica, principalmente para aplicação em próteses externas (BLATT, *et al.*, 2007; WATAHA, 2002).

Por esses motivos, este estudo visa preparar e caracterizar ligas Ti-10Mo-xSi do tipo β com diferentes concentrações de Si, e submetê-las ao processo de anodização visando obter nanotubos com a finalidade de aumentar sua resistência à corrosão.

OBJETIVOS**2.1. OBJETIVO GERAL:**

Produzir e caracterizar ligas Ti-10Mo-xSi ($x = 0; 0,5; 1,5$) e submetê-las ao processo de anodização para obtenção de nanotubos a fim de avaliar sua resposta à corrosão em meio de SBF.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Avaliar a influência do teor de silício sobre a microestrutura e comportamento mecânico da liga Ti-10Mo.
- Avaliar a influência da tensão de anodização sobre o crescimento e morfologia dos nanotubos.
- Avaliar a influência das microestruturas das ligas sobre a formação das camadas nanoestruturadas.
- Avaliar a resistência à corrosão das ligas com e sem modificação das superfícies em meio de SBF.

3.1. BIOMATERIAIS

A melhoria das condições de higiene, o crescimento da produção de alimentos e os avanços da medicina ao longo dos séculos incidiram em um aumento considerável na longevidade da população. Contudo, o desgaste do organismo causado pelo envelhecimento natural e a ocorrência de diversos traumas acidentais são situações inevitáveis, o que nos leva, muitas vezes, a utilizar órgãos artificiais ou próteses fabricadas a partir de biomateriais com características e propriedades semelhantes ao que foi substituído ou restaurado no corpo humano. Para essa finalidade, surge a necessidade de serem criadas novas gerações de biomateriais com desempenho biológico e mecânico aprimorado (MISHNAEVSKY et al., 2014).

Durante décadas, os biomateriais metálicos têm sido bastante utilizados para implantes e próteses pela boa conformabilidade, relativa resistência à corrosão e à fratura. Porém, uma desvantagem é a sua tendência ao desgaste em condições fisiológicas. Além disso, deve-se levar em conta que um grande número de metais e ligas são inadequados para a implantação por serem reativos no corpo e/ou podendo reagir com o fluido corpóreo, tornando-se tóxicos (MISHNAEVSKY et al., 2014). Portanto, todos os materiais metálicos possivelmente utilizados na área biomédica devem ser criteriosamente selecionados a partir das suas propriedades e sem causar rejeição por parte do hospedeiro.

Os biomateriais metálicos, incluindo as cerâmicas e os polímeros, podem ser classificados, quanto a seu tipo de resposta biológica em relação aos tecidos, como biotolerantes, bioinertes e bioativos (LUZ, 2013; SYKARAS *et al.*, 2000). A Tabela 3.1 mostra alguns exemplos desses materiais a partir dessa classificação.

Tabela 3.1. Classificação de materiais para implantes cirúrgicos (SYKARAS *et al.*, 2000).

RESPOSTA BIOLÓGICA	BIOMATERIAL		
	METAL	CERÂMICO	POLÍMERO
Biotolerante	Ouro		Polietileno
	Ligas Co-Cr		Poliamida
	Aço Inoxidável		Polimetilmetacrilato
	Zircônio		Politetrafluoretileno
	Nióbio		Poliuretano
	Tântalo		
Bioinerte	Titânio	Óxido de Alumínio	
	Ligas de Titânio	Óxido de Zircônio	
		Carbono	
		Nitreto de Silício	
Bioativo		Hidroxiapatita	
		Tricalcio Fosfato	
		Tetracalcio Fosfato	
		Pirofosfato de Cálcio	
		Fluorapatita	
		Brushita	
		Carbono Vítreo	
		Carbono-Silício	
	Biovidro		

Os biotolerantes, ao serem utilizados no corpo humano, são envolvidos por uma camada de tecido fibroso, ou seja, há encapsulamento do implante o que provoca a falha do mesmo e conseqüentemente sua remoção. Os materiais bioinertes são menos suscetíveis a causar uma reação biológica adversa e necessitam de um tratamento superficial para tornarem-se bioativos e promover a osseointegração (união estável e funcional entre o osso e o material). Já os materiais bioativos permitem o surgimento de tecido ósseo sobre sua superfície, havendo troca de íons e formação de ligações químicas entre o osso e o implante (SYKARAS *et al.*, 2000).

De modo geral, os biomateriais selecionados precisam atender a determinadas características em relação ao tecido vivo hospedeiro, tais como: serem biocompatíveis, isto é, não devem exercer reações adversas ao organismo do paciente e proporcionar uma longa vida útil; devem ter a capacidade de interagir com o tecido vivo favorecendo

a bioadesão; funcionarem de forma satisfatória para uma aplicação específica, o que se traduz como biofuncionalidade; e serem resistentes à corrosão no ambiente biológico para o qual foi projetado (SINHORETI, 2013).

Diante do exposto, pode-se verificar que embora o titânio e suas ligas sejam materiais bioinertes, como mostra a Tabela 3.1, há neles a possibilidade de melhoria da biocompatibilidade, bioadesão e resistência à corrosão através da modificação de suas superfícies (HANG *et al.*, 2016; GROTBORG *et al.*, 2016; BRAMMER *et al.*, 2012; SHIRDAR *et al.*, 2016). Essas melhorias poderiam então ser somadas às suas características e propriedades intrínsecas que já os posicionam a frente das ligas à base de Ni-Cr, Co-Cr e Ni-Ti para utilização odontológica (ROACH, 2007; SILVA *et al.*, 2015).

3.2. TITÂNIO E SUAS LIGAS

O titânio é o quarto metal mais abundante na crosta terrestre, possuindo baixa densidade ($4,51 \text{ g/cm}^3$) e alta resistência específica. A ilmenita (FeTiO_2) é sua principal fonte, atingindo cerca de 88 % da produção mundial, enquanto que o restante vem do rutilo (TiO_2) (DNPM, 2014). Devido à sua configuração eletrônica ser incompleta, na sua camada de valência, ele permite soluções sólidas substitucionais com diversos elementos que apresentem até 20% do tamanho do seu raio atômico (0,145nm) (LOPES, 2009; MELLO, 2014; ARAÚJO, 2013).

O Ti puro apresenta uma estrutura hexagonal compacta (HC) denominada de fase α , conforme mostra a Figura 3.1a. Em torno de 882°C , que corresponde à temperatura de transformação alotrópica conhecida como β -*transus*, outra fase passa a existir, denominada de fase β e com uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) (Figura 3.1b), a qual se mantém estável até o ponto de fusão do metal (LUTJERING e WILLIAMS, 2007; CORREA, 2015; ARAÚJO, 2013).

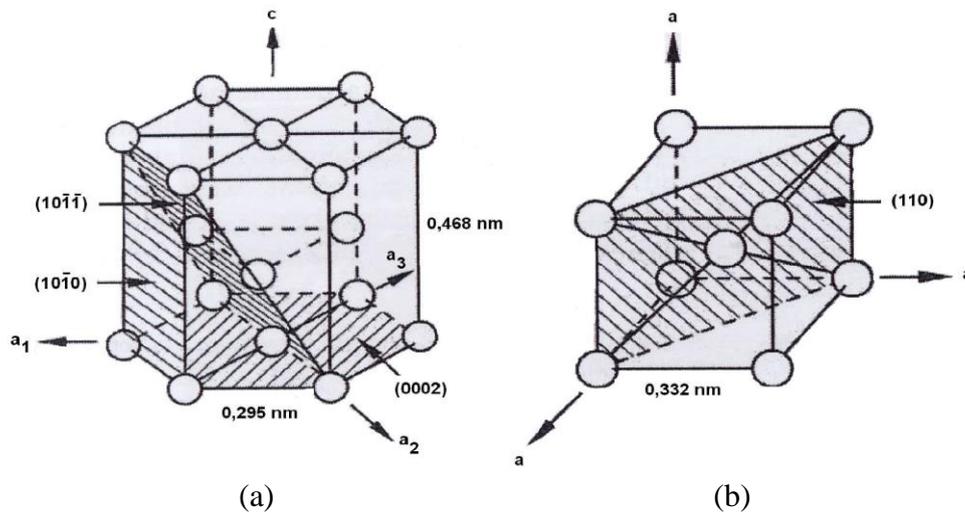


Figura 3.1. a) Fase α , célula unitária hexágona compacta (HC); b) Fase β , célula unitária cúbica de corpo centrado (CCC) (MELLO, 2014).

Alguns dos elementos adicionados ao Ti aumentam a temperatura β -*transus*, e são denominados de α -*estabilizadores* (Al, O, N e C), outros elementos tendem a diminuir essa temperatura de transformação, e são denominados de β -*estabilizadores*. Este último grupo pode ainda ser subdividido em β -*isomorfos* (Mo, V, Nb e Ta) e β -*eutetóides* (Fe, Mn, Cr, Ni, Cu, Si, H). Outros elementos adicionados não alteram significativamente a temperatura β -*transus* e, nesse caso, são classificados como neutros (Zr, Sn) (CORREA, 2015; LOPES, 2009). A influência dos elementos de liga sobre a β -*transus* pode ser visualizada na Figura 3.2 que apresenta os diagramas de fases esquemáticos.

As propriedades das ligas de titânio são fortemente dependentes de suas microestruturas, que podem ser alteradas pelas adições de elementos de liga e processamentos termomecânicos. A partir das frações de volume das fases presentes, surgem novas classificações, dentre as quais se destaca a divisão das ligas em quatro grupos principais: as do tipo α , tipo quase- α , tipo $\alpha + \beta$ e tipo β , (CORREA, 2015; LUTJERING e WILLIAMS, 2007).

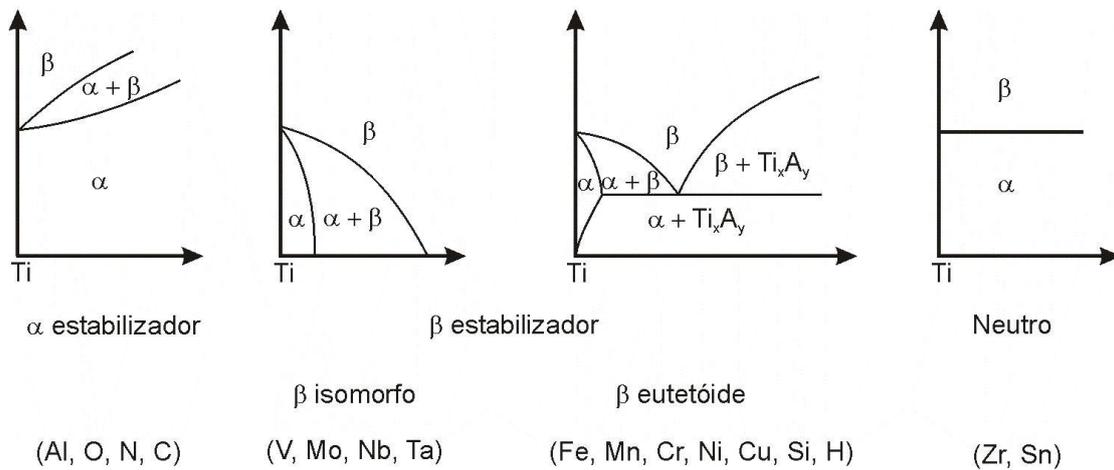


Figura 3.2. Efeito dos elementos de liga nos diagramas de fases de ligas de titânio (LUTJERING e WILLIAMS, 2007).

As ligas α incluem o titânio comercialmente puro (Ti-CP) e as ligas contendo elementos α -estabilizadores que possuem pequenas quantidades em volume de fase β (entre 2-5%). Essas ligas não possuem transição dúctil-frágil, sendo indicadas em aplicações criogênicas. Possuem alta resistência à fluência e à corrosão, alto módulo de elasticidade e baixa tenacidade (MELLO, 2014; PANAINO *et al.*, 2010), porém, apresentam limitações em aplicações biomédicas pela sua baixa resistência mecânica à temperatura ambiente (BANERJEE e WILLIAMS, 2013).

As ligas quase- α tem uma pequena fração de volume de fase β (entre 5-10%). Sua resistência à fluência é semelhante à das ligas α , enquanto que a resistência mecânica apresenta valores mais próximos aos das ligas $\alpha + \beta$. Essas características permitem que sejam utilizadas em temperaturas relativamente altas, entre 500 e 600°C (LOPES, 2009). Assim como as ligas α , estas ligas também não sofrem modificações em suas propriedades a partir de tratamentos térmicos (LOPES, 2009).

As ligas $\alpha + \beta$ apresentam em sua composição uma maior fração de volume de fase β do que as anteriores (entre 10 a 50%). Esse tipo de liga apresenta uma ótima resistência mecânica e resistência à corrosão, boa ductilidade e tenacidade à fratura (MELLO, 2014). Um exemplo dessa liga é a Ti-6Al-4V, utilizada na indústria aeroespacial e em implantes ortopédicos, porém, para aplicação biomédica, muitos

estudos apontam que seus elementos de liga possuem alta toxicidade (ALMEIDA *et al.*, 2014; PANAINO *et al.*, 2010; SANTOS, 2014b; CARNEIRO, 2014).

As ligas β são constituídas de grandes quantidades de elementos β -estabilizadores suficientes para reter uma fração de volume da fase β superior a 50%. Estas ligas possuem maior resistência à corrosão, boa conformabilidade e baixo módulo de elasticidade (ARAÚJO, 2013). As ligas do tipo β podem ainda ser classificadas como β -estáveis ou β -metaestáveis, dependendo da quantidade desses elementos de liga e de posterior tratamento térmico. As ligas são consideradas β -metaestáveis se a fase β não for totalmente estável se decompondo em $\alpha + \beta$ sob envelhecimento. No caso das ligas β -estáveis, a quantidade de elementos β -estabilizadores são tão altas que os tratamentos térmicos não são capazes de produzir modificações em suas microestruturas (PATHAK *et al.*, 2014). Os tipos de ligas mais importantes para o desenvolvimento de novas ligas de titânio para fins biomédicos são as do tipo β -metaestáveis por causa da variação das diversas propriedades obtidas a partir das mudanças na sua microestrutura (ALMEIDA *et al.*, 2014).

3.3. FASES METAESTÁVEIS

Em condições de equilíbrio, o titânio apresenta duas fases estáveis, α e β , mas fora de equilíbrio, durante a decomposição de β , podem surgir estruturas de transição, isto é, fases metaestáveis podem ser formadas dependendo da concentração de elementos de liga, dos tratamentos térmicos e/ou condição de resfriamento aplicada. Nesse sentido, podem ser observadas as fases α' , α'' , ω e β' , lembrando que a fase β , quando retida, é também de natureza metaestável. Na Figura 3.3 podem ser visualizadas as fases metaestáveis em um diagrama β -isomorfo. São delimitadas também nesta Figura as regiões onde as ligas são consideradas pobres e ricas em soluto (NAG, 2008). As fases estáveis estão indicadas por linhas contínuas e as metaestáveis por linhas tracejadas (TAVARES, 2014; LOPES, 2009).

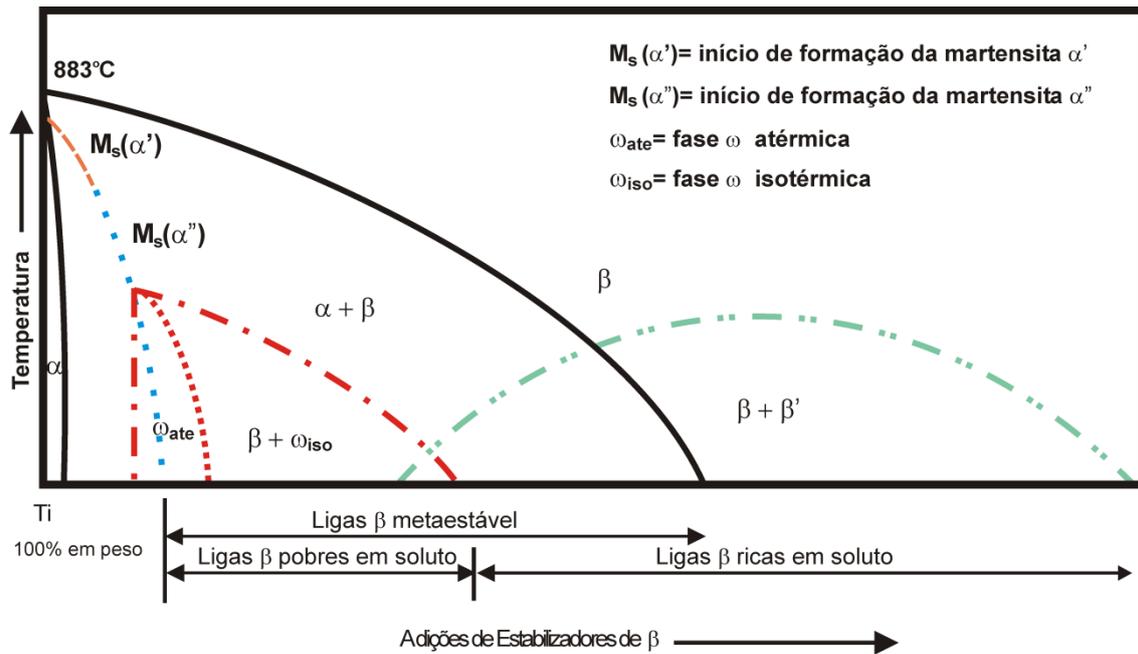


Figura 3.3. Diagrama de fases de um sistema β -isomorfo com as possíveis transformações de fases durante a decomposição da fase β (NAG, 2008).

As fases α' e α'' são fases martensíticas, possuindo a primeira uma estrutura hexagonal compacta distorcida e, a segunda, uma estrutura do tipo ortorrômbica. Essas fases são produzidas a partir do cisalhamento dos planos atômicos de β quando as ligas são submetidas a resfriamentos rápidos e ultrapassam uma determinada temperatura denominada de M_s (temperatura de início de formação da martensita). Nessa transformação, não há tempo suficiente para ocorrer a nucleação de α e, sem uma quantidade suficiente de elementos β -estabilizadores, a fase β metaestável não consegue se tornar termodinamicamente mais estável do que a martensita (JEPSON *et al.*, 1970). A utilização de baixos teores de elementos β -estabilizadores resultará na fase α' e, altos teores, na fase α'' (MELLO, 2014).

Com a adição de determinadas quantidades de elementos β -estabilizadores, a fase β é totalmente retida à temperatura ambiente, uma vez que estes elementos de liga proporcionam a diminuição da temperatura de transformação alotrópica e da M_s (MELLO, 2014; PANAINO *et al.*, 2010). A Tabela 3.2 mostra a concentração mínima de alguns metais para estabilizar completamente a fase β em sistemas binários à base de Ti.

Tabela 3.2. Concentração mínima de alguns elementos de liga para a completa estabilização da fase β à temperatura ambiente (LUTJERING e WILLIAMS, 2007).

	V	Nb	Ta	Cr	Mo	W	Mn	Fe	Co	Ni
% em peso	15	36	50	8	10	25	6	4	6	8
% em átomos	14,2	22,5	20,9	7,4	5,2	8	5,3	3,4	4,9	6,6

A fase ω pode ser formada a partir da fase β por resfriamento rápido, denominada, dessa forma, de fase ω atérmica (ω_{ate}); por um tratamento térmico de envelhecimento ou resfriamento lento (fase ω isotérmica - ω_{iso}); ou ainda por deformação mecânica, onde a fase β é transformada em uma variante da fase ω na maclação (ISHIYAMA *et al.*, 1991). Esta fase proporciona o aumento do módulo de elasticidade, e fragilização da liga quando existe uma alta densidade de precipitados (BANERJEE e WILLIAMS, 2013; CORREA, 2015).

No resfriamento rápido, quando a liga possui alta concentração de elementos β -estabilizadores, ω se torna instável e não precipita, nessa condição, a fase β separa-se em duas estruturas CCC: uma fase rica em soluto (β) e outra fase pobre em soluto (β'). Esta separação pode ser observada nas ligas de Ti-Cr, Ti-V, Ti-Mo e Ti-Nb (LOPES, 2009).

3.4. ADIÇÕES DE MOLIBDÊNIO E SILÍCIO AO TITÂNIO

O molibdênio é considerado um dos três elementos β -estabilizadores mais importantes, além do nióbio e o vanádio, apresentando uma extensa faixa de composições onde as fases α e β podem estar presentes à temperatura ambiente, como mostra o digrama de fases observado na Figura 3.4 (LUTJERING e WILLIAMS, 2007). Esse elemento de liga, quando adicionado ao Ti, promove o aumento da dureza e da tenacidade em altas temperaturas (OLIVEIRA, 2012). Para adições de Mo de até 20% em peso, as ligas apresentam baixo módulo de elasticidade, boas propriedades mecânicas, elevada resistência à corrosão e excelente resistência à flexão (CORREA, 2015; MESQUITA *et al.*, 2013).

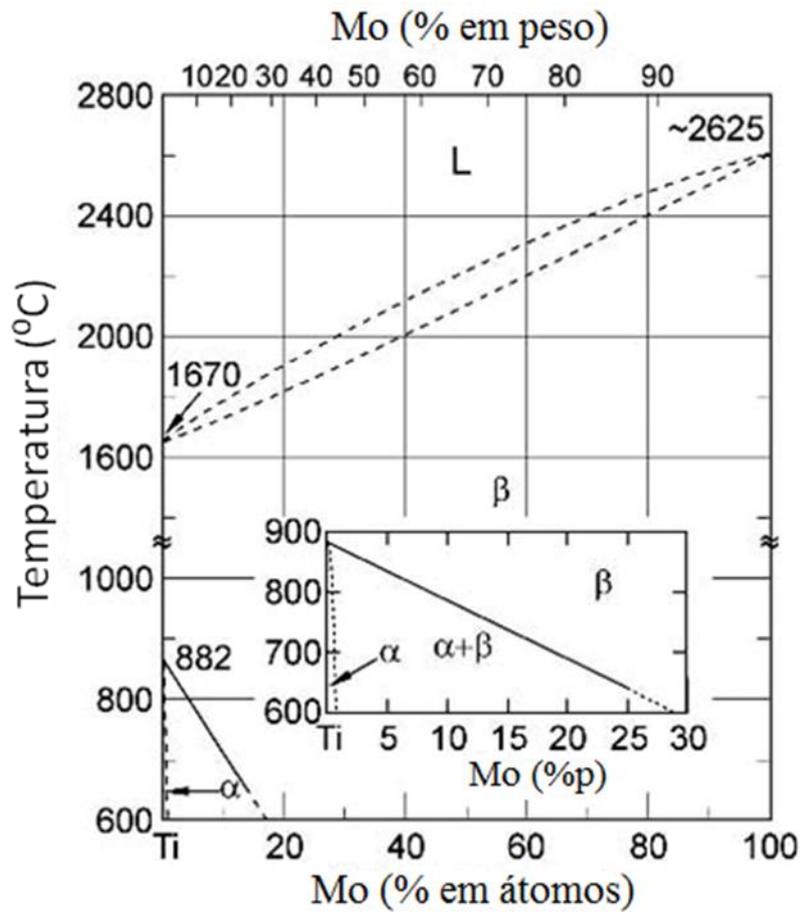


Figura 3.4. Diagrama de fases do sistema Ti-Mo (LUTJERING e WILLIAMS, 2007).

Trabalhos envolvendo ligas de titânio com diferentes teores de molibdênio são cada vez mais frequentes na literatura, principalmente aqueles direcionados para aplicações biomédicas (SEVERINO *et al.*, 2012). Segundo LIN *et al.* (2007), em testes de osteointegração feitos nas ligas Ti-7,5Mo, identificou-se a formação de tecido ósseo ao redor do implante duas vezes maior do que com as ligas Ti-6Al-4V, a partir da análise histológica de implantes cilíndricos implantados em fêmur de coelhos, o que permite defini-las como biomateriais bioativos.

Nesse aspecto, o silício é também considerado um elemento bastante promissor devido à possibilidade de formação de uma ligação química entre sua superfície e o próprio tecido vivo (LINDROOS *et al.*, 2010; SANTOS, 2014a). Seu módulo de elasticidade é alto, em torno de 150 GPa e sua densidade é de 2,33 g/cm³. Segundo TAVARES (2014), ao adicionar silício em ligas de Ti, o material passa a apresentar densidade mais baixa e uma melhor biocompatibilidade.

A introdução de silício em ligas Ti-Mo favorece a estabilização da fase β , inibe a formação da fase ω e auxilia no aumento da resistência mecânica devido ao efeito de endurecimento por solução sólida e refino de grão (ZHANG *et al.*, 2013). Esse aumento da resistência mecânica, normalmente conduz ao aumento da dureza, como verificado no estudo de ligas Ti-10Mo com adições de Si de 0 a 2,0% no estado bruto de fusão realizados por OH *et al.* (2015). Nessa condição, as ligas exibiram valores de dureza cada vez mais elevados com o aumento do teor de Si, como mostra a Figura 3.5a. Considerando a resistência à tração, a mesma tendência foi observada até 1,0% de Si (Figura 3.5b). Acima dessa concentração obteve-se uma queda acentuada devido à alta densidade de precipitados de Ti_5Si_3 .

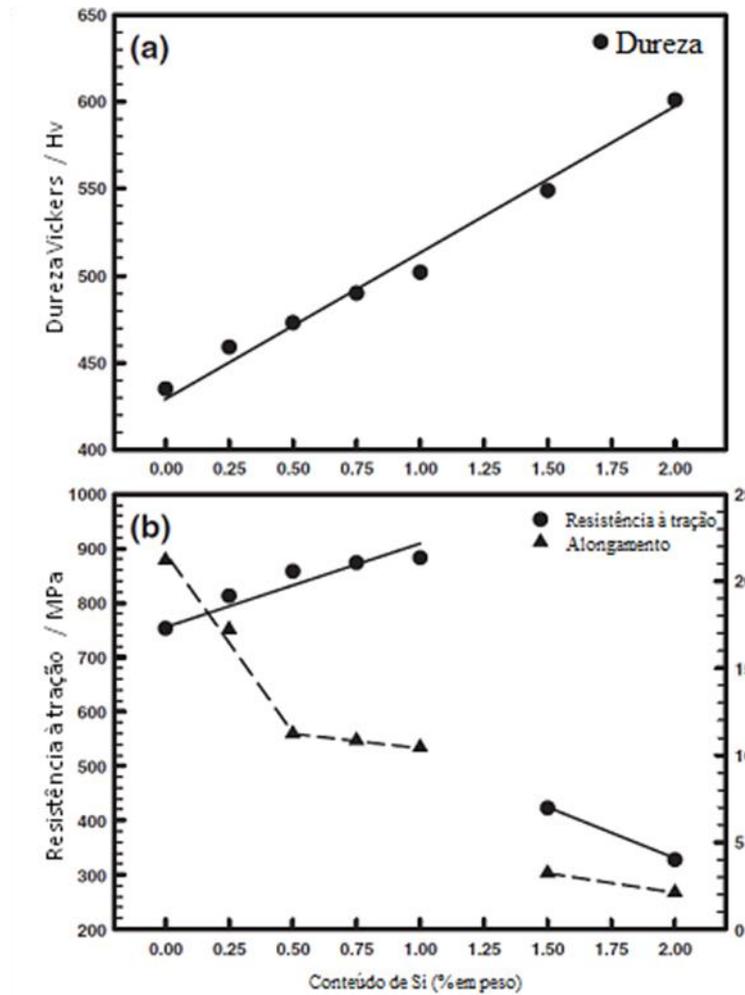


Figura 3.5. Variação da dureza Vickers (a), resistência à tração e alongamento (b) de ligas Ti-Mo-Si como função do conteúdo de Si (OH *et al.*, 2015).

Para aplicações odontológicas, deve-se levar em conta que o valor de dureza seja o suficiente a ponto da liga não ser desgastada nem desgastar dentes e restaurações antagonistas, esmalte ou outros materiais como a porcelana (WATAHA, 2002; CRAIG e POWERS, 2004).

Como citado anteriormente, o silício pode ainda promover a formação de compostos intermetálicos a partir de baixos teores devido à sua baixa solubilidade na estrutura CCC (Ti- β), como pode ser observado no diagrama de fases apresentado na Figura 3.6. A presença desses compostos intermetálicos favorece a resistência à fadiga e ao aumento do módulo de elasticidade (WATAHA, 2002). Vale ressaltar que na confecção de próteses dentárias, fixas ou removíveis, é importante que o material apresente um elevado módulo de elasticidade, a fim de minimizar a deformação elástica oriunda de elevado estresse e deflexão do material (KIKUCHI *et al.*, 2006; BLATT *et al.*, 2007; WATAHA, 2002).

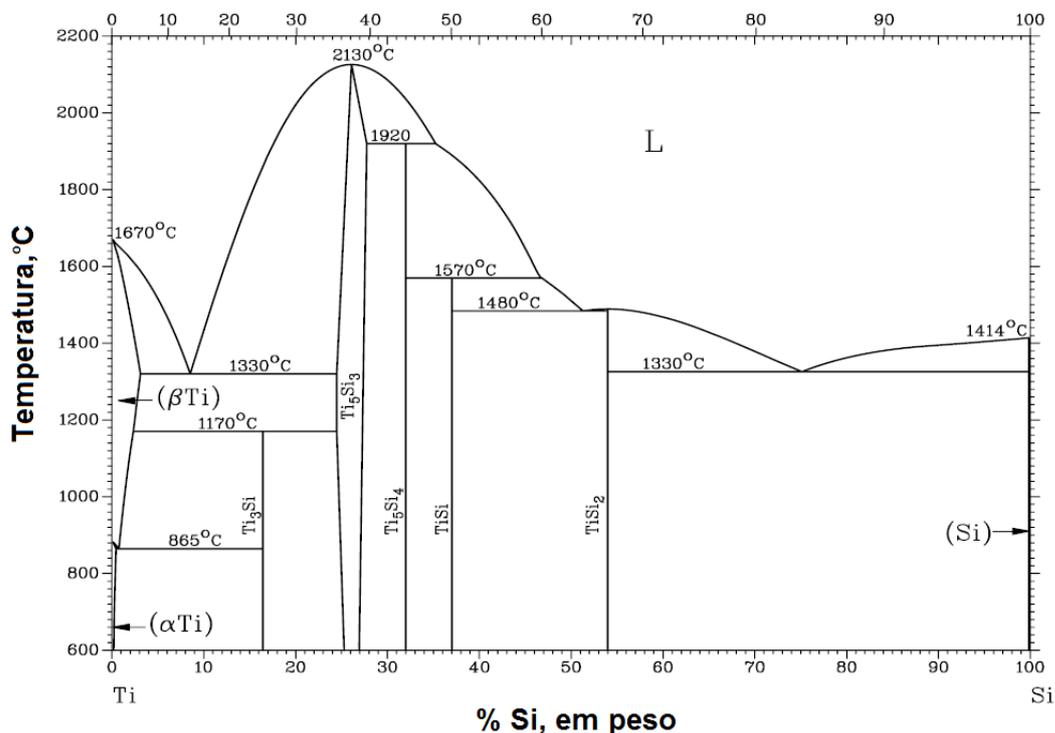


Figura 3.6. Diagrama de fases do sistema binário Ti-Si (ASM International, 1996).

Assim, verifica-se que as ligas do sistema Ti-Mo-Si se mostram potencialmente viáveis para aplicações em próteses odontológicas, por isso, a influência do silício sobre a microestrutura e comportamento mecânico de ligas Ti-10Mo foi também investigada

nesse estudo. Além disso, sabe-se que a microestrutura é apontada como fator determinante no controle do tamanho, geometria e organização dos nanotubos (YASHWANTH e GURRAPP, 2015; FERREIRA *et al.*, 2013), o que mostra que sua caracterização é fundamental para o entendimento da morfologia obtida após anodização eletroquímica.

3.5. ANODIZAÇÃO E FORMAÇÃO DE NANOTUBOS

Tanto o titânio puro quanto suas ligas, quando expostos ao oxigênio formam uma camada passivadora sobre sua superfície. Conforme mostrado no diagrama de fases da Figura 3.7, existem vários óxidos de Ti, sendo o TiO_2 o que apresenta menor energia de Gibbs, tornando-se o mais estável e, portanto, sua formação é de maior interesse para os estudos de oxidação (VERISSIMO, 2013; BURK *et al.*, 2012).

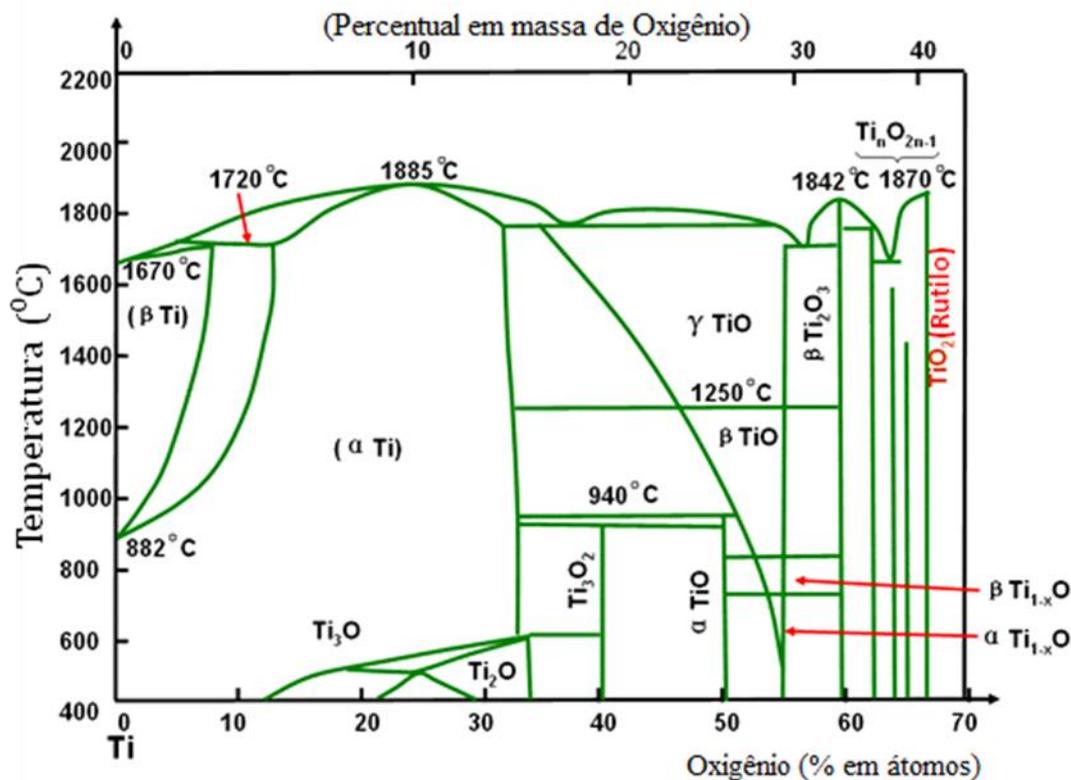


Figura 3.7. Diagrama de fases do sistema binário Ti-O (MURRAY e WRIEDT, 1994).

O TiO_2 ocorre naturalmente na forma de anatase, bruquita e rutilo. A primeira e segunda são fases metaestáveis enquanto que a terceira é a fase estável em todas as

temperaturas à pressão atmosférica. Tanto a anatase quanto o rutilo se cristalizam com estruturas tetragonais e, a bruquita, com estrutura ortorrômbica, gerando diferentes propriedades físico-químicas (VERISSIMO, 2013).

Para ocorrer o aumento da espessura da camada de passivação de TiO_2 , a fim de impedir que íons metálicos sejam liberados para o meio biológico e aumentar a resistência à corrosão do metal, são utilizados alguns processos, dentre os quais se destaca o processo de anodização (VERISSIMO, 2013; LUZ, 2013; KRISHNAN *et al.*, 2014).

Na anodização uma célula eletroquímica com dois ou três eletrodos é usada. No caso da anodização com dois eletrodos o anodo seria o Ti ou suas ligas e o catodo um material inerte, platina, grafite, aços inoxidáveis ou titânio são geralmente materiais utilizados. Caso a anodização seja realizada com uma célula de três eletrodos, além do anodo e o catodo citado acima, um eletrodo de referencia é adicionado ao sistema. Em ambas as situações um eletrólito é necessário para que o processo de anodização ocorra, esse eletrólito é escolhido de acordo com o material a ser anodizado.

A anodização pode ser realizada a tensão ou corrente constante que é aplicada entre os eletrodos, resultando em um campo elétrico que direcionará os íons do eletrólito para o anodo, provocando a formação de um filme de óxido ou uma mistura de óxidos (para o caso das ligas), conforme é mostrado na Figura 3.8 (LUZ, 2013). Nesse processo, parâmetros operacionais tais como, potencial elétrico, corrente anódica e tipo de eletrodo são diferenciados de acordo com a liga e taxas de oxidação esperadas (ESCADA, 2012; VERISSIMO, 2013; LUZ, 2013; GUAN *et al.*, 2014).

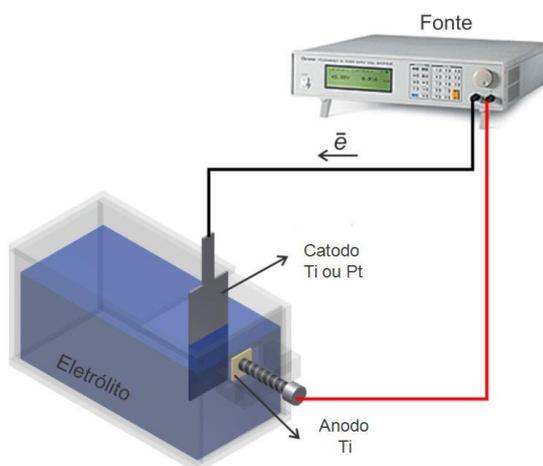


Figura 3.8. Processo de anodização eletroquímica (LUZ, 2013).

Conforme já mencionado anteriormente, o titânio e suas ligas possuem a capacidade de se passivar naturalmente (formação de uma camada de óxido com caráter protetor). Contudo, através da anodização eletroquímica é possível obter camadas mais espessas e nanoestruturadas de TiO_2 que pode potencializa o caráter protetor dos óxidos naturalmente formados além de poder conferir ao material um comportamento bioativo. (CARNEIRO, 2014; MACAK, *et al.*, 2007; LIU *et al.*, 2011; SAJI, *et al.*, 2009). Segundo MACAK *et al.* (2007), o mecanismo de formação e crescimento dos nanotubos de TiO_2 acontece em três etapas principais:

- 1) Surgimento de uma pequena camada de óxido formada pela interação de íons Ti^{4+} com íons O^{2-} (processo de corrosão), seguido do surgimento de pites (Figura 3.9a-b);
- 2) Dissolução parcial da camada de óxido e formação aleatória de nanoporos na superfície do anodo (Figura 3.9c);
- 3) Ocorrência do equilíbrio entre o crescimento da camada de óxido e sua dissolução parcial com a separação dos poros, resultando na formação dos nanotubos (Figura 3.9d-e).

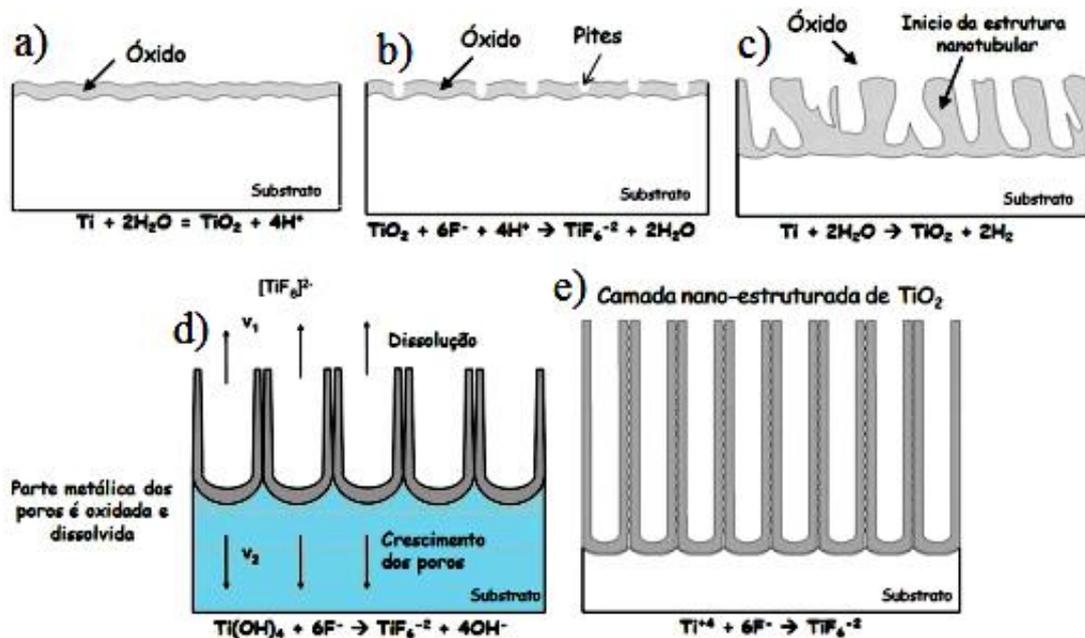


Figura 3.9. Formação de nanotubos de TiO_2 : (a) início da formação da camada de óxido; (b) formação dos pites na camada de óxido; (c) crescimento de pites nos poros; (d) oxidação e dissolução da parte metálica dos poros; (e) formação dos nanotubos (VERISSIMO, 2013).

Na literatura, existe um número razoável de trabalhos sobre a produção dessas camadas nanoestruturadas em ligas de titânio. No estudo realizado por OH e JIN (2006), foram produzidos nanotubos de TiO_2 com 70 nm de diâmetro interno e 15 nm de espessura de parede em amostras de Ti-CP usando como eletrólito 0,5% de HF em água e tensão de 20V durante 30 min. Após a modificação da superfície foi identificada a adesão e crescimento significativamente acelerado de células osteoblásticas após 48 h de imersão em SBF a 36,5°C. Quando comparada com a superfície do titânio sem anodização, verifica-se que esse aumento foi de 400% no número de células aderentes. Com isso, os autores concluíram que uma camada de nanotubos de TiO_2 bem aderente sobre a superfície do implante pode ser útil para o crescimento ósseo acelerado em aplicações ortopédicas e dentais.

Nanotubos de TiO_2 auto-organizados foram também desenvolvidos sobre a superfície da liga Ti-6Al-7Nb utilizando dois eletrólitos diferentes: glicerol e etileno glicol. As amostras de nanotubos anodizadas em etileno glicol apresentaram um diâmetro interno em torno de 160 nm e uma espessura de parede do tubo em torno de 15 nm. Para as amostras anodizadas em glicerol, o diâmetro e espessura da parede interna foram em torno de 167 e 21 nm, respectivamente. A resistência à corrosão destas duas amostras foi superior a do substrato não anodizado após 30 min de imersão em solução de tampão fosfato salino (PBS). Desta forma, pode-se observar que os nanotubos de TiO_2 também influenciam de forma positiva na resistência à corrosão do material (RAFIEERAD *et al.*, 2015).

A classificação dos eletrólitos para a formação de nanotubos é feita a partir do seu efeito morfológico. Em relação ao eletrólito utilizado no processo de anodização três fatores precisam ser levados em consideração: pH, concentração de íons fluoretos e teor de água. A influência desses parâmetros marcaram as três gerações de nanotubos.

Estudos mostram que em eletrólitos muito ácidos a taxa de dissolução química é elevada, limitando a espessura dos nanotubos. Assim, a primeira geração foi caracterizada pelo uso de eletrólitos ácidos a base de HF (HF, HNO_3 -HF e H_2SO_4 -HF), que resultaram na formação de camadas de óxidos com uma espessura máxima de 500-600 nm. Posteriormente, na segunda geração, em substituição ao uso do HF, foram produzidos nanotubos de TiO_2 usando soluções tamponadas como, por exemplo: fluoreto de sódio (NaF) ou fluoreto de amônia (NH_4F). Com essas soluções, foi

observado a formação de um gradiente de pH ao longo do comprimento dos nanotubos no sentido da sua superfície, que resultou em camadas com espessuras superiores a 2 μm . Essa morfologia ocorre devido a uma acidificação local na parte inferior do poro provocada pelo processo de hidrólise dos íons Ti^{4+} e à dissolução da camada de óxido. Assim, a dissolução ocorre na direção e sentido da força gravitacional, mas as paredes do nanotubos não são destruídos devido ao pH menos ácido do eletrólito, conforme visto na Figura 3.10 (Adaptado de RENZ, 2015).

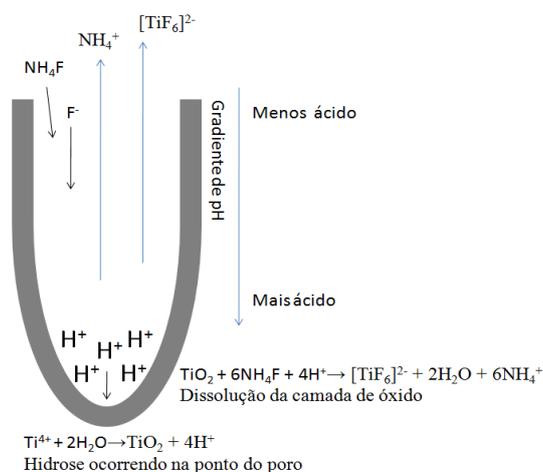


Figura 3.10. Gradiente de pH observado no interior do nanotubo durante o processo de anodização em eletrólito neutro (Adaptado de RENZ, 2015).

A concentração de íons fluoreto no eletrólito também pode afetar o pH da solução, porém sua presença é muito importante no processo de formação dos nanotubos. Estudos feitos por REGONINI *et al.* (2013), sobre a influência dos íons fluoretos na anodização em ligas de titânio, apontaram que em amostras com solução isenta de íons fluoretos não se observou o crescimento de camada nanotubulares, se desenvolveu apenas uma barreira de óxido TiO_2 . MACAK *et al.* (2008), também estudaram a influência no crescimento e formação de nanotubos de eletrólitos contendo diferentes concentrações de fluoreto de amônia (0,135, 0,27 e 0,54 mol/L) e foi observado o crescimento da camada de nanotubos na superfície de todas as amostras de titânio. Quanto maior foi a concentração de íons fluoretos no eletrólito, mais grossas se tornaram as camadas nanotubulares, porém, em concentrações mais altas como 0,54 mol/L, a camada de nanotubos ficou menos uniforme comparadas às formadas a partir de concentrações menores. O efeito dos íons fluoretos acontece pela formação do complexo TiF_6^{2-} solúvel no eletrólito, conforme pode ser visto na reação apresentada na

Figura 3.9b; e por possuir um pequeno raio iônico, possibilita sua penetração na camada de óxido formada de TiO_2 , provocando vários pontos de ataque na superfície (REGONINI *et al.*, 2013).

Por fim, na terceira geração, os nanotubos foram produzidos em eletrólitos contendo pouca ou quase nenhuma água, possibilitando a produção de nanotubos de formas e morfologias diferentes. MACAK *et al.* (2008) estudaram os estágios de crescimento de nanotubos e a sua morfologia em amostras Ti-CP utilizando eletrólito de terceira geração (H_2O /glicerol) com 0,27 M NH_4F e diferentes quantidades de água a 20V por 3h. Os autores observaram que, quanto menor a quantidade de água, menores eram os diâmetros dos nanotubos e atribuíram esse resultado ao efeito da queda ôhmica. Quanto menor a quantidade de água, mais resistivo é o eletrólito e maior é o efeito da queda ôhmica (*drop IR*), resultando na redução significativa do potencial aplicado no eletrodo e na redução da densidade de corrente, tornando a dissolução mais lenta, gerando nanotubos com diâmetros menores e paredes mais rugosas (Figura 3.11).

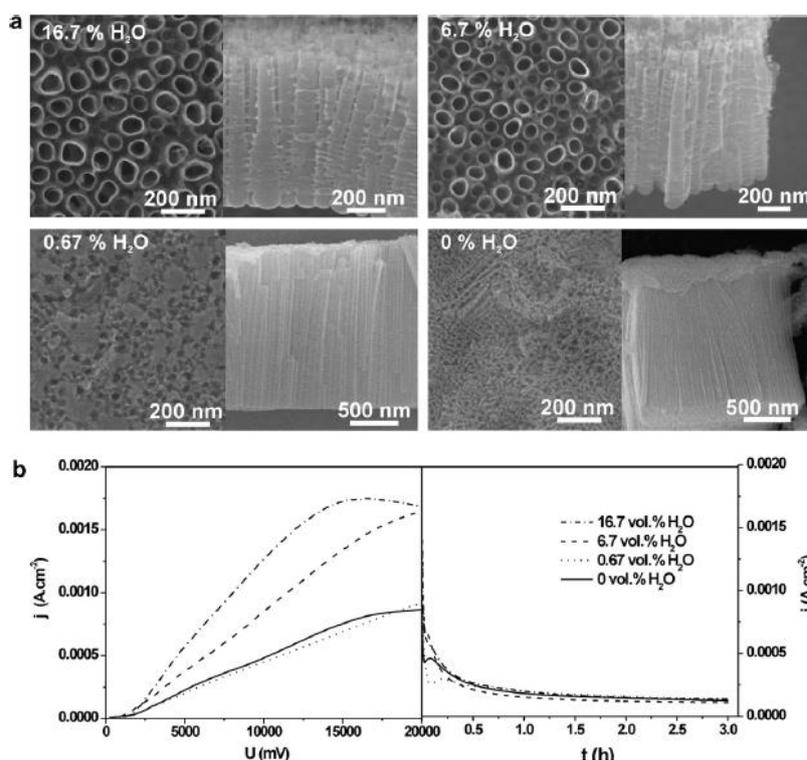


Figura 3.11. (a) Variação do teor de água em solução água/Glicerol/0,27 mol/L de NH_4F obtidos na tensão de 20V durante 3h; (b) variação da densidade de corrente em função do potencial durante 3h de anodização (MACAK *et al.*, 2008).

Outro fato importante em relação à quantidade de água no eletrólito é a morfologia das paredes dos nanotubos. Trabalhos mostram que quando obtidos nestas condições as paredes apresentam nervuras que são resposta de um mecanismo alternado entre a dissolução da camada de óxido e formação dos nanotubos, assim as paredes são mais espessas em um ponto e mais finas em outro (CHAVES *et al.*, 2016). De acordo com ESCADA (2012), as células do corpo humano interagem com superfícies nanorugosas, melhorando o processo de osteointegração.

A Figura 3.12 mostra imagens ilustrativas de nanotubos das três gerações produzidos sobre titânio.

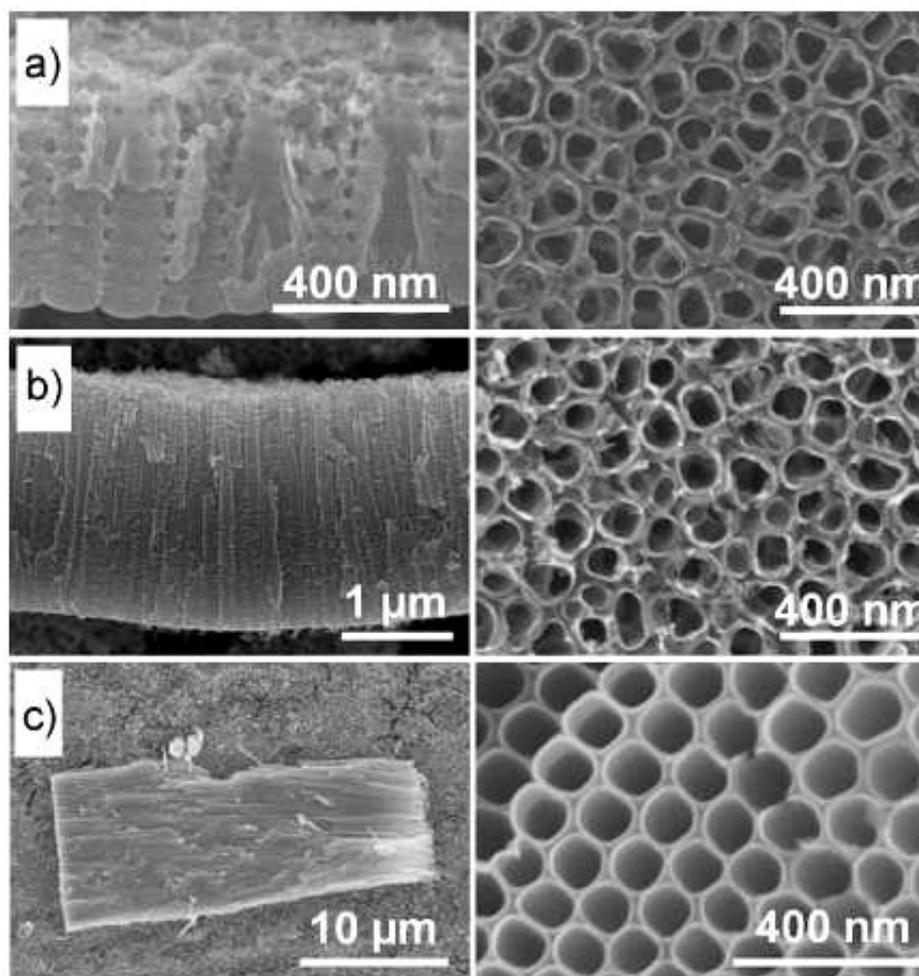


Figura 3.12. Micrografias laterais e de topo de nanotubos de titânio obtidos em (a) eletrólito aquoso ácido contendo íons de flúor (1^a geração); (b) eletrólito aquoso neutro com soluções tamponadas (2^a geração) e (c) eletrólito orgânico com pouca água (3^a geração) (RENZ, 2015).

O glicerol adicionado ao NH_4F tem sido amplamente utilizado e os resultados mostram nanotubos com paredes retas e comprimentos superiores a $7\ \mu\text{m}$. Outros mostram ainda que em variações de concentração de NH_4F (entre $0,010\ \text{mol/L}$ e $0,183\ \text{mol/L}$), os nanotubos formados apresentam aberturas na parte superior, mas são fechados na parte inferior, com diâmetro interno reduzindo em direção ao substrato (VERISSIMO, 2013).

É importante ressaltar, novamente, que a formação dos nanotubos está intimamente ligada a diversos parâmetros como: tensão ou corrente aplicada, natureza do eletrólito, tempo de anodização, agitação e substrato, conforme pode ser visto na Figura 3.13 (RENZ, 2015).

Embora sejam encontrados vários trabalhos relacionados com a produção de nanotubos de titânio e suas ligas, nota-se que não existe uma metodologia específica para a produção dessas superfícies nanoestruturadas. As variações dos parâmetros citados acima são respostas da superfície que se quer anodizar, em outras palavras, a composição da liga e sua microestrutura são os principais fatores a serem observados e neste sentido poucos artigos são encontrados. Desta forma estudos sistemáticos que relacionem o mecanismo de crescimento dos nanotubos com as composições e microestruturas das ligas de titânio são necessários.

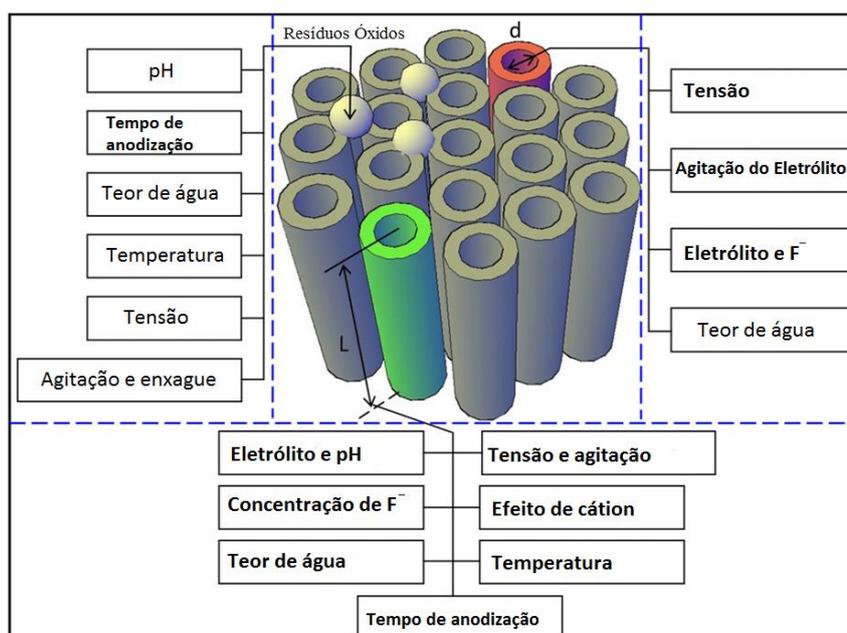


Figura 3.13. Exemplos de parâmetros do processo que influenciam na forma e morfologia dos nanotubos formados (RENZ, 2015).

O processo de anodização de titânio e suas ligas, em geral, resulta na produção de camada de TiO₂ nano-estruturada com estruturas amorfas. Porém, dependendo de certos parâmetros eletroquímicos (potencial, tempo de anodização e taxa de varredura), sua estrutura pode ser cristalina. Alguns resultados na literatura, indicam a formação de anatase, uma mistura de anatase e rutilo ou ainda rutilo nas paredes dos nanotubos formados sob certas condições específicas, geralmente sob tensões elevadas, normalmente acima de 40V (MACAK *et al.*, 2008; XIAO *et al.*, 2009; KUNZE *et al.*, 2008).

Através dos tratamentos térmicos de recozimento em atmosfera de ar e em temperaturas acima de 280°C, a estrutura amorfa pode se transformar em anatase, nas temperaturas superiores a 450°C, podem se formar na mistura de anatase e rutilo. Estudos feitos com recozimentos em temperaturas mais elevadas visando a conversão completa da estrutura amorfa para rutilo não tiveram sucesso pois os tubos tendem a sofrer sinterização e colapso em temperaturas acima de 700°C (MAZARE *et al.*, 2012).

3.6. RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM LIGAS DE TITÂNIO

A cavidade bucal é um ambiente propício ao surgimento de processos corrosivos em ligas metálicas utilizadas em implantes ou próteses dentárias. Adicionalmente a este fator, as ligas metálicas são suscetíveis às variações de temperatura e pH, acidez da saliva, presença de enzimas e íons, e às propriedades físicas e químicas de alimentos sólidos e líquidos. Por esses motivos, a vida útil de um implante dentário é bastante reduzida tornando necessária sua substituição em poucos anos (CASTRO *et al.*, 2014). Portanto, os materiais metálicos em contato com esses ambientes agressivos precisam ter uma alta resistência à corrosão para continuar funcional por longo tempo (HUMPHREY e WILLIAMSON, 2001).

Como citado anteriormente, as ligas de Ti do tipo β são bem conhecidas em aplicações biomédicas pelas suas boas propriedades mecânicas, por serem não tóxicas e terem boa resistência à corrosão (SOMSANITH *et al.*, 2015). Contudo, a liberação de íons metálicos e de partículas no ambiente corpóreo pode ocorrer como resultado da degradação da camada de óxido, em consequência de uma ação simultânea da corrosão

e da deterioração do implante no ambiente bucal (JUANITO *et al.*, 2015; PATHAK *et al.*, 2014).

As adições de diversos elementos β -estabilizadores, com diferentes concentrações ao titânio, têm sido uma prática muito frequente na tentativa de melhorar suas propriedades corrosivas. Nesse sentido, um dos elementos mais utilizados é o molibdênio, que aparece também em combinação com Nb ou Zr formando, por vezes, ligas ternárias e quaternárias. A exemplo dessa composição, ALMEIDA *et al.* (2014), avaliaram a resistência à corrosão de ligas Ti-12Mo-13Nb e Ti-10Mo-20Nb envelhecidas a 500°C/24h e 500°C/4h, respectivamente. Uma solução de Ringer (9,0 g L⁻¹ NaCl, 0,43 g L⁻¹ KCl, 0,24 g L⁻¹ CaCl₂ e 0,20 g L⁻¹ NaHCO₃) foi usada como eletrólito e a faixa de potencial investigada foi de -2,0V até 2,0V. A Tabela 3.3 mostra os parâmetros eletroquímicos: potencial de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) das ligas Ti-10Mo-20Nb e Ti-12Mo-13Nb, além da liga Ti-6Al-4V de uso comercial. Embora o E_{corr} da liga Ti-10Mo-20Nb seja o mais negativo, o seu I_{corr} também é o menor. De acordo com a literatura, quanto mais positivo o E_{corr} mais resistente é o metal naquele meio. Contudo segundo os autores o parâmetro mais expressivo para se avaliar a resistência à corrosão de um metal é o I_{corr} , pois avalia a velocidade efetiva da dissolução. Através dos valores do I_{corr} , mostrado na Tabela 3.3 verifica-se que a liga Ti-10Mo-20Nb é a mais eficiente. Além disso, uma análise microestrutural mostrou que esta liga possui uma maior fração da fase β , que por sua vez é mais resistente à corrosão que a fase α , por possuir uma maior quantidade de Nb em sua composição. O nióbio ocupa os sítios vazios da rede cristalina do óxido de titânio potencializando o efeito barreira do mesmo e conseqüentemente aumenta a resistência à corrosão.

Tabela 3.3. Potencial de corrosão e densidade de corrosão das ligas Ti-10Mo-20Nb, Ti-12Mo-13Nb e Ti-6Al-4V em solução de Ringer (ALMEIDA *et al.*, 2014).

Parâmetros	Ti-10Mo-20Nb Envelhecido (500° C/4h)	Ti-12Mo-13Nb Envelhecido (500° C/24h)	Ti-6Al-4V
E_{corr} (V vs Ag/AgCl)	-0,93	-0,28	-0,22
I_{corr} (mAcm ⁻²)	3,65 x 10 ⁻⁴	3,77 x 10 ⁻³	3,09 x 10 ⁻²

SUNG *et al.* (2015) investigaram o comportamento eletroquímico de ligas Ti-Mo com teores de 3, 7, 10 e 15% em peso de Mo. O eletrólito utilizado neste estudo foi o SBF (fluido corpóreo simulado), cuja a composição é: [(NaCl (8 g), KCl (0,22 g), $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (0,15 g), NaSO_4 (0,08 g), NaHCO_3 (0,35 g), e CaCl_2 (0,27 g)]. A temperatura do eletrólito foi mantida a de 37° C e as curvas de polarização foram obtidas com uma velocidade de varredura de 1 mV/s na faixa de potencial de -1,5 a +1,500V em relação ao eletrodo de calomelano saturado (ECS). A Figura 3.14 mostra as curvas de polarização de Ti-CP e das ligas Ti-xMo, cujos resultados apontam para um aumento da resistência à corrosão à medida que a concentração de molibdênio aumenta na liga.

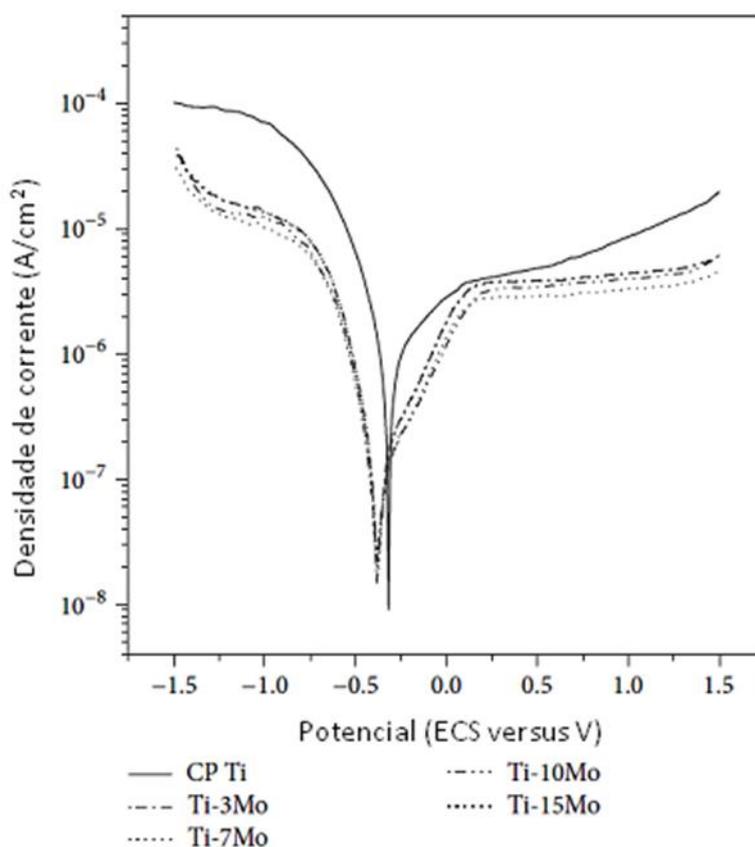


Figura 3.14. Curvas de polarização potenciodinâmica de Ti-CP e das ligas Ti-xMo (x= 3; 7, 10 e 15 % em peso) em solução SBF a 37 °C (SUNG *et al.*, 2015).

Estudos mais recentes apontam que o aumento da resistência à corrosão de ligas de titânio pode ser alcançado pelas modificações de suas superfícies, particularmente, pelo uso de anodização eletroquímica, sendo esses resultados mais satisfatórios quando camadas nanoestruturas são formadas. No entanto, vale lembrar que a resposta da superfície depende fortemente da composição da liga. Dessa forma, uma seleção

apropriada de elementos de liga para o titânio é ainda o ponto de partida para melhoria da resistência à corrosão.

Assim, verifica-se no estudo eletroquímico de camadas nanoestruturadas formadas sobre ligas Ti-35Nb-5Ta-7Zr, desenvolvido por SAJI *et al.* (2009), que a superfície com nanotubos é favorável a uma passivação mais efetiva e imediata. Por outro lado, o trabalho de LIU *et al.* (2011), em Ti-CP, sugere que o comportamento de corrosão eletroquímica dos nanotubos está relacionado com seus diâmetros e com a espessura da camada de barreira.

CAMPANELLI *et al.* (2017) realizaram ensaios de polarização e impedância eletroquímica em meio de solução de Ringer em ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb que foram anodizadas utilizando como eletrólito uma solução de 1,0M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-NH}_4\text{F}$ (0,5% em peso) e potencial de 20V por 1h à temperatura ambiente. Os resultados mostraram um comportamento típico de “metais-válvula” (metais com capacidade de formar filmes de óxidos com caráter protetor - passivação), mesmo na presença de íons cloretos.

Ao considerar as ligas do sistema Ti-Mo-Si, é importante destacar que não são observadas pesquisas relacionadas à avaliação da resistência à corrosão. Diante do exposto, é perceptível a importância da análise do comportamento corrosivo das ligas de titânio destinadas a próteses e implantes odontológicos, antes e após o processo de anodização, através da utilização de técnicas eletroquímicas, como curvas de polarização anódicas em meios que simulem os fluidos corporais.

4.1. OBTENÇÃO E TRATAMENTO TÉRMICO DE LIGAS Ti-10Mo-xSi

4.1.1. Produção das Ligas

Neste estudo foram utilizados titânio, molibdênio e silício com altos graus de pureza, cujos valores e procedências são encontrados na Tabela 4.1. O Mo e o Si foram utilizados na forma de pós, enquanto o Ti foi na forma de chapas. O Ti foi cortado em pequenos pedaços, os quais foram decapados quimicamente, com solução também indicada na Tabela 4.1, com o intuito de remover óxidos presentes na superfície, e em seguida, lavados em água corrente, com secagem a quente após uso de álcool etílico.

Tabela 4.1. Dados sobre os elementos utilizados na preparação das ligas.

Elemento	Pureza (%)	Decapagem Química	Procedência
Titânio	99,84	30mL de HF, 30mL de HNO ₃ 30mL de H ₂ O	Titânio-Brasil
Molibdênio	99,95	-	Aldrich
Silício	99,9999	-	Alfa Aesar

Tabela 4.2. Composições nominais (% em peso) das ligas produzidas.

Ligas	Ti %	Mo %	Si %
1	90,0	10,0	0,0
2	89,5	10,0	0,5
3	88,5	10,0	1,5

As massas dos elementos foram medidas em balança semi analítica para obtenção de lingotes de 100g. Suas composições nominais são mostradas na Tabela 4.2. A composição de 10% em peso do molibdênio, mantida em todas as ligas, foi

selecionada por ser o suficiente para reter a fase β sob resfriamento rápido, conforme descrito por MELLO (2014). As quantidades de silício foram escolhidas com base na literatura e partindo da análise do diagrama de fases Ti-Si e de isotermas do sistema Ti-Mo-Si (YANG *et al.*, 2003) com a finalidade de formar compostos intermetálicos como o Ti_3Si , Ti_5Si_3 , Ti_5Si_4 , $TiSi$, $TiSi_2$, com possibilidades de melhoria na resistência mecânica (LI *et al.*, 2012).

As ligas foram produzidas em forno de fusão a arco voltaico AN9270 – Analógica, utilizando eletrodo de tungstênio não consumível sob atmosfera inerte (argônio grau 5.0 analítico) e cadinho de cobre refrigerado com água. Para garantir a completa fusão dos elementos, as ligas foram refundidas por oito vezes.

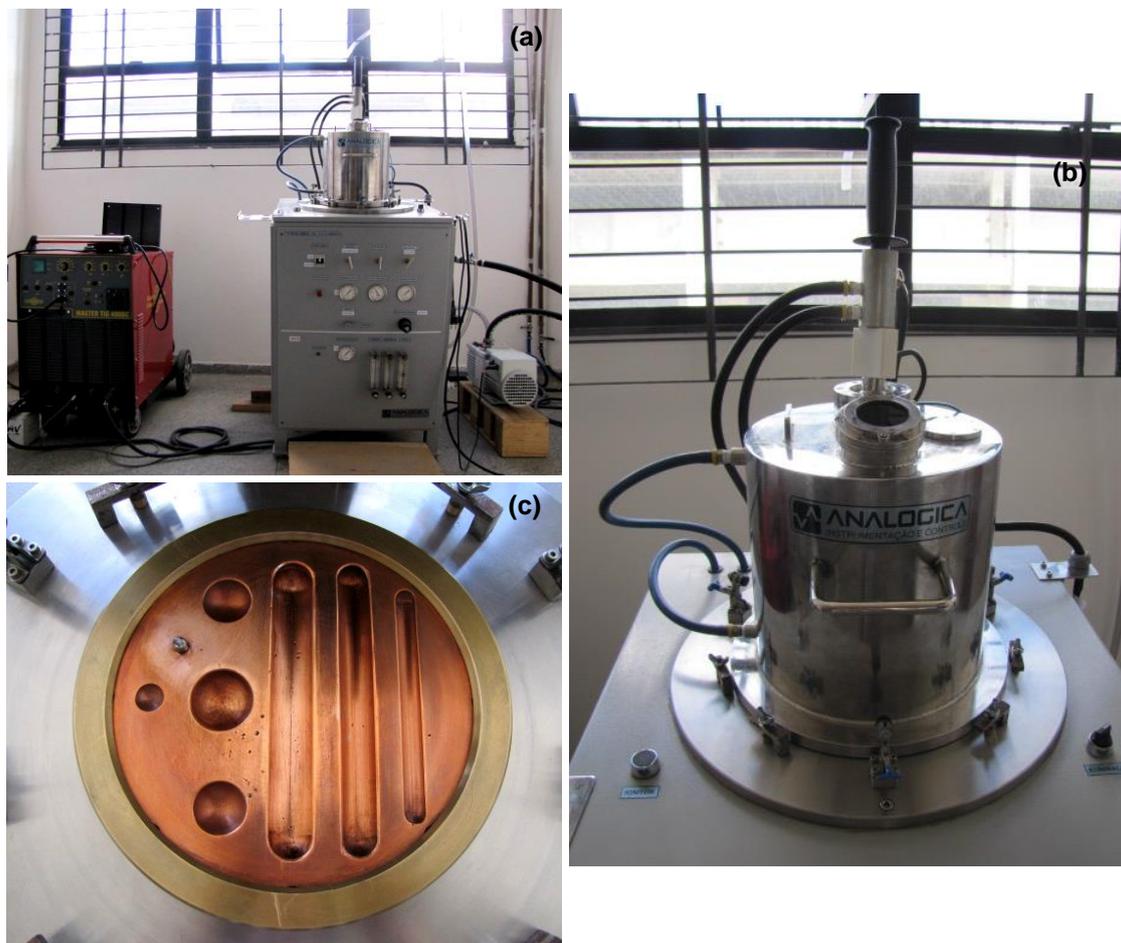


Figura 4.1. Equipamento para produção das ligas: (a) forno a arco, (b) câmara e (c) cadinho de cobre refrigerado com água.

4.1.2. Tratamento Térmico

Após obtenção das ligas, foi realizado um tratamento térmico de homogeneização composicional em forno tubular de quartzo com aquecimento resistivo, acoplado a um sistema de vácuo e injeção de argônio. O tratamento consistiu de um aquecimento a 1000°C durante 8 horas com resfriamento em forno, para eliminar as heterogeneidades composicionais originadas durante o processo de solidificação. Em seguida, as ligas foram cortadas na cortadora metalográfica CM40 – Teclago, utilizando discos de carbetto de silício para obtenção das amostras, as quais foram posteriormente aquecidas a 1000°C por 15 minutos e resfriadas rapidamente em água (têmpera).

4.2. ANODIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DAS LIGAS

Para o processo de anodização, as amostras foram embutidas em resina de cura a frio, lixadas com lixas de SiC até grana 1200, e em seguida, desembutidas e limpas em banho de ultrassom (15 minutos em acetona P.A, 15 minutos em álcool etílico P.A. e 15 minutos em água destilada) com secagem por jato frio.

As amostras foram submetidas à anodização em uma célula eletroquímica adaptada constituída por dois eletrodos (ligas de titânio-anodo e haste de platina - cátodo) a qual foi acoplada a fonte de alimentação NetzanschlUBgerät- PHYWE. Nesse estudo não foi utilizado o eletrodo de referência, uma vez que a variação de potencial na superfície do eletrodo de trabalho é desprezível em comparação com o potencial aplicado.

A célula eletroquímica foi montada utilizando um becker de vidro graduado com capacidade máxima de 250 ml, e uma tampa contendo quatro orifícios para a inserção de três eletrodos, conectados ao pólo positivo da fonte (anodo), e da haste de platina, conectada ao pólo negativo (catodo). A haste de platina foi posicionada aproximadamente a 3 cm de cada eletrodo de trabalho. A ilustração do aparato experimental é vista na Figura 4.2. Tal montagem permitiu que três amostras de mesma composição fossem anodizadas simultaneamente.

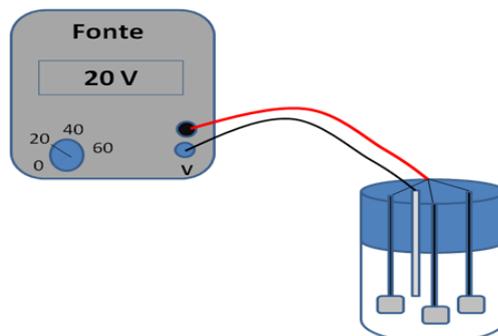


Figura 4.2. Aparato experimental utilizado no processo de anodização das ligas.

Para a anodização das ligas optou-se pelo uso do eletrólito composto por Fluoreto de Amônio (NH_4F) diluído em uma mistura de água e glicerol (50/50 vol %), com concentração de NH_4F 0,25 mol/L, por ser uma solução de fácil preparação e com resultados comprovados em ligas de Ti (OLIVEIRA *et al.*, 2013). Um agitador magnético foi empregado durante todo o tempo de ensaio, fixado em seis horas de anodização, com o objetivo de evitar a formação de bolhas sobre a superfície das ligas que poderiam comprometer o processo de anodização. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente com tensões aplicadas de 5V, 10V, 20V e 40V, conforme pode ser visto na Tabela 4.3 e uma taxa de varredura de 3v/min até atingir a tensão determinada em cada anodização por seis horas. Após o término da anodização, as amostras foram limpas com água destilada e secas com secador à frio e armazenadas no dessecador. O pH da solução foi medido antes (6,75) e após a anodização (7,10). O processo de anodização provocou uma leve alcalinização no eletrólito.

Tabela 4.3. Tensões e tempo de anodização aplicados em cada amostra.

LIGA	TENSÃO (V)	TEMPO (h)	pH	CONCENTRAÇÃO DE NH_4F (mol/L)
Ti-10Mo	5	6	6,75	0,25
Ti-10Mo-0,5Si	5	6	6,75	0,25
Ti-10Mo-1,5Si	5	6	6,75	0,25
Ti-10Mo	10	6	6,75	0,25
Ti-10Mo-0,5Si	10	6	6,75	0,25
Ti-10Mo-1,5Si	10	6	6,75	0,25
Ti-10Mo	20	6	6,75	0,25
Ti-10Mo-0,5Si	20	6	6,75	0,25
Ti-10Mo-1,5Si	20	6	6,75	0,25
Ti-10Mo	40	6	6,75	0,25
Ti-10Mo-0,5Si	40	6	6,75	0,25
Ti-10Mo-1,5Si	40	6	6,75	0,25

4.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 - Microscopia Óptica (MO)

Para análise microestrutural das amostras tratadas termicamente a 1000°C e resfriadas em água, foram realizadas etapas de embutimento a frio em resina poliéster, lixamento com lixas de SiC na seqüência granulométrica: 120, 220, 400, 600, 1.200, 1.500 e 4.000 e, em seguida, limpeza em banho de ultrassom com água destilada. Na etapa de polimento foi utilizada alumina em suspensão de 1 μ , com limpeza final em banho de ultrassom em solução 1:1 (água destilada/álcool) por 15 min, e secagem com jato de ar frio.

Após os procedimentos citados, as amostras foram atacadas quimicamente em solução Kroll: 5 ml de ácido fluorídrico (HF) e 30 ml de ácido nítrico (HNO₃), diluídos em 65 ml de água destilada para a revelação das suas microestruturas. A Figura 4.3 apresenta as fotografias das amostras embutidas, lixadas, polidas e atacadas quimicamente. Suas microestruturas foram visualizadas e fotografadas em aumentos de 100x em microscópio óptico LEICA DM 2500M, o qual possui um programa de aquisição de imagens.

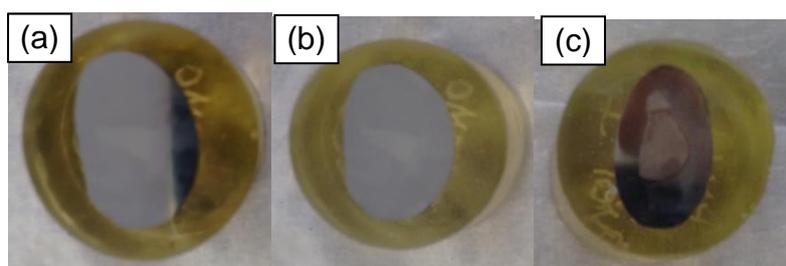


Figura 4.3. Fotografias das amostras tratadas termicamente a 1.000°C, resfriadas em água e preparadas para análise metalográfica na composição Ti-10Mo-xSi com x = 0 (a), x = 0,5 (b) e x = 1,5 (c).

4.3.2 . Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JCM-5700 CARRY SCOPE foi utilizado para obtenção de imagens de elétrons secundários (ES), mapas de distribuição de elementos químicos e para análise por energia dispersiva (EDS) das superfícies das ligas sem ataque químico.

Em amostras anodizadas foi utilizado o equipamento Philips XL-30 que tem como fonte de elétrons um canhão de emissão de campo (*field emission gun*- FEG) para identificação e caracterização morfológica dos nanotubos. Esta etapa de caracterização foi realizada no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) com a colaboração do professor Francys Kley Vieira Moreira.

4.3.3. Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X foi utilizada com a finalidade de identificar as fases presentes nas microestruturas das ligas Ti-10Mo-xSi tratadas termicamente a 1000°C e resfriadas em água. As amostras lixadas até grana 4.000 e polidas com alumina em suspensão de 1 μ foram analisadas no difratômetro Empyrean da PANalytical, usando radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). A fonte de raios-X operou sob tensão de 40 kV e corrente de 40 mA. A taxa de varredura foi de 0,055°/s com variação 2θ de 30 a 90° e passo de 0,13°. Para identificação das fases foram utilizadas as fichas de padrão do JCPDS (*Joint Committee for Power Diffraction Standards*).

4.4. AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO

O comportamento mecânico das ligas Ti-10Mo-xSi ($x = 0, 0,5 \text{ e } 1,5$) foi avaliado através do ensaio de dureza Vickers realizado em durômetro da Future-Tech modelo FV-700 com carga de 5 kgf e tempo de impressão de 20s. Esse ensaio basicamente consiste na medida da resistência da liga a uma deformação plástica localizada a qual é produzida por um pequeno penetrador forçado contra a superfície da liga a ser testada. Assim, quanto maior for o tamanho da impressão resultante, menor é

a dureza do material. Nesse estudo, os valores de dureza informados representam a média de cinco impressões.

4.5. AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO

4.5.1. Preparação dos Corpos de Prova

As ligas Ti-10Mo-xSi foram tratadas termicamente a 1000°C com resfriamento em água, cortadas na forma retangular e suas áreas medidas. Em seguida um fio de cobre foi soldado nas mesmas para estabelecer contato elétrico. Posteriormente as ligas foram embutidas a frio com resina poliéster e lixadas com lixas de SiC de grana 120 até 1200. Os eletrodos foram então limpos em banho de ultrassom submersos em acetona PA, álcool isopropílico e água destilada, durante 15 minutos em cada banho e secos com jatos de ar frio. Após a etapa de limpeza as amostras foram submetidas ao processo de anodização.

4.5.2. Ensaios Eletroquímicos

A resistência à corrosão das ligas antes e após a anodização foi investigada através de curvas de polarização anódica. Para isto um potenciostato/galvanostato Autolab 320N foi utilizado. Para tais ensaios uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos foi usada e o eletrólito adotado foi uma solução de fluido corporal simulado (SBF), a qual foi preparada de acordo com a utilizada por YANG e CHRISTOPHER (2016) e YETIM (2016), cuja quantidade de cada reagente pode ser vista na Tabela 4.4. Os eletrodos de trabalho foram as ligas de Ti, o eletrodo de referência foi o Ag/AgCl, e o contra eletrodo, uma haste de platina. A Figura 4.4 esquematiza o arranjo experimental utilizado nos ensaios eletroquímicos. Os ensaios eletroquímicos foram realizados usando uma gaiola de Faraday.

Tabela 4.4. Reagentes utilizados na preparação da solução SBF (YANG e CHRISTOPHER, 2016).

REAGENTE	PESO(g)
NaCl	23,988
KCl	0,672
K ₂ HPO ₄	0,1992
MgCl ₂	0,916
Na ₂ SO ₄	0,214
NaHCO ₃	1,05
CaCl ₂	0,552

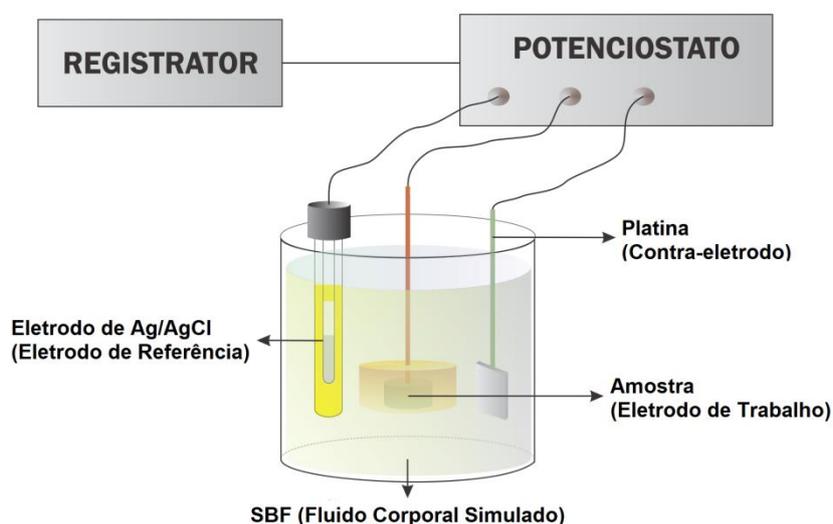


Figura 4.4. Aparato experimental utilizado na obtenção das curvas de polarização anódica.

As curvas de polarização foram realizadas após a estabilização do potencial de circuito aberto (PCA) até 2V de sobretensão, com uma velocidade de varredura de 5mV/s. Todos os ensaios foram realizados em triplicatas.

5.1. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS LIGAS

As microestruturas das ligas Ti-10Mo-(0;0,5;1,5)Si (% em peso) tratadas termicamente a 1.000°C e resfriadas em água são apresentadas na Figura 5.1. Para a liga Ti-10Mo (Figura 5.1a), nota-se apenas a presença de grãos da fase β . Este resultado está em concordância com aqueles apresentados por HO *et al.* (1999) e BÂNIA (1994), onde a concentração de 10% em peso de Mo foi suficiente para completa retenção de β em altas taxas de resfriamento. Contudo, vale ressaltar que outros autores, como DOBROMYSLOV *et al.* (2001) e LAHEURTE *et al.* (2005), só observaram microestruturas semelhantes a 9,5% e a 11% em peso, respectivamente.

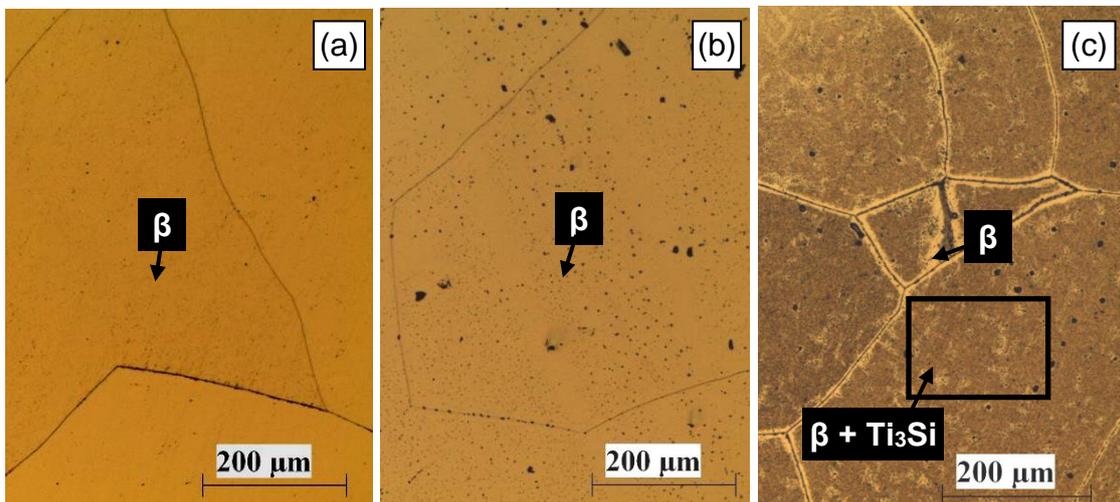


Figura 5.1. Micrografias de ligas Ti-10Mo-xSi tratadas termicamente a 1.000°C e resfriadas em água com $x = 0$ (a), $x = 0,5$ (b) e $x = 1,5$ (c). Ataque químico: solução Kroll. Aumento: 100x.

Para a liga Ti-10Mo-0,5Si (Figura 5.1b), assim como foi encontrada na liga Ti-10Mo (Figura 5.1a) a fase beta é notada em sua microestrutura. Com a adição de 1,5%

em peso de silício, na liga Ti-10Mo-1,5Si (Figura 5.1c), também foi observada a presença da fase β em sua microestrutura, além de uma redução do tamanho de grãos e da presença de regiões mais escurecidas indicando que essas regiões foram mais susceptíveis ao ataque químico, podendo ser regiões de compostos intermetálicos do tipo Ti_3Si .

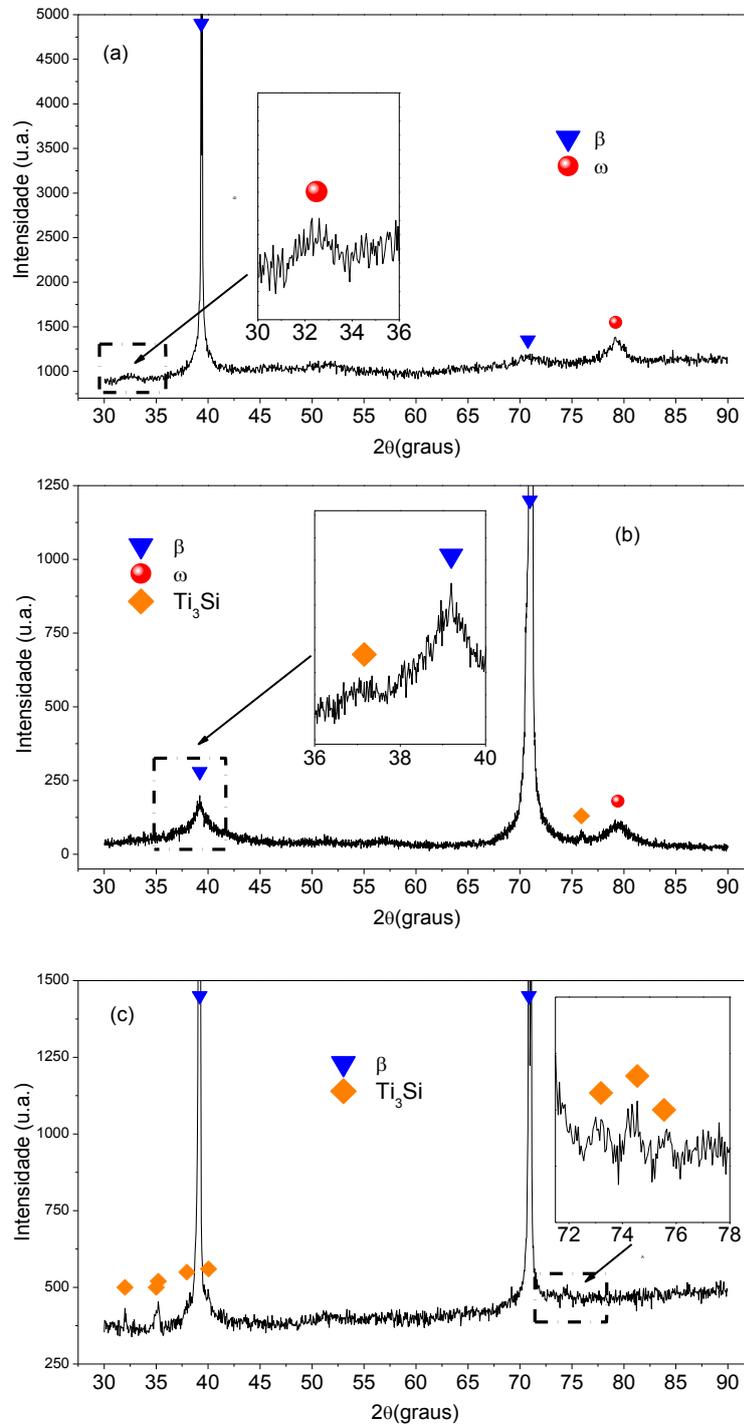


Figura 5.2. Difratoogramas de raios-X de ligas Ti-10Mo-xSi tratadas termicamente a 1.000°C e resfriadas em água com x = 0 (a), x = 0,5 (b) e x = 1,5 (c).

O difratograma de raios-X (Figura 5.2a) confirma a presença da fase β nesta liga, mas mostra também a existência de picos da fase ω . A presença dessa fase metaestável é esperada em ligas Ti-Mo (ZHOU *et al.*, 2011). Devido ao resfriamento rápido aplicado nesse estudo, sabe-se que sua formação envolve mecanismos de deslocamento que geram um colapso de planos dentro da fase β que a originou (TANG *et al.*, 2000). A fase ω não pode ser observada por microscopia óptica, pois suas partículas são extremamente finas. BLACKBURN e WILLIAMS (1968), ao estudarem a liga Ti-11,6Mo, observaram que os precipitados de ω possuíam tamanhos menores que 6 nm sob resfriamento rápido.

Para liga Ti-10Mo-0,5Si, como citado anteriormente, não foi identificada nenhuma mudança em sua microestrutura (Figura 5.1b). No entanto, picos de uma terceira fase, além daquelas já identificadas, em $37,37^\circ$ e $75,68^\circ$, são encontrados no difratograma de raios-X, os quais correspondem ao Ti_3Si (Figura 5.2b). Na literatura, é bem conhecido que elementos β -estabilizadores eutetóides, tais como Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu e Si, geralmente conduzem a formação de compostos intermetálicos, mesmo em baixa fração de volume. Além disso, ao analisar o difratograma de raios-X da liga com concentração mais alta de Si (1,5%) (Figura 5.2c), verifica-se um maior número de picos que ratificam a presença do composto do tipo Ti_3Si .

MASUMOTO *et al.* (2006), que analisaram ligas Ti-Nb-Al-Si, também identificaram partículas de Ti_3Si , cuja formação foi considerada ocorrer durante o tratamento térmico de homogeneização a $1000^\circ C$ por 2h. Portanto, é razoável supor que este composto se formou nas ligas Ti-10Mo-0,5Si e Ti-10Mo-1,5Si em consequência do tratamento térmico a $1000^\circ C$ por 8h, temperatura em que estas composições provavelmente se encontram no campo bifásico $\beta(Ti,Mo,Si) + (Ti,Mo)_3Si$. Tal proposição já foi levantada também no estudo de ligas Ti-35Nb-xSi por TAVARES *et al.* (2015), onde a liga Ti-35Nb-0,55Si foi indicada como pertencente ao campo Ti- $\beta + (Ti, Nb)_3Si$. A seção isotérmica a $1000^\circ C$ do sistema Ti-Nb-Si proposta por XU *et al.* (2005) está de acordo com essa afirmação. Infelizmente, no sistema Ti-Mo-Si são somente encontrados na literatura isotermas a $1600^\circ C$ e $1425^\circ C$ (YANG *et al.*, 2003). A Figura 5.3a mostra a isoterma a $1425^\circ C$. Pela análise da Figura 5.3b pode-se notar que as composições das ligas Ti-10Mo-0,5Si (Ti-5,26Mo-0,85Si (% at.)) e Ti-10Mo-1,5Si (Ti-5,26Mo-2,53Si (% at.)) se encontram no campo monofásico $\beta(Ti, Mo, Si)$. Contudo, vale ressaltar que a concentração mais alta de Si está próxima da linha que delimita o

campo, o qual tende a ser cada vez mais estreito com a redução da temperatura. Pelo diagrama binário Ti-Si (Figura 3.6), o composto Ti_3Si é verificado apenas a partir de $1170^\circ C$, sendo proveniente da reação peritética $(\beta-Ti) + Ti_5Si_3 \leftrightarrow Ti_3Si$.

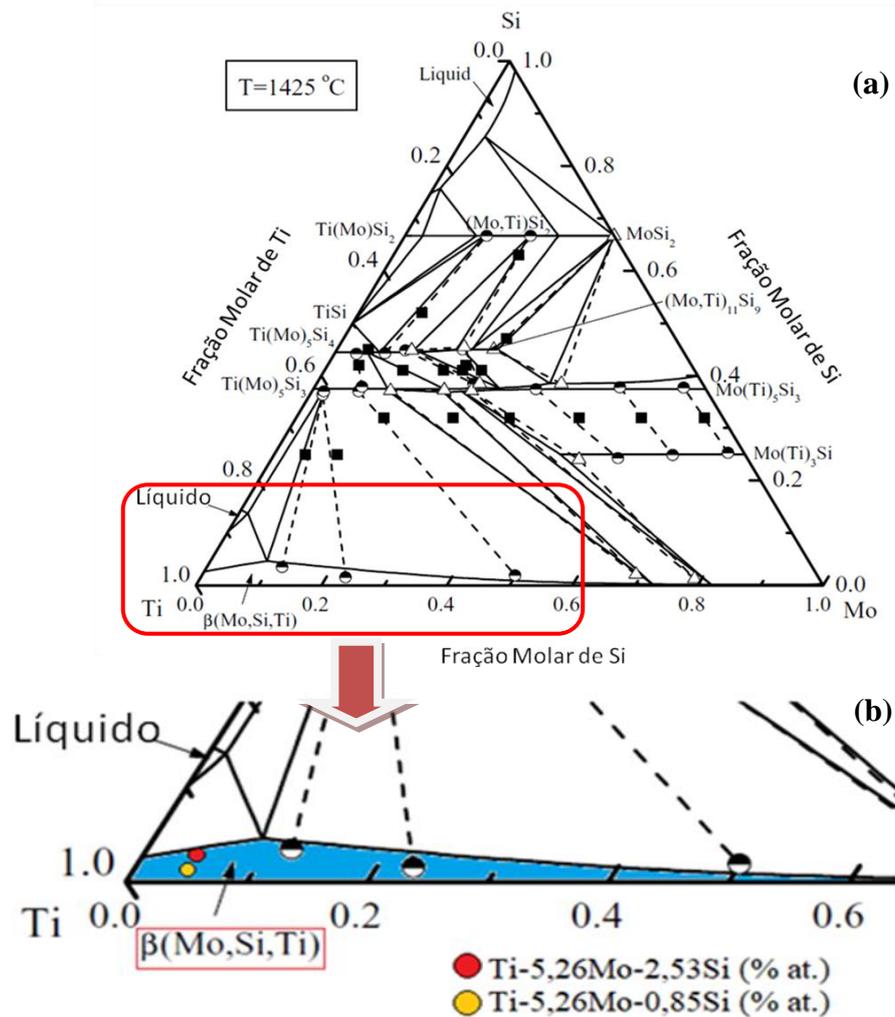


Figura 5.3. (a) Isoterma a $1425^\circ C$ do sistema Ti-Mo-Si proposta por YANG *et al.* (2003); (b) ampliação de parte da isoterma mostrando o campo de existência da fase β e as composições das ligas estudadas com adições de Si. As composições são expressas em % atômica.

Outro fato observado no difratograma de raios-X da liga com 0,5% de Si é a presença de ω (Figura 5.2b). Segundo KIM *et al.* (2006), o silício é um elemento β -estabilizador que promove a supressão desta fase. No estudo de ligas Ti-35Nb-xSi realizado por TAVARES *et al.* (2015) foi observada uma redução significativa na

densidade de seus precipitados para uma concentração de 0,55% de Si. Entretanto, para liga Ti-10Mo-0,5Si, tal concentração de silício parece não ter interferido, de forma significativa, em seu mecanismo de formação, uma vez que o pico a $79,5^\circ$ da fase ω é ainda bem evidente. No caso da liga com 1,5% de Si (Figura 5.2c), nenhum pico desta fase é notado, o que permite supor que, se ω ainda existe na amostra, sua fração de volume encontra-se abaixo do detectável por difração de raios-X.

Com o intuito de buscar mais informações sobre a formação do composto Ti_3Si , análises por MEV/EDS foram realizadas nas amostras. A Figura 5.4 mostra as imagens obtidas por elétrons secundários das superfícies das ligas Ti-10Mo-0,5Si e Ti-10Mo-1,5Si, sem ataque químico, com seus respectivos mapas de distribuição de Mo e Si. A Tabela 5.1 mostra as concentrações dos elementos Ti, Mo e Si por EDS em todas as ligas estudadas. Através da Figura 5.4, nota-se a presença de uma fase rica em Si a qual é condizente com a identificação do Ti_3Si . Este composto tem menor concentração de Mo em relação à matriz, como mostra os pontos enumerados como 1 na Tabela 5.1, encontrando-se de forma dispersa dentro dos grãos na liga com 0,5% de Si. Para a liga com 1,5% de Si, o composto é observado nos contornos e no interior dos grãos. Pelas Figuras 5.4a e 5.4d, verifica-se que a maioria das partículas tem tamanho inferior a 5 μm . As regiões mais escuras dentro dos grãos de β , observadas na Figura 5.1c devem, portanto, realmente indicarem as regiões de maiores concentrações desses compostos, as quais foram mais susceptíveis ao ataque químico.

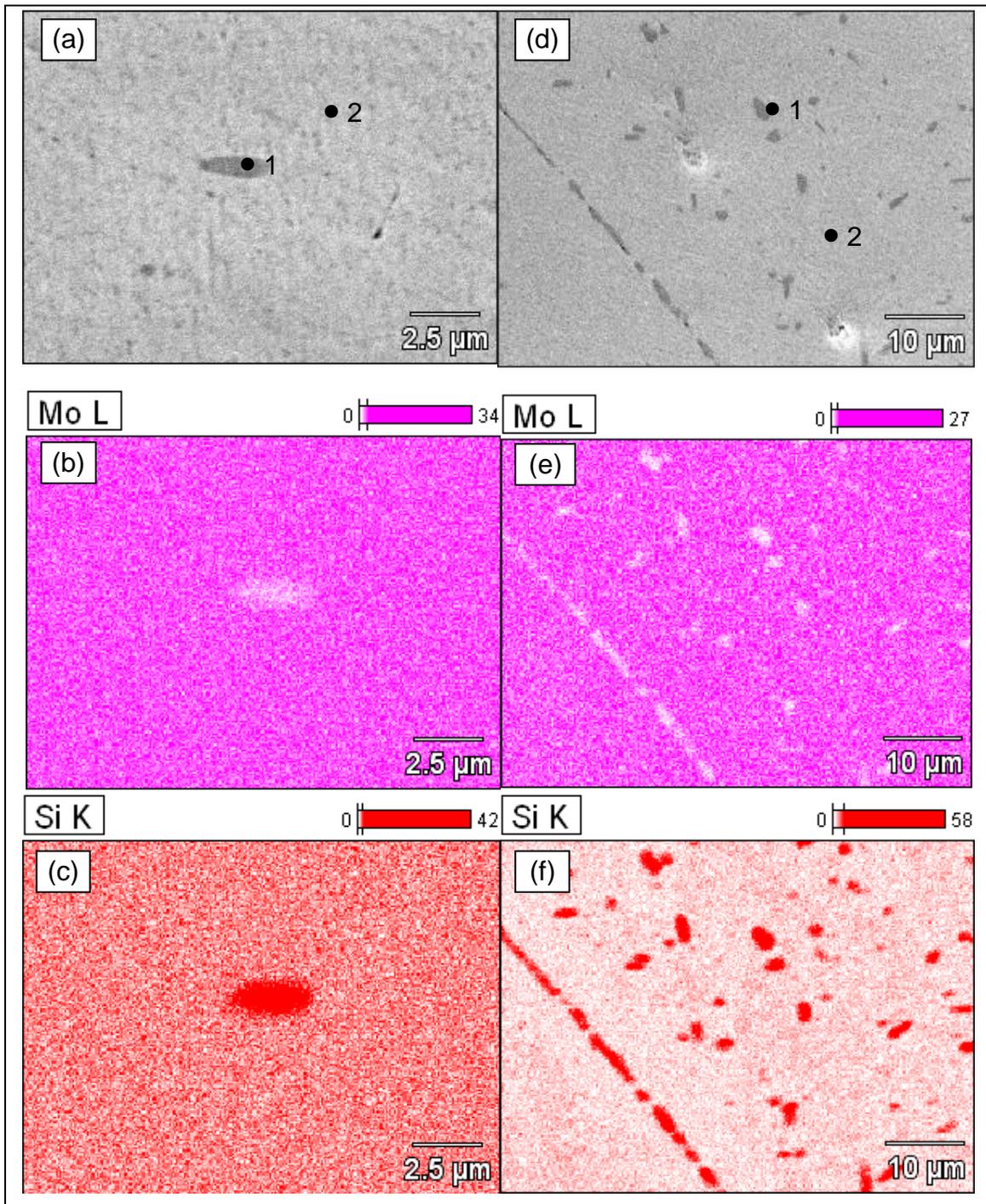


Figura 5.4. Imagens de elétrons secundários e mapas de distribuição de elementos (Mo e Si) de ligas Ti-10Mo-xSi, sem ataque químico, submetidas a tratamento térmico a 1.000 °C e resfriadas em água com $x = 0,5$ (a,b,c) e $x = 1,5$ (d,e,f).

Tabela 5.1. Composições por EDS de amostras Ti-10Mo-xSi tratadas termicamente a 1.000°C e resfriadas em água. Os pontos 1 e 2 das ligas com 0,5% e 1,5% de Si são indicados nas Figuras 5.4a e 5.4d, respectivamente.

Composição Nominal (% em peso)	Regiões Analisadas	Composições obtidas por EDS (% em peso)		
		Ti	Mo	Si
Ti-10Mo	Área selecionada	89,80	10,20	-
Ti-10Mo-0,5Si	Ponto 1	84,15	7,95	7,91
	Ponto 2	87,19	12,25	0,56
Ti-10Mo-1,5Si	Ponto 1	75,43	1,34	23,22
	Ponto 2	87,72	10,79	1,50

Um refinamento dos grãos de β também é notado visualmente ao comparar as microestruturas das ligas (Figura 5.1), sendo mais evidente na concentração de 1,5% de Si. De acordo com a literatura (BERMINGHAM *et al.*, 2008; YUN-QING *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2012), o silício atua como um forte refinador de grão em ligas de titânio, perdendo somente para B e O. Tal refinamento é considerado ocorrer por meio de mecanismos de nucleação e/ou a formação de silicetos nos contornos de grãos. Portanto, na liga com 1,5% de Si, a maior redução do tamanho de grão pode ser atribuída à contribuição dos dois fenômenos.

5.2. COMPORTAMENTO MECÂNICO

A Figura 5.5 apresenta as medidas de dureza Vickers das ligas Ti-10Mo-xSi com concentrações de 0, 0,5 e 1,5 % de Si, tratadas termicamente a 1000°C e resfriadas em água, onde é possível observar um aumento significativo de seus valores com as adições de Si, de $(332,7 \pm 7,6)$ HV na liga Ti-10Mo para $(355,12 \pm 5,3)$ HV na liga Ti-10Mo-0,5Si e $(370,7 \pm 5,3)$ HV na liga Ti-10Mo-1,5Si.

O aumento da dureza com as adições de silício, apresentado na Figura 5.5, pode ser atribuído principalmente ao efeito de endurecimento por solução sólida causado pela adição do Si e, como contribuição secundária, a presença de partículas de Ti_3Si .

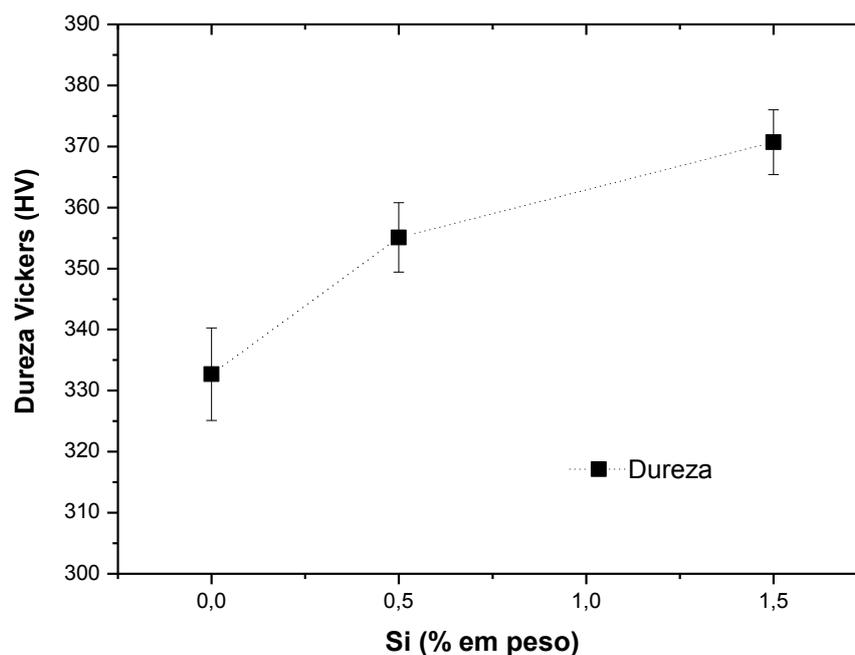


Figura 5.5. Dureza Vickers de ligas Ti-10Mo-xSi com x = 0, 0,5 e 1,5 (% em peso).

No estudo de ligas Ti-10Mo-xSi com concentrações de Si de 0 a 2,0% em peso realizados por OH *et al.* (2015), na condição bruta de fusão, foi observada a mesma tendência de elevação da dureza com o aumento do teor de Si (Figura 3.5). A liga Ti-10Mo, apresentou uma dureza de 435 HV. Nas concentrações de 0,25% e 2,0% de Si, as durezas foram de 459 HV e 601 HV, respectivamente. O aumento da dureza foi justificado pelos autores como o resultado do endurecimento por solução sólida devido aos átomos de Si, pelo refinamento dos grãos causado pelo mesmo elemento de liga, e pelo surgimento dos compostos intermetálicos Ti_5Si_3 nas ligas a partir de 1,5% de Si.

O forte efeito de endurecimento por solução sólida que o silício exibe já foi relatado no estudo de ligas Ti-Nb realizado por ZHANG *et al.* (2013). Segundo os autores, o endurecimento por solução sólida é dependente do raio atômico e do número de elétrons de valência dos átomos de soluto. No caso do silício, sua contribuição vem da grande diferença entre seu raio atômico (1,18 Å) e do Ti (1,44 Å), já que ambos possuem o mesmo número de elétrons de valência ($e/a = 4$).

Considerando o perfil do gráfico de dureza visto na Figura 5.5, vale ressaltar que a fase ω foi identificada por difração de raios-X em todas as ligas, exceto na liga com 1,5% de Si. Sabe-se, através da literatura, que a presença de ω conduz a altos valores de dureza (HO, *et al.*, 1999; ZHOU, *et al.*, 2004). Como tal fase produz aumento da

dureza, seria esperado outro perfil para curva devido à redução da densidade de seus precipitados. Isso mostra que o efeito de endurecimento por solução sólida do Si é pronunciado o suficiente para alterar essa tendência de queda.

Para o aumento da dureza, deve-se também levar em conta que houve uma provável contribuição do composto intermetálico Ti_3Si de modo semelhante ao estudo de OH *et al.* (2015), como descrito anteriormente. O trabalho de OH e colaboradores abrange uma faixa mais ampla de concentrações de Si, contudo, é importante lembrar que sua condição é bruta de fusão, e isso resultou na formação de diferentes fases (β , α e α'') incluindo a presença do composto Ti_5Si_3 , o que produziu valores de dureza mais elevados que alcançados neste estudo.

O refinamento dos grãos provocado pela adição de silício é aqui considerado como fator menos provável de ter contribuído no aumento da dureza por se tratar de grãos relativamente grandes devido ao tratamento térmico a 1000° por 8h, mesmo para liga com adição de 1,5% de Si.

5.3. CARACTERIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIES DE LIGAS ANODIZADAS

5.3.1. Influência da Tensão de Anodização

Como citado anteriormente, a morfologia de formação e crescimento de nanotubos de TiO_2 podem ser controladas em função da concentração dos íons fluoretos, pH, teor de água no eletrólito, tempo de anodização e tensão ou corrente aplicada. Neste trabalho somente a influência da tensão de anodização foi investigada e os demais parâmetros foram mantidos constantes conforme vistos na Tabela 4.3. As micrografias obtidas com MEV-FEG das ligas anodizadas a diferentes tensões (5V, 10V, 20V e 40V), por 6 horas, em temperatura ambiente, agitação constante e com uma taxa de varredura de 3V/min., apresentaram morfologias típica de nanoporos e nanotubos de TiO_2 , conforme pode ser observado nas Figuras 5.6-5.8 para as ligas Ti-10Mo, Ti-10MoSi-0,5 e Ti-10Mo-1,5Si, respectivamente. As imagens comprovam que os diâmetro e organização dos nanotubos são influenciados diretamente pela tensão

aplicada na anodização, conforme foi apresentado nos estudos de MACAK *et al.* (2008).

Dentre as tensões de anodização que foram aplicadas na liga Ti-10Mo (Figura 5.6a-d), pode-se observar que em 5V a superfície é formada por nanoporos e alguns nanotubos começam a surgir.

Com o aumento da tensão para 10V, os nanoporos se transformam em nanotubos são visualizados com diâmetros aparentemente uniforme. Em 20V observam-se nanotubos com maiores diâmetros e provavelmente maiores comprimento, contudo uma imagem de seção transversal seria necessária para uma melhor comprovação deste fato. No entanto, de acordo com os estudos de LOCKMAN *et al.* (2013), o efeito da tensão de anodização sobre o diâmetro e comprimento dos nanotubos pode estar relacionado com os poros que são formados durante a fase inicial do processo de anodização, em amostras anodizadas com tensões maiores, ocorre uma maior dissolução do óxido por conta de um aumento do campo elétrico. Isto resulta no surgimento de poros mais precocemente fazendo com que os nanotubos se tornem maiores ao longo do tempo de anodização.

A imagem da liga anodizada na tensão de 40V (Figura 5.6d), mostra que os nanotubos foram destruídos. Esses resultados estão consistentes com os encontrados por MACAK *et al.* (2007) e OLIVEIRA *et al.* (2013). Segundo os autores, o uso de tensões baixas (em torno de 5V) dificulta a formação e auto-organização dos nanotubos quando comparadas a tensões maiores. Entretanto, foi observado que existe uma tensão ideal, combinada com os demais fatores já mencionados, para o crescimento organizado dos mesmos. Caso essa tensão seja excessiva, a velocidade de dissolução é mais elevada que a de formação e as paredes dos nanotubos são destruídas. Assim as imagens mostram que para a liga Ti-10Mo, 40 V se caracterizou em uma tensão muito elevada.

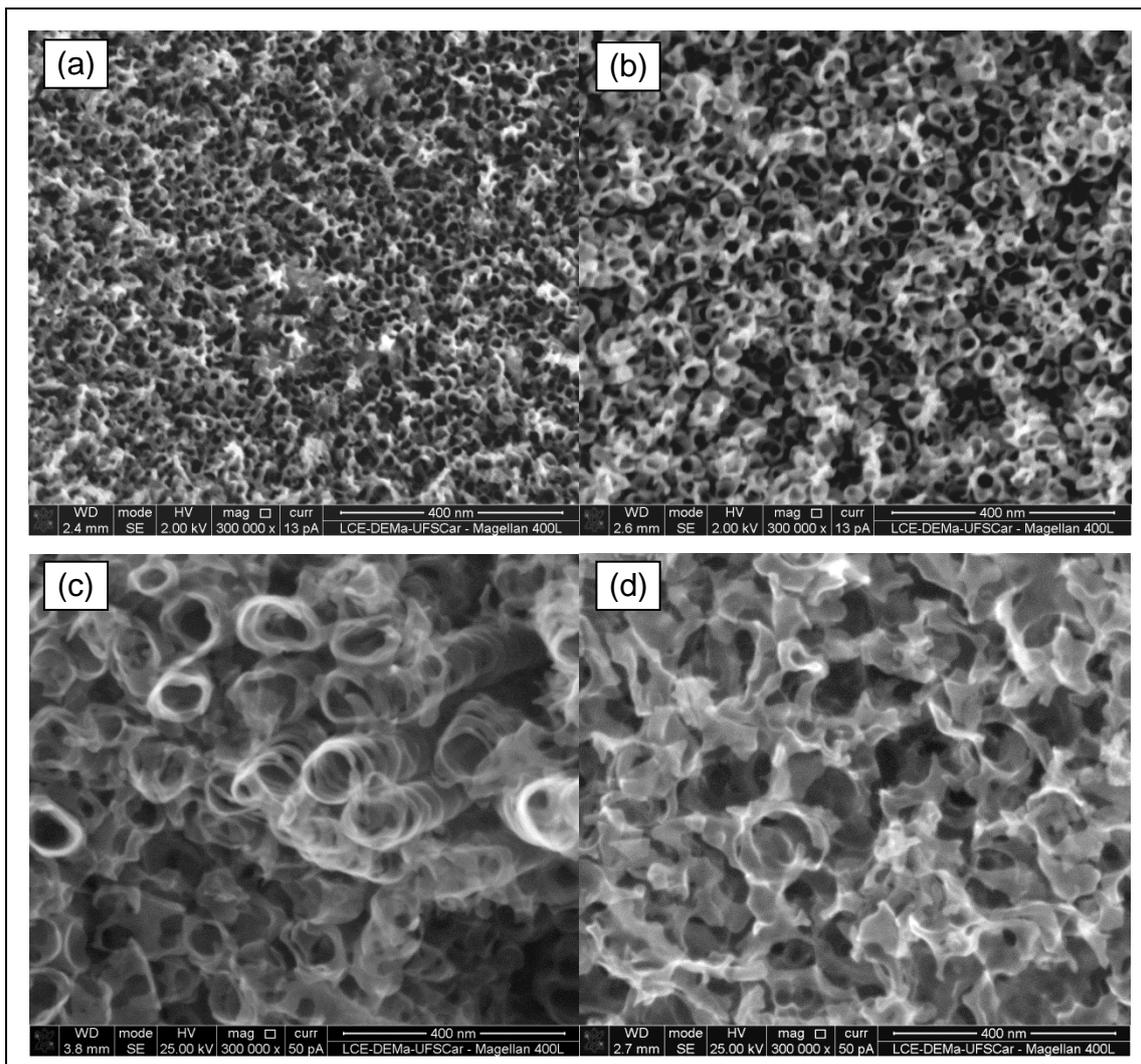


Figura 5.6. Imagens (MEV) de amostras de composição Ti-10Mo anodizadas a 5V (a), 10V (b), 20V (c) e 40V (d) por 6h.

A influência da tensão de anodização também foi investigada na liga Ti-10Mo-0,5Si. Através das Figuras 5.7a-d, pode-se perceber que para esta liga, na tensão de 5V, nanoporos aparecem na superfície indicando o início da formação dos nanotubos. Contudo, em 10V, já observam-se nanotubos bem irregulares e com as paredes destruídas. As imagens mostram ainda que nas tensões de 20V e 40V (Figura 5.7d-e, respectivamente), a superfície da liga apresenta uma topografia em que os nanotubos já foram completamente destruídos, surgindo então uma camada de óxido totalmente desorganizada. Assim, ao que tudo indica, para esta composição, uma tensão entre 5 e 10V seria a ideal para a formação de nanotubos mais regulares.

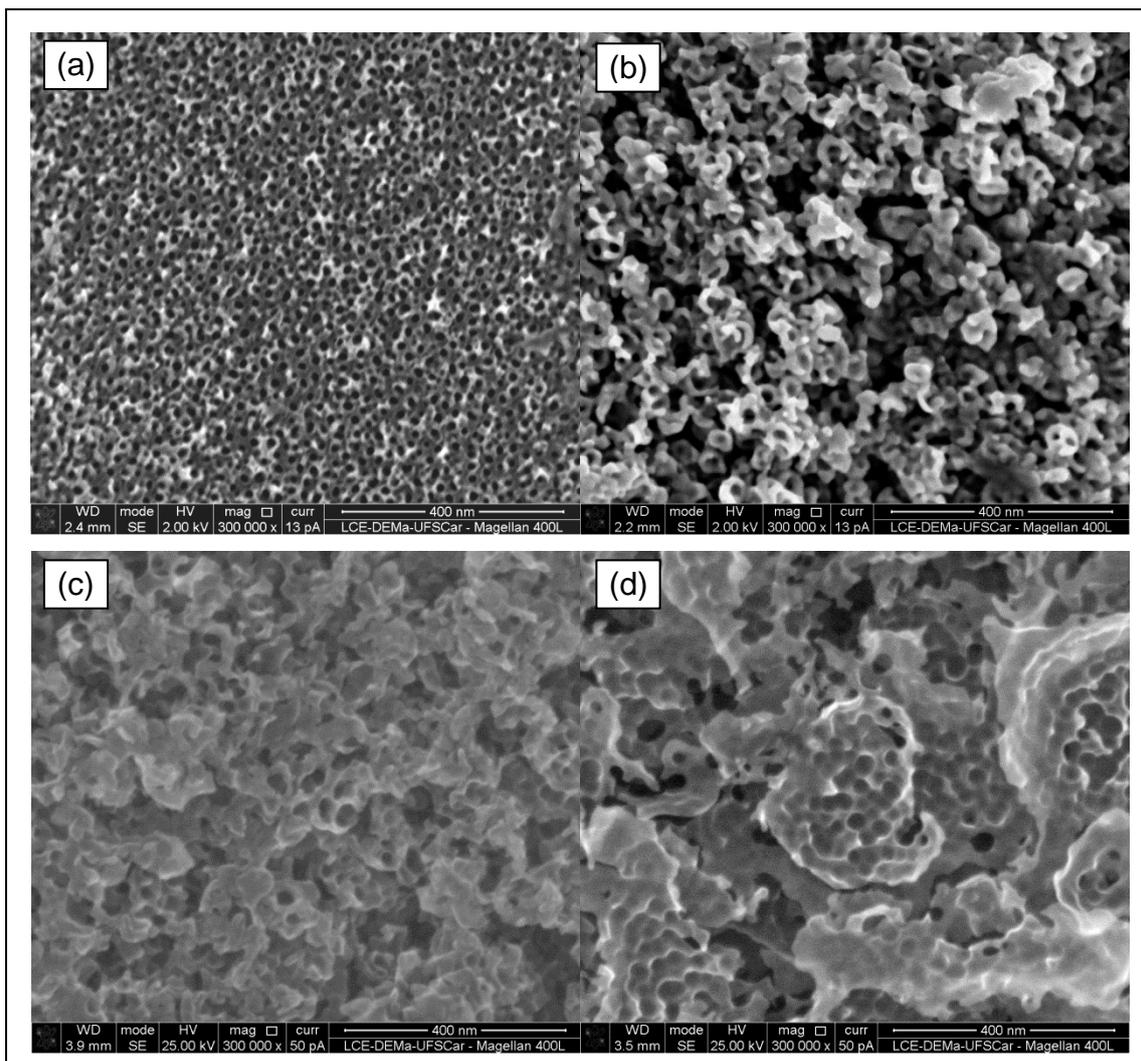


Figura 5.7. Imagens (MEV) de amostras de composição Ti-10Mo-0,5Si anodizadas a 5V (a), 10V (b), 20V (c) e 40V (d) por 6h.

Nas ligas Ti-10Mo-1,5Si, mais uma vez pode ser comprovada a forte influência da tensão aplicada no processo de formação dos nanotubos, conforme pode ser visto nas imagens da Figura 5.8a-d. É importante salientar que para esta composição, a tensão de 5V não apresenta os nanoporos, mas sim uma superfície já com nanotubos, muito embora os mesmos sejam desorganizados. A micrografia referente à tensão de 10V mostra uma superfície mais organizada quando comparada às outras tensões investigadas. Além disso, para esta composição, os nanotubos parecem mais uniformes que os obtidos em 10V nas ligas Ti-10Mo e Ti-10Mo-0,5Si, Figuras 5.6b e 5.7b, respectivamente. Mais uma vez, as tensões de 20 e 40V são altas o suficiente para

destruir os nanotubos e para a tensão de 40V resta sobre a superfície apenas uma camada de óxido desorganizada.

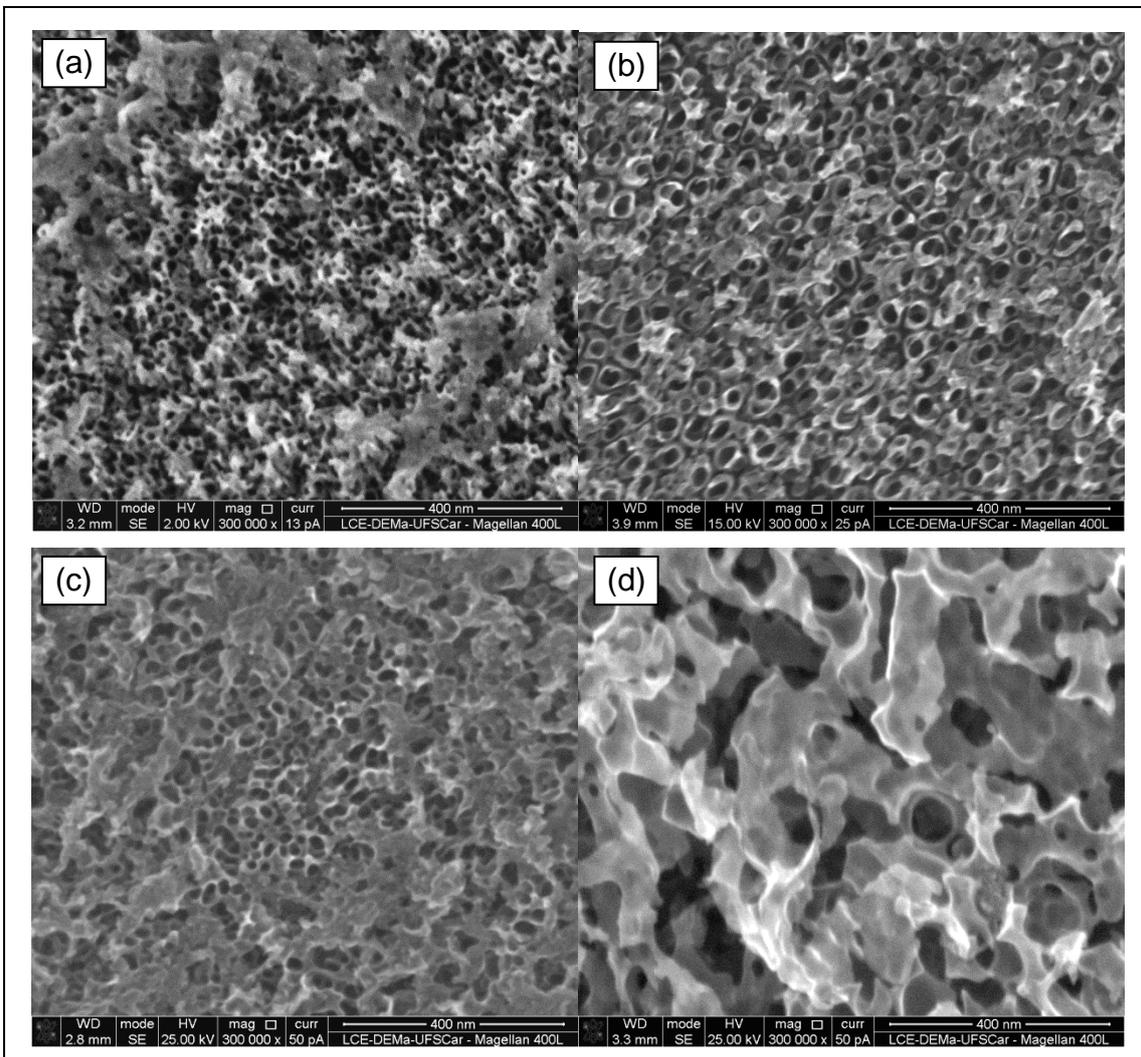


Figura 5.8. Imagens (MEV) de amostras de composição Ti-10Mo-1,5Si anodizadas a 5V (a), 10V (b), 20V (c) e 40V (d) por 6h.

Portanto, a partir das micrografias pode-se concluir que as ligas Ti-10Mo-xSi apresentaram uma superfície com nanotubos mais bem formados quando foram submetidos a tensão de anodização de 10V comparadas as outras tensões investigadas neste estudo.

5.3.2. Influência Microestrutural das Ligas

Assim como a tensão, a microestrutura da liga influencia diretamente na morfologia e crescimento dos nanotubos. As micrografias obtidas pelo MEV-FEG, mostraram que nas três composições a anodização em 5V, apresenta uma superfície com nanoporos e com a formação de nanotubos de TiO_2 em várias regiões, conforme pode ser observado na Figura 5.9a-c.

No entanto, na liga Ti-10Mo-1,5Si (Figura 5.9c) é possível observar camadas de óxidos irregulares distribuídas ao logo da superfície. A ausência de uma camada nanoestruturada mais uniforme pode estar associada à tensão de anodização usada ou até mesmo a necessidade de uma melhor homogeneização do eletrólito durante o processo. A agitação utilizada, pode não ter sido eficiente, ao ponto de distribuir uniformemente sobre a superfície da liga, os íons F^- que são responsáveis pela dissolução do óxido gerado inicialmente. Assim, um gradiente de concentração dos íons fluoreto pode ter se formado sobre a superfície, onde as regiões de maior concentração deste íon favoreceu o formação dos nanotubos e nas regiões mais carentes houve um acúmulo de óxido. Outro parâmetro que poderia estar influenciando neste caso é o tempo de anodização. Contudo, MACAK *et al.* (2008) e OLIVEIRA *et al.* (2013) afirmam através dos seus estudos, que o tempo de 6h é suficiente para chegar à terceira etapa do processo de formação dos nanotubos, que envolve o equilíbrio do crescimento da camada de óxido e sua dissolução parcial com a separação dos poros (Figura 3.8d-e).

Embora esses parâmetros devam ser levados em consideração, a microestrutura pode estar influenciando fortemente no mecanismo de formação dos nanotubos. Segundo CAMPANELLI *et al.* (2017), existem taxas diferentes de formação dos nanotubos quando fases diferentes são observadas no material. De acordo com o autor, para a liga Ti-6Al-7Nb, a fase α mais pobre em nióbio é mais suscetível ao ataque e forma nanotubos mais rapidamente que a fase β mais rica em nióbio. Assim, enquanto os nanotubos já estão formados sobre a fase α , em β apenas uma camada nanoestruturada foi observada, indicando que o processo de formação dos nanotubos nesta região está se iniciando.

Em relação à liga Ti-10Mo-1,5Si é importante ressaltar, que compostos intermetálicos, Ti_3Si , foram encontrados em grande quantidade, nos contornos e no interior do grão β conforme vistos nas análises por MEV/EDS na Figura 5.4 e nas análises de DRX (Figura 5.2c). Assim, estes compostos intermetálicos podem provocar uma maior resistência ao rompimento da camada de óxido formada inicialmente, retardando o surgimento dos microporos e posterior formação dos nanotubos.

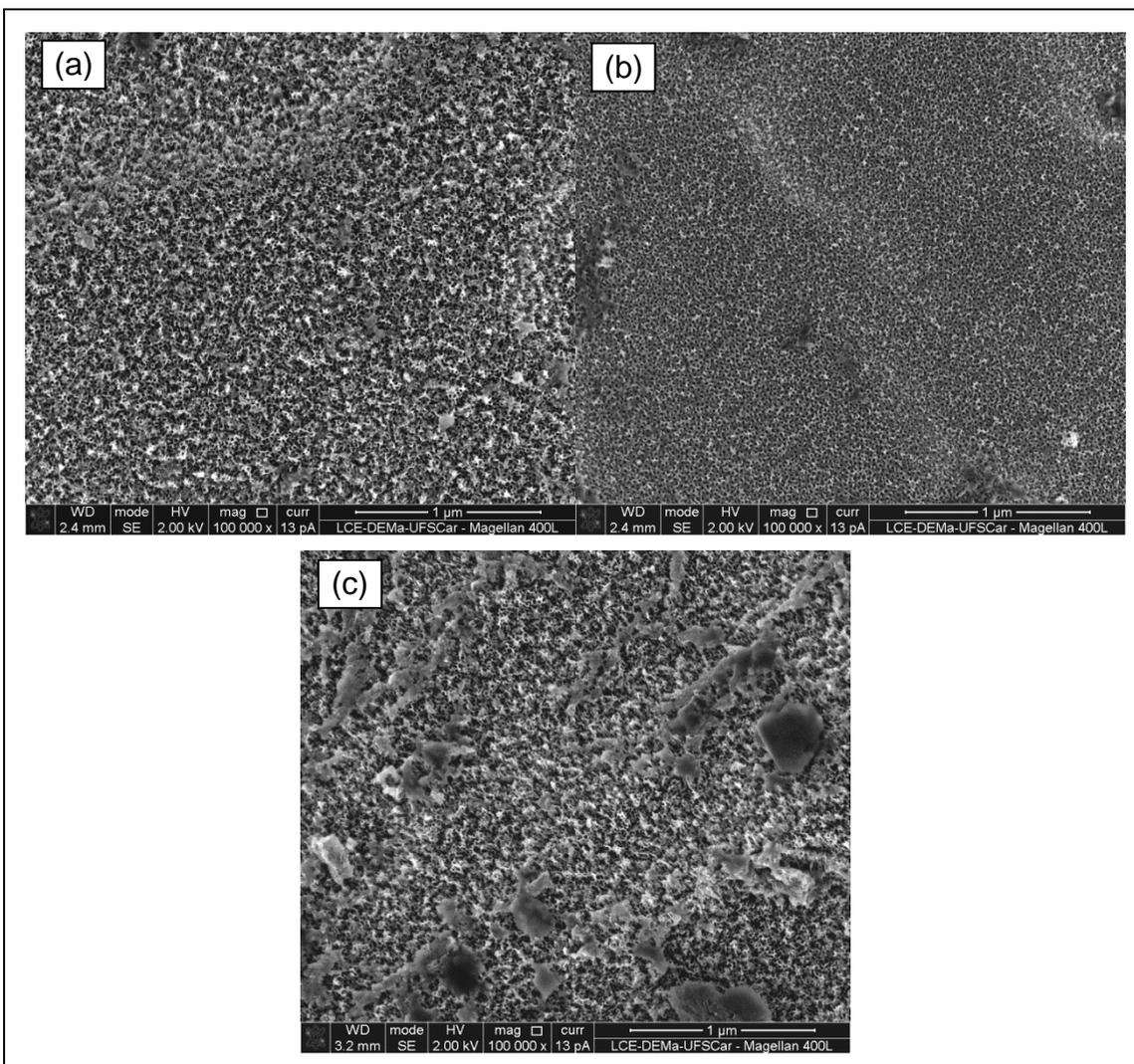


Figura 5.9. Imagens (MEV) de amostras anodizadas a 5V por 6h de composições Ti-10Mo (a), Ti-10Mo-0,5Si (b) e Ti-10Mo-1,5Si (c).

Na tensão de 10V, a hipótese levantada acima sobre a influencia da microestrutura influenciar no mecanismo de formação de nanotubos na liga Ti-10Mo-1,5Si ganha um pouco mais de consistência. Pode-se observar que para esta composição

(Figura 5.10c-d), foram verificadas regiões com nanotubos em diferentes estágios. Essa nanoestrutura de fato deve estar relacionada com a formação dos compostos intermetálicos ricos em silício, Ti_3Si , nos contornos e no interior dos grãos, originados do tratamento térmico a $1000^\circ C$ (MASUMOTO *et al.*, 2006). A imagem mostra claramente que nas regiões ricas em Ti_3Si , o estágio corresponde ao início do processo (formação dos nanoporos), por outro lado na matriz β os nanotubos já estão formados. Como nas ligas Ti-10Mo e Ti-10Mo-0,5Si, o composto intermetálico Ti_3Si não existe ou se apresenta em quantidade muito reduzida, os nanotubos crescem mais rapidamente (Figura 5.10a-b).

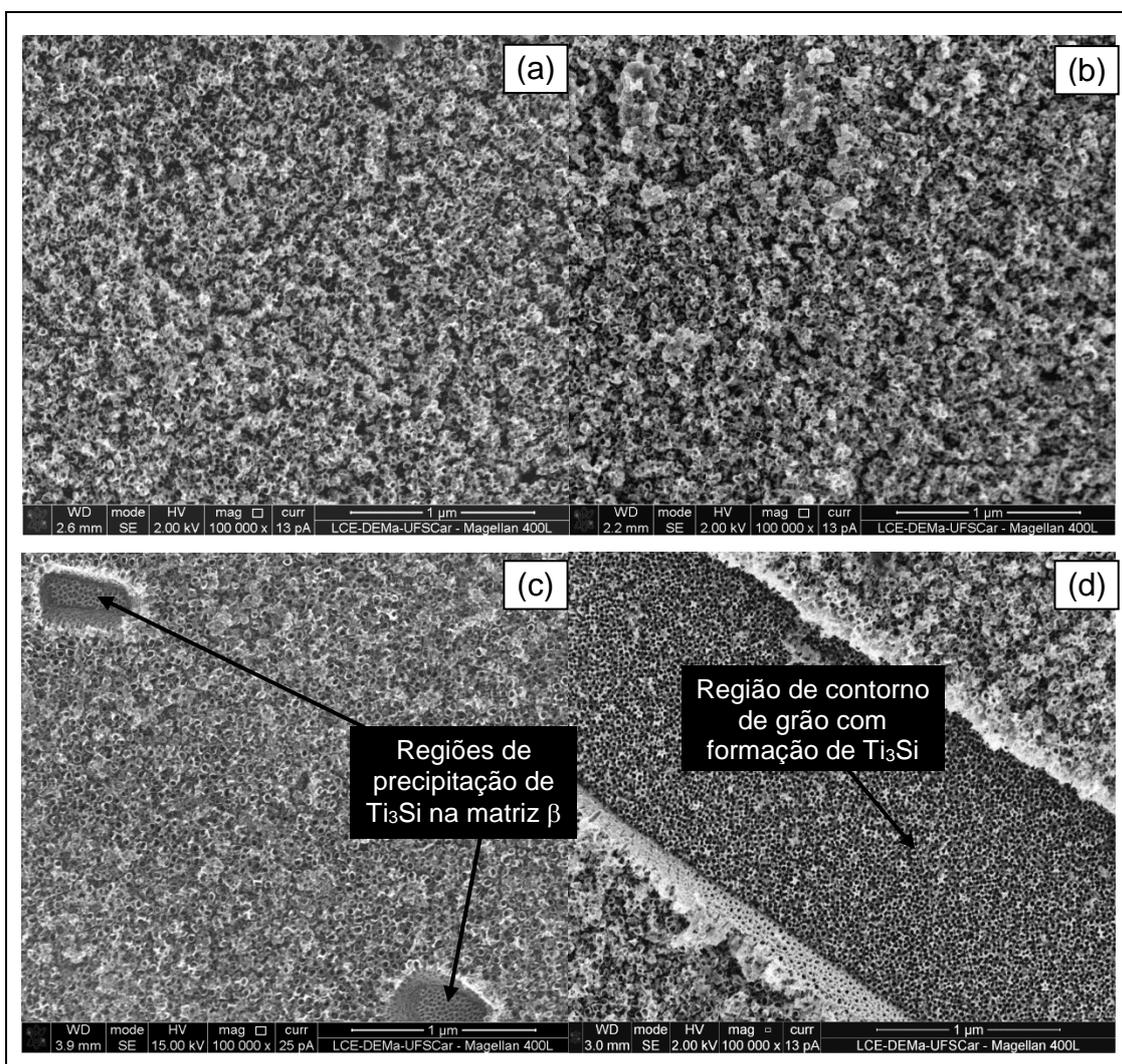


Figura 5.10. Imagens (MEV) de amostras anodizadas a 10V por 6h de composições Ti-10Mo (a), Ti-10Mo-0,5Si (b) e Ti-10Mo-1,5Si (c-d).

Dentre as ligas de Ti anodizadas a 20V, a única que apresentou a formação de nanotubos crescidos foi a Ti-10Mo, todavia, os nanotubos apresentados não foram uniformes, uns estão mais crescidos que os outros e com diâmetros visualmente diferentes. As outras duas ligas com silício, Ti-10Mo-0,5Si e Ti-10Mo-1,5Si, apresentaram em suas micrografias uma camada de óxido não uniforme com nanotubos visivelmente destruídos.

O fato de somente a liga Ti-10Mo apresentar uma superfície com nanotubos ainda formados pode estar ligado a ausência do silício na composição. Contudo para tal comprovação seria necessário uma análise mais detalhada da composição das camadas nanoestruturas através da técnica de XPS, infelizmente essa análise não foi realizada neste estudo.

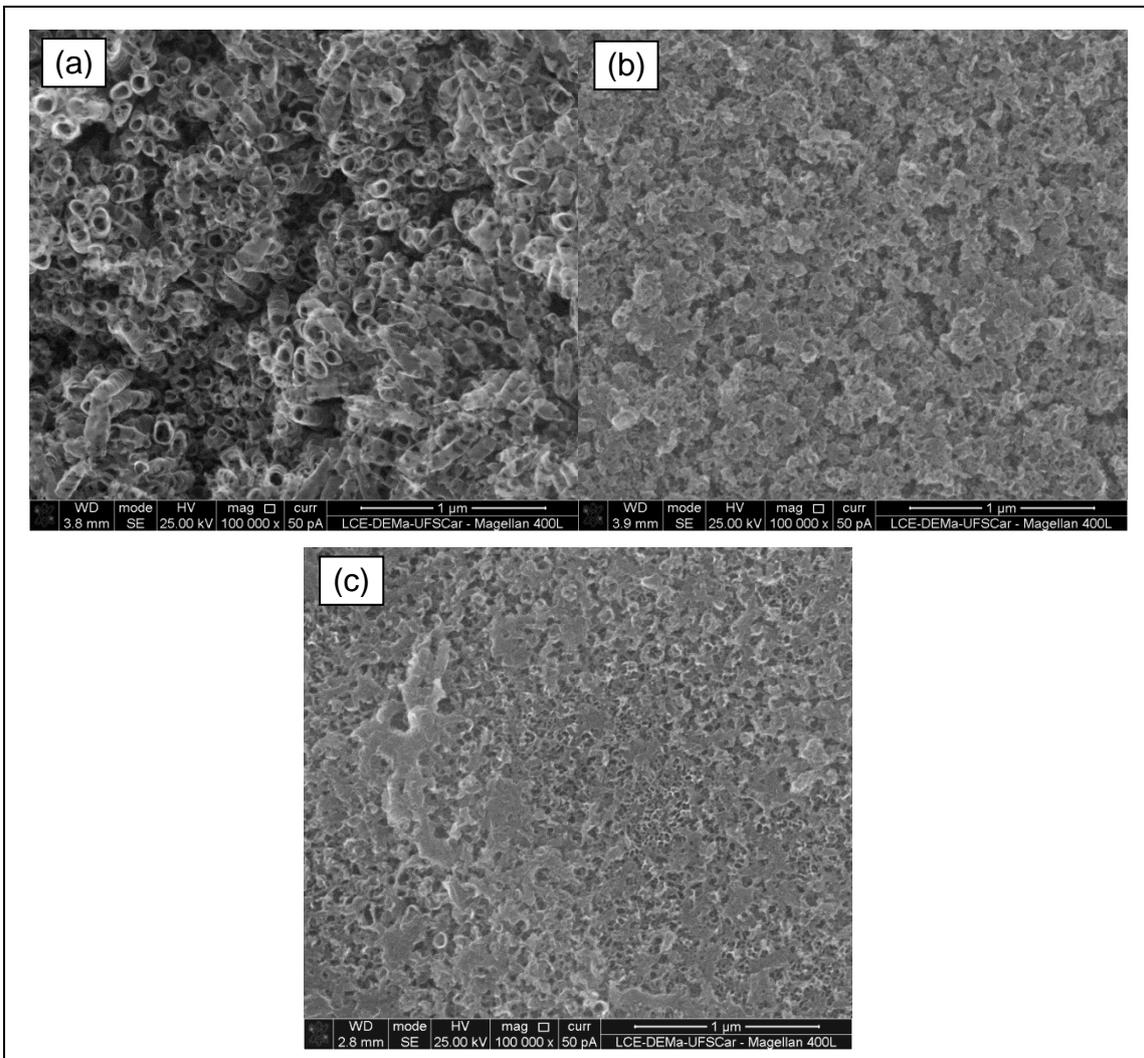


Figura 5.11. Imagens (MEV) de amostras anodizadas a 20V por 6h de composições Ti-10Mo (a), Ti-10Mo-0,5Si (b) e Ti-10Mo-1,5Si (c).

Por fim, para a anodização em 40V (Figura 5.12a-c), somente uma camada de óxido não uniforme pode ser observada e conforme já discutido no tópico 5.3.1, nesta tensão a cinética de destruição dos nanotubos é maior que a formação dos mesmos. Assim, em tensões que excedem a tensão ótima de formação dos nanotubos, a influência da microestrutura não pode ser observada e neste caso provavelmente a influencia composicional seja o fator mais relevante sobre a natureza do óxido formado no final do processo.

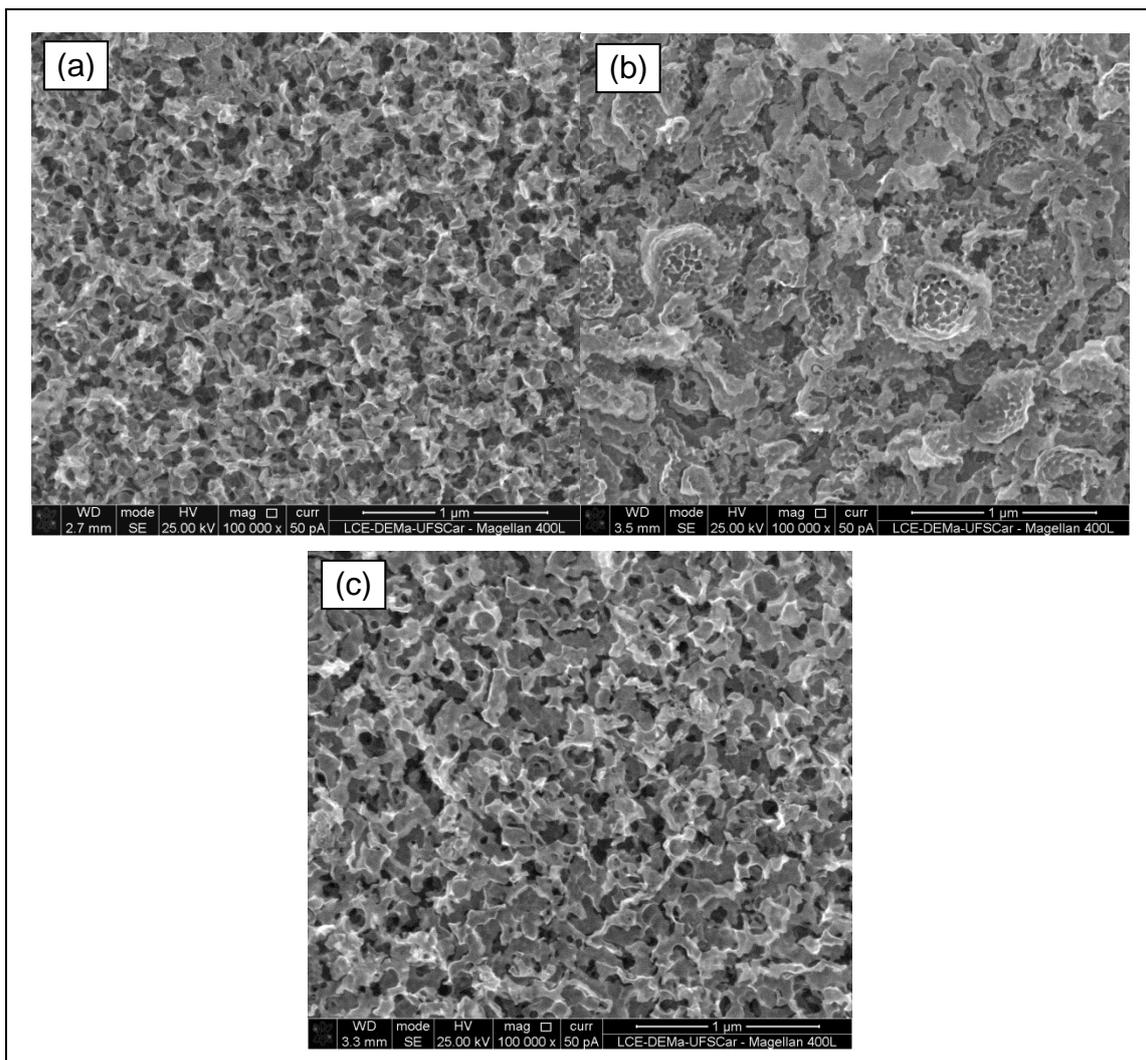


Figura 5.12. Imagens (MEV) de amostras anodizadas a 40V por 6h de composições Ti-10Mo (a), Ti-10Mo-0,5Si (b) e Ti-10Mo-1,5Si (c).

5.4. RESISTÊNCIA À CORROSÃO

Neste trabalho, camadas de óxido nanoestruturadas foram obtidas via processo de anodização, com um dos objetivos de melhorar a resistência à corrosão das ligas Ti-10Mo-xSi. No entanto, para avaliar se tal objetivo foi alcançado, ensaios eletroquímicos nas ligas antes e após anodização foram realizados e são apresentados a seguir.

5.4.1. Curvas de Polarização Anódica das Ligas Antes da Anodização

A resistência à corrosão das ligas Ti-10Mo-xSi sem anodizar foi avaliada através de curvas de polarização anódicas e são mostradas na Figura 5.13. Através das curvas é possível identificar que as ligas contendo Si em suas composições aumentaram significativamente a resistência à corrosão em meio SBF. Esse fato é notado pelo grande deslocamento das curvas na direção de menores densidades de corrente em relação à curva da liga sem Si. Além disso, as ligas com silício apresentam um comportamento típico de “metais-válvulas” onde uma região de passivação (patamar de corrente) é observada.

É importante notar que a passivação se estende por uma longa faixa de potencial e a camada de óxido protetor se forma bem próximo ao potencial de corrosão (E_{corr}). Esse comportamento não é observado para a liga Ti-10Mo, embora o E_{corr} das três ligas seja o mesmo, em torno de 5,03 mV. A liga sem Si apresenta uma curva de polarização com aumento contínuo da densidade de corrente. Contudo é importante ressaltar que mesmo na ausência do silício, as densidades de corrente observadas para o material são baixas e isso torna-se ainda mais interessante quando o Si é adicionado à liga, como mostra a curva em detalhe da região de baixas densidades de corrente na Figura 5.13.

Ainda para as ligas contendo silício, pode-se notar que a variação deste elemento não provocou mudanças significativas no que diz respeito aos valores de potencial de corrosão (E_{corr}), potencial de pite (E_{pite}), corrente de passivação (I_{pass}) e potencial de repassivação (E_{rep}) como mostra a Tabela 5.2.

Contudo, vale ressaltar que os potenciais de pite das duas ligas com Si são acima de +1V. De acordo com CHELARIU *et al.* (2017), esse comportamento é muito

importante pois como as ligas estudadas são destinadas a possíveis aplicações biomédicas, potenciais acima deste valor não foram registrados no corpo humano, assim, uma vez formado o filme de óxido protetor, este tende a se manter estável protegendo o implante contra os processos corrosivos.

Tabela 5.2. Parâmetros eletroquímicos aproximados das ligas Ti-10Mo-0,5Si e Ti-10Mo-1,5Si.

Ligas	E_{corr} (mV)	E_{pite} (V)	E_{rep} (V)	I_{pass} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Ti-10Mo-0,5Si	+5,03	+1,50	+1,84	21,00
Ti-10Mo-1,5Si	+5,03	+1,40	+1,84	26,00

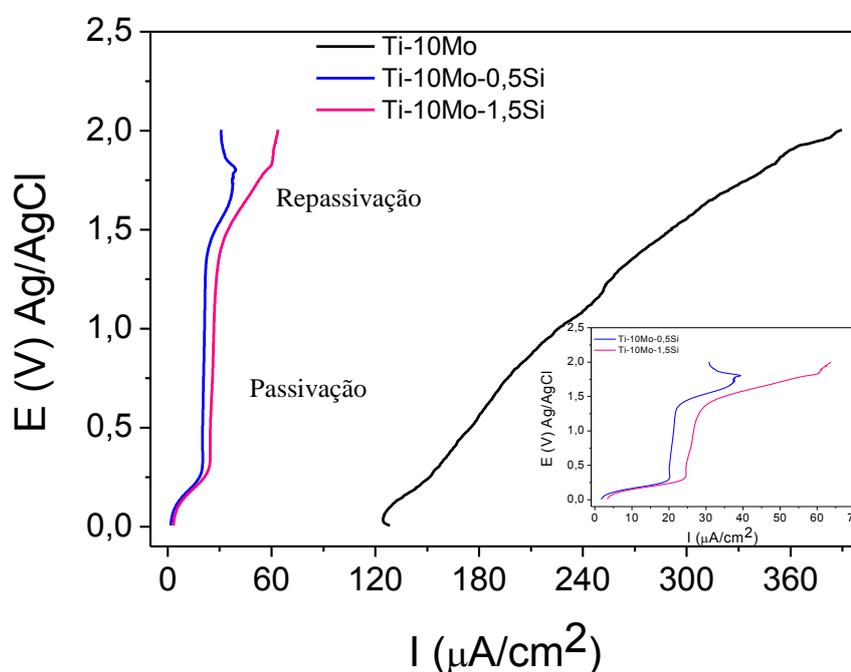


Figura 5.13. Curvas de polarização anódica das ligas Ti-10Mo-xSi ($x=0; 0,5$ e $1,5$), sem anodizar, em meio SBF.

A resistência à corrosão das ligas Ti-10Mo-xSi pode ser melhor compreendida quando levamos em conta a microestrutura das mesmas. As análises de DRX e metalografia comprovam que a adição de Si favorece a retenção da fase β e segundo relatos da literatura esta fase favorece o aumento da resistência à corrosão (ALMEIDA *et al.*, 2014). Um comportamento semelhante foi observado por TAVARES *et al.* (2014), em relação a resistência à corrosão em ligas Ti-35Nb contendo adições de Si (0; 0,15; 0,35; 0,55; % em peso) com tratamento térmico que favoreceu a estabilidade da fase β , aumentando a resistência à corrosão nas ligas.

Embora as ligas com 0,5 e 1,5% de Si tenham comportamento eletroquímico semelhante, a primeira mostra um desempenho ainda melhor que a segunda. Mais uma vez a microestrutura pode explicar o que pode estar acontecendo. A liga com teor de 1,5% de Si forma o composto intermetálico, Ti_3Si , esse composto empobrece a matriz de β (ponto 2) e enriquece o precipitado (ponto 1), conforme pode ser visto na Figura 5.4 e na Tabela 5.1. Com a matriz de β empobrecida em silício e o precipitado enriquecido, várias microcélulas galvânicas podem se formar na superfície da liga em função da diferença de potencial gerada e assim os processos corrosivos são favorecidos.

Na literatura, são encontrados trabalhos estudando a influência do Mo na resistência à corrosão de aços inoxidáveis (PARDO *et al.*, 2008; MESQUITA *et al.*, 2013; MESQUITA *et al.*, 2012), mas a influência deste elemento na resistência à corrosão de ligas de titânio é pouco relatado (ALMEIDA *et al.*, 2014). De qualquer forma, todos os trabalhos ressaltam a contribuição positiva do molibdênio na resistência à corrosão das ligas, sobretudo na corrosão por pite. Segundo PARDO *et al.* (2008), o molibdênio atua melhorando a resistência à corrosão por pite nos aços inox, porque pode formar o composto $FeMoO_4$ na camada mais externa do óxido potencializando seu efeito protetor. Um mecanismo semelhante pode estar ocorrendo nas ligas aqui estudadas, onde o composto $TiMoO_4$ faz o papel do $FeMoO_4$ nos aços inox. Contudo mais uma vez uma análise de XPS seria importante para confirmar tal hipótese.

Por fim, não se deve deixar de notar o comportamento da liga Ti-10Mo. Com base nos trabalhos citados acima, o molibdênio contribui para minimizar o problema de corrosão por pite. Na curva de polarização anódica, o pite é identificado pela quebra do filme de óxido protetor seguido do aumento da densidade de corrente. Contudo, a liga Ti-10Mo não forma esse filme, fato este respaldado pela ausência da região de passivação, somente observada nas ligas contendo silício. Assim, os resultados sugerem um efeito sinérgico entre o Mo e o Si para garantir a estabilidade desse filme de óxido. Muito provavelmente o óxido de silício (SiO_2) é também formado e além disso, o Si pode estar atuando como dopante na camada de óxido de titânio (Si/TiO_2), modificando as propriedades do filme passivo, garantido sua maior estabilidade e aumento a resistência à corrosão (JIANG *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2009).

Após a polarização anódica, as superfícies das ligas foram avaliadas por MEV e são apresentadas na Figura 5.14. Pode-se observar a presença de pite em todas as ligas, no entanto a liga Ti-10Mo-0,5Si (Figura 5.14b) parece apresentar uma superfície menos atacada, justificado mais uma vez o melhor desempenho desta em relação as outras composições. Os pites sobre a superfície da liga Ti-10Mo são visivelmente maiores que os das ligas contendo Si, sugerindo um ataque mais agressivo conforme também observado nas curvas de polarização. Em relação à liga Ti-10Mo-1,5Si, observa-se além dos pites, uma morfologia que indica uma parcial dissolução da camada de óxido formada, o que não é visível na liga com 0,5% de Si.

Esses resultados corroboram com as curvas de polarização onde observa-se que, para as ligas contendo silício, ocorre um aumento da corrente somente acima do potencial aproximado de 1,5V. Em relação à liga de 1,5% de silício, a corrente aumenta mais rapidamente que a liga de 0,5% de silício, sugerindo que, além dos pites formados, também há uma dissolução mais efetiva da camada de óxido anteriormente formada.

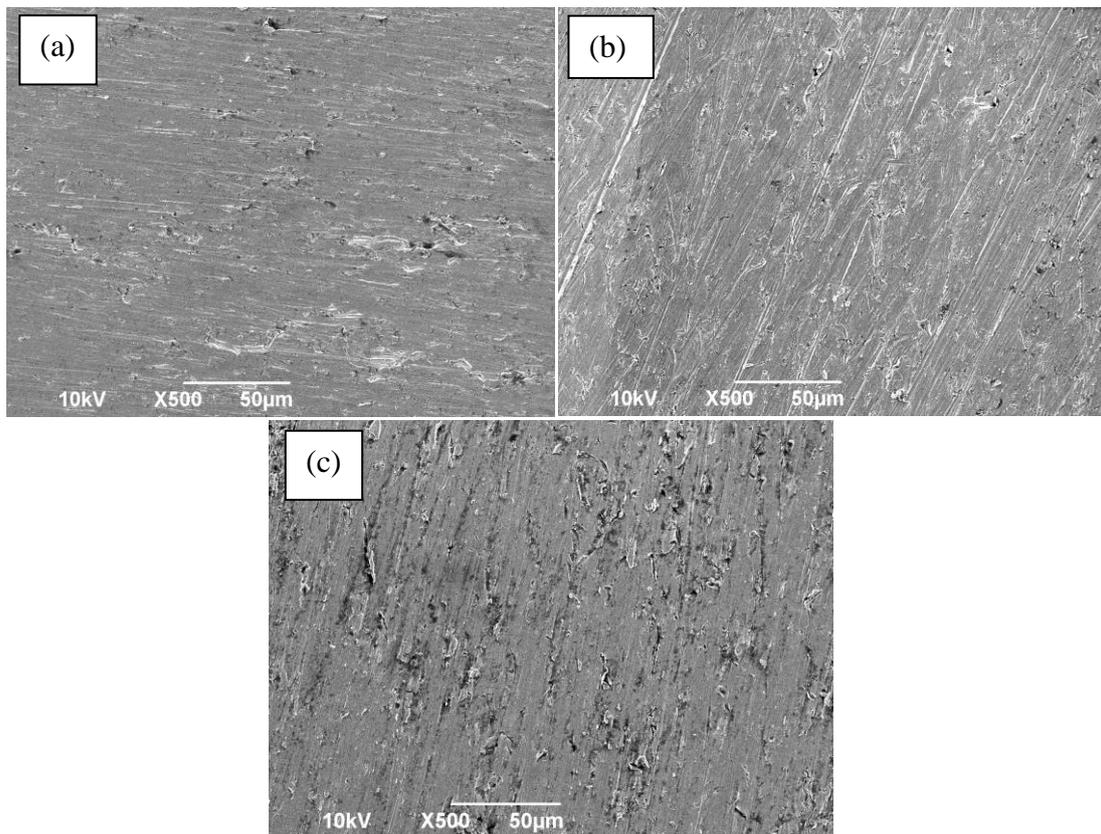


Figura 5.14. Imagens (MEV) de amostras sem anodizar após a polarização anódica de composições Ti-10Mo (a), Ti-10Mo-0,5Si (b) e (c) Ti-10Mo-1,5Si.

5.4.2 . Curvas de Polarização Anódica das Ligas após Anodização

As curvas de polarização das ligas após anodização durante 6h nas tensões de 5V;10V; 20V e 40V são apresentadas nas Figuras 5.15-5.18, respectivamente.

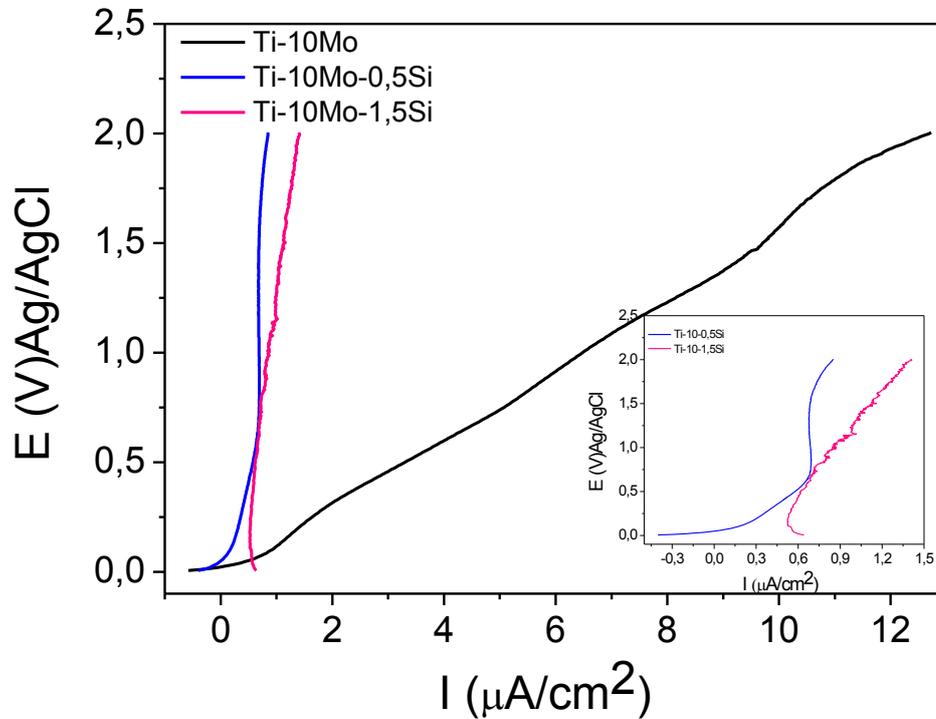


Figura 5.15. Curvas de polarização anódica das ligas Ti-10Mo-xSi (x=0; 0,5 e 1,5), anodizadas a 5V, em meio SBF.

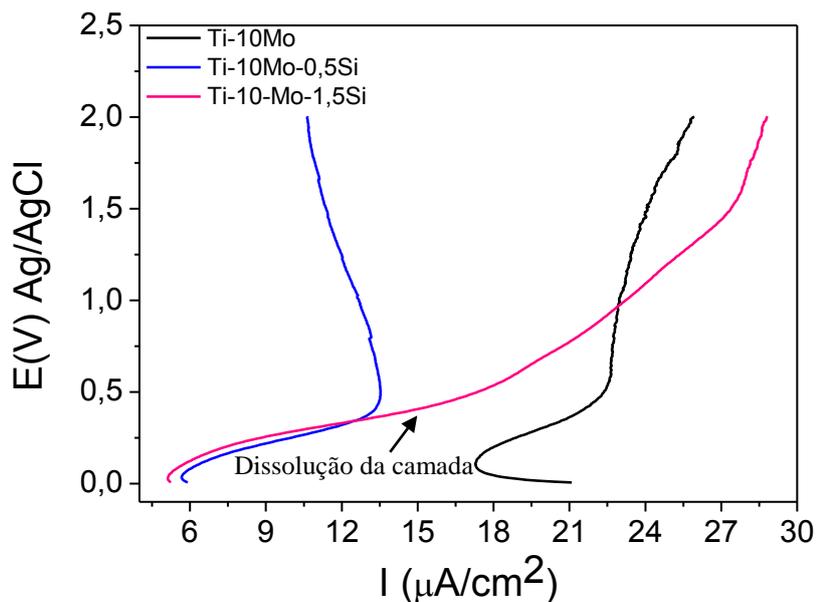


Figura 5.16. Curvas de polarização anódica das ligas Ti-10Mo-xSi (x=0; 0,5 e 1,5), anodizadas a 10V, em meio SBF.

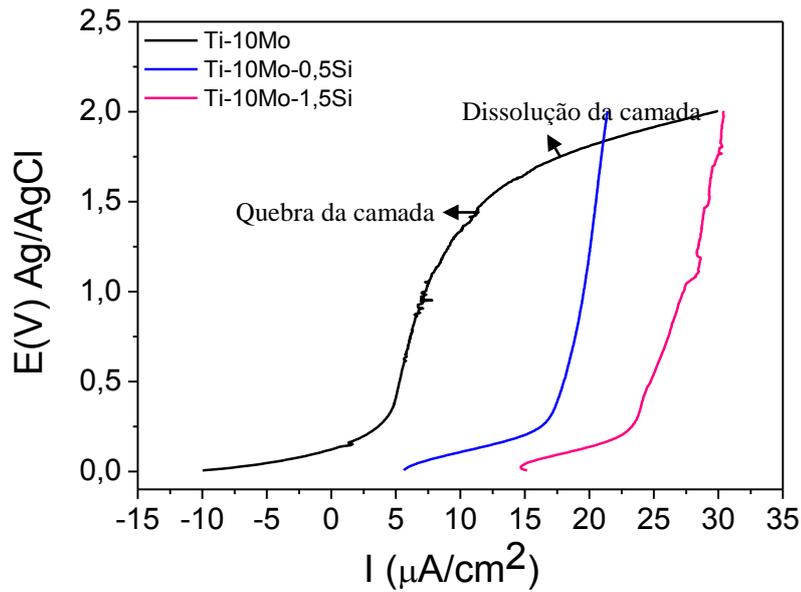


Figura 5.17. Curvas de polarização anódica das ligas Ti-10Mo-xSi (x=0; 0,5 e 1,5), anodizadas a 20V, em meio SBF.

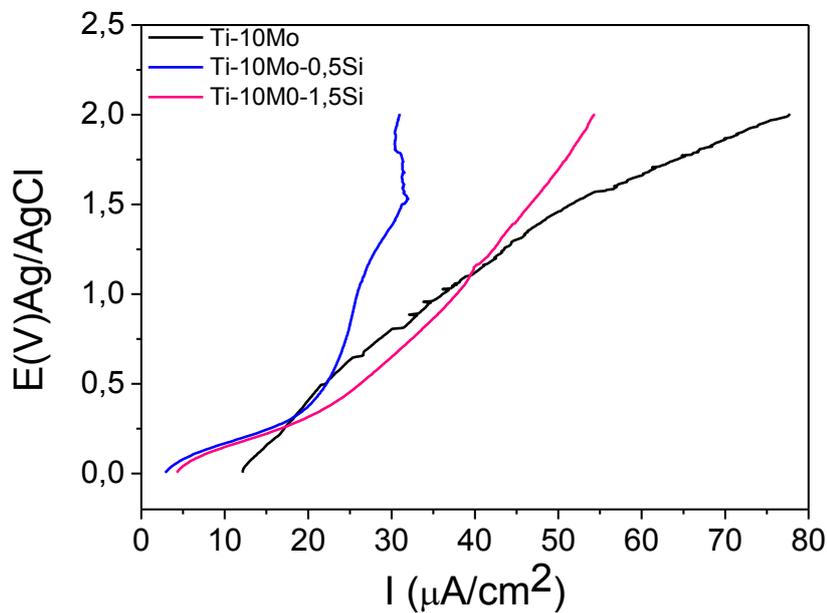


Figura 5.18. Curvas de polarização anódica das ligas Ti-10Mo-xSi (x=0; 0,5 e 1,5), anodizadas a 40V, em meio SBF.

De acordo com as curvas, a mesma tendência das ligas sem anodizar foi mantida nas ligas anodizadas para a tensão mais baixa (Figura 5-15). As composições contendo silício apresentam os melhores resultados em relação à resistência à corrosão quando

comparadas a liga sem silício. Na tensão de 5V, as ligas com silício alcançam valores bem mais baixos de densidade de corrente quando comparadas com a sem silício, esse fato é melhor visualizado no detalhe da região de baixa densidade de corrente, mostrado na Figura 5.15.

Nas amostras anodizadas com tensão de 10V as densidades de correntes são mais elevadas que as de 5V e a liga com 0,5% de Si em sua composição demonstra novamente ter maior resistência à corrosão. É importante notar que as curvas mostram um aumento inicial na densidade de corrente, mas depois a corrente se mantém constante para as ligas Ti-10Mo e Ti-10Mo-0,5Si. Esse aumento inicial da corrente está associado à dissolução da camada nanoestruturada formada na anodização, contudo mesmo em ambiente contendo os íons cloretos a camada se mantém estável para as composições de sem silício e com 0,5% de Si.

A liga Ti-10Mo-1,5%, embora deslocada para regiões de densidade de corrente menores que a sem silício, a camada de óxido formada não é estável e uma dissolução é sinalizada pelo aumento contínuo da corrente, enquanto a liga Ti-10Mo mostra a corrente praticamente sem variar na faixa de potencial investigada.

Os resultados observados nas curvas anódicas mostram coerência com as imagens observada no MEG-FEG. Em relação à tensão de 5V (Figuras 5.6 a, 5.7a e 5.8a), a liga Ti-10Mo-0,5Si apresenta uma superfície mais homogênea com nanoporos uniformemente distribuídos em toda ela. As demais ligas apresentam uma superfície mais heterogênea com misturas de camada de óxido, nanoporos e alguns nanotubos começando a se formar. Essa heterogeneidade pode estar influenciando de forma negativa a resistência à corrosão das camadas.

Por outro lado, as micrografias das superfícies anodizadas em 10V mostram que os nanotubos são formados em todas as ligas (Figuras 5.6b, 5.7b e 5.8b). Contudo é importante ressaltar que os nanotubos obtidos na composição de 0,5% apresentam visualmente os menores diâmetros, enquanto as demais composições parecem ter diâmetros semelhantes. Outro fato importante é que para a liga 0,5% de Si, os nanotubos já apresentam irregularidades e com paredes sendo destruídas. De acordo com LIU *et al.* (2011), a resistência à corrosão das ligas de titânio anodizadas, depende da espessura da camada e do diâmetro dos nanotubos, quanto maior esse diâmetro maior

se torna a sua resistência. No entanto, esse comportamento não foi observado, as ligas que apresentaram melhor desempenho nos potenciais de 5 e 10 V, apresentaram superfícies com nanoporos e nanotubos com menores diâmetros, respectivamente. Esses resultados são semelhantes aos observados por SAJI *et al.*(2009), em ligas de Ti-35Nb-5Ta-7Zr. Segundo os autores, superfície com nanoporos oferece uma melhor resistência à corrosão porque a camada de óxido é mais espessa e as paredes dos nanoporos são mais compactas. Em uma superfície nanotubular, os tubos podem atuar como canais efetivos a permeação do eletrólito para o substrato, sobretudo se os nanotubos formados forem de forma côncava no fundo acaba provocando uma separação distinta na interface tubo/camada de óxido (Figura 5.19).

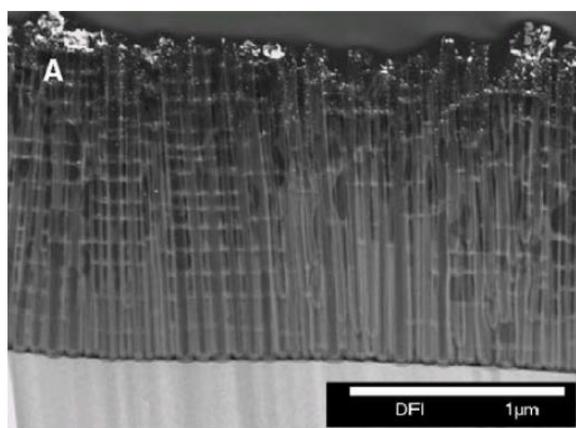


Figura 5.19. Imagens de microscopia de transmissão dos nanotubos formados na liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr (SAJI *et al.*, 2009).

Na tensão de 20V, Figura 5.17, a liga que apresenta as menores densidades de corrente é Ti-10Mo, seguida do Ti-10Mo-0,5Si e Ti-10Mo-1,5Si. Contudo é importante ressaltar que embora as densidade de correntes sejam menores para a liga sem silício, no potencial próximo a 1,5V, ocorre a quebra da camada nanoestruturada pelo ataque localizado dos íons cloretos, seguido pela dissolução da mesma, fato este evidenciado pelo aumento da corrente. Enquanto isso, as ligas com silício mostram uma camada nanoestruturada estável em toda a faixa de potencial investigada.

Em relação às camadas formadas, a liga Ti-10Mo é a única que ainda apresenta nanotubos, as demais mostram-se já destruídos. Essa pode ser a razão pela qual o I_{pass} é menor nesta liga ($4,10 \mu A/cm^2$) que nas demais, Ti-10Mo-0,5Si ($16,74 \mu A/cm^2$) e Ti-10Mo-1,5Si ($23,631 \mu A/cm^2$).

Por fim, as curvas de polarização obtidas para as amostras anodizadas em 40V, apresentam as maiores densidades de correntes (Figura 5.18). Apenas a liga Ti-10Mo-0,5Si mostra uma curva com um patamar de corrente além de registrar os menores valores de densidade de corrente quando comparadas com as demais. Fazendo uma análise com as micrografias (Figuras 5.6d, 5.7d e 5.8d), o resultado observado pode ser melhor compreendido. Nota-se que embora em todas as ligas os nanotubos estejam completamente destruídos, o óxido formado na superfície da liga Ti-10Mo-0,5Si mostra poros com diâmetros consideravelmente menores que as demais. Além disso, a imagem sugere um óxido também mais compacto, certamente essas características conferem um efeito barreira mais efetivo nesta liga e por este motivo a passivação ainda é observada e a curva é deslocada para densidades de correntes menores.

5.4.3. Efeito da Tensão de Anodização na Resistência a Corrosão

Com o objetivo de avaliar melhor o processo de anodização e o efeito da tensão na resistência à corrosão das ligas Ti-10Mo-xSi, as curvas de polarização anódicas foram organizadas para cada liga separadamente nas condições sem anodizar e após anodização nas tensões de 5V, 10V, 20V e 40V. As curvas são apresentadas nas Figuras 5.20-5.22, para as ligas Ti-10Mo, Ti-10Mo-0,5Si e Ti-10Mo-1,5Si, respectivamente.

A partir das curvas de polarização é possível notar que as ligas anodizadas apresentam uma mudança significativa na resistência à corrosão quando comparadas com as ligas sem anodizar. Esse comportamento é mais pronunciado para a liga Ti-10Mo, quando anodizada, as correntes se deslocam para regiões extremamente baixas, sobretudo para as condições de 5 e 20V, as densidades de corrente são abaixo de $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Figura 5.20).

A anodização em 10V mostra um patamar de corrente bem definido em torno de $20\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Em 40V as correntes aumentam continuamente de tal forma como a liga sem anodizar, contudo com densidade de correntes alcançadas são menores.

Assim os resultados sugerem que com o aumento das tensões a resistência à corrosão tende a diminuir. Esses resultados corroboram com as imagens obtidas das superfícies nas diferentes tensões aplicadas (Figura 5.6a-d). Uma superfície formada

com nanoporos e alguns nanotubos em estágio inicial da tensão de 5V dá lugar a uma superfície com nanotubos formados em 10V. Em seguida, em 20V os nanotubos se mantêm formados porém, aumentam os seus diâmetros e em 40V a tensão é muito elevada, pois a cinética de dissolução dos nanotubos é superior a da sua formação, assim uma superfície com nanotubos completamente destruídos é observada.

Em 5V e 10V as camadas formadas são mais resistivas e funcionam com barreiras mais eficientes contra os íons agressivos do meio, em especial os íons Cl^- . Com o aumento do diâmetro, os nanotubos parecem funcionar como canais que facilitam a permeação do eletrólito, conforme também foi observado por SAJI *et al.* (2009) mesmo os nanotubos tendo sido formados em eletrólito diferente ao desse trabalho. A tensão de 40V fornece o pior resultado pois a mesma destrói os nanotubos e gera uma camada de óxido desorganizada e menos estável.

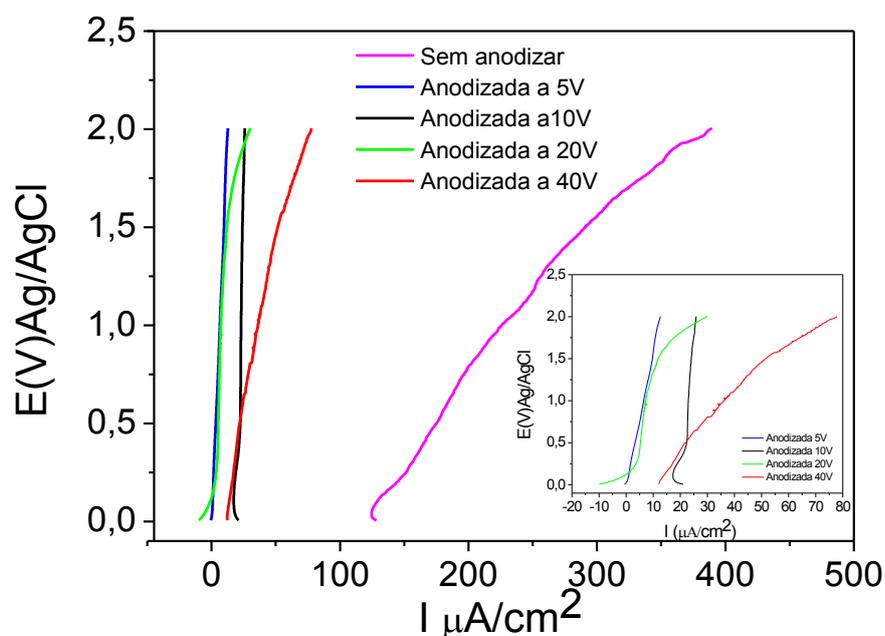


Figura 5.20. Curvas de polarização anódica das ligas Ti-10Mo sem anodizar e anodizadas a 5V, 10V, 20V e 40V em meio SBF.

A Figura 5.21 mostra as curvas de polarização da liga Ti-10Mo-0,5Si sem anodizar e anodizadas em diferentes tensões. A primeira coisa a se destacar é o comportamento da liga anodizada em 40V ser muito semelhante ao da liga sem anodizar. Isto sugere que os óxidos formados nas duas situações têm características similares e os mesmos não são estáveis na faixa de potencial investigada, fato

comprovado pela ausência de um patamar de corrente bem definido nas curvas de polarização.

Em contra partida, as anodizações em 5V, 10V e 20V, mostram grandes deslocamento para regiões de menores densidade de corrente. Mais uma vez, a liga anodizada em 5V apresenta o melhor desempenho, a camada de óxido nanoestruturada é bastante estável, pois uma região de passivação é vista em toda faixa de potencial investigada. Além disso, o I_{pass} é extremamente baixo ($0,64\mu A/cm^2$), as camadas formadas em 10V e 20V, apresentam os respectivos I_{pass} ($13,50\mu A/cm^2$ e $18,53\mu A/cm^2$). Mais uma vez as imagens obtidas no MEV-FEG, confirmam que as camadas com nanoporos é mais eficiente na proteção contra corrosão (Figura 5.7a-d).

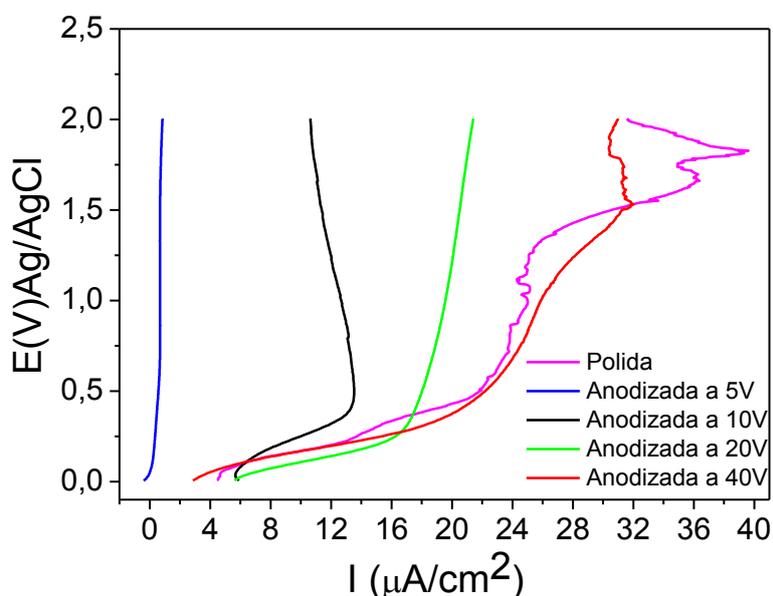


Figura 5.21. Curvas de polarização anódica das ligas Ti-10Mo-0,5Si sem anodizar e anodizadas a 5V, 10V, 20V e 40V em meio SBF.

O comportamento da liga Ti-10Mo-1,5Si nas condições sem anodizar e anodizadas é visto na Figura 5.22. Novamente a liga anodizada a 5V mostra o melhor desempenho, seguida da anodizada em 10V e 20V. A anodização em 40V também mostrou o pior desempenho para esta liga sendo até mesmo superada pela liga sem anodizar. Mais uma vez as curvas de polarização refletem o comportamento observado nas superfícies anodizadas (Figura 5.8a-d), que seguem a mesma ideia do que foi observado para as ligas Ti-10Mo e Ti-10Mo-0,5Si discutidas anteriormente.

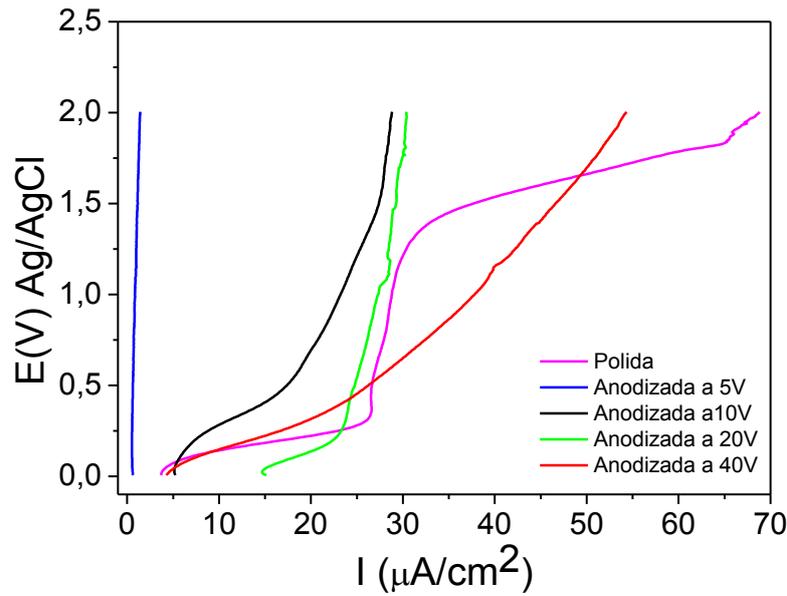


Figura 5.22. Curvas de polarização anódica das ligas Ti-10Mo-1,5Si sem anodizar e anodizadas a 5V, 10V, 20V e 40V em meio SBF.

Portanto, fica evidente que as ligas Ti-10Mo-xSi ($x=0; 0,5$ e $1,5$) anodizadas apresentaram uma elevada resistência à corrosão comparadas as ligas sem anodizar, pois as camadas nanoestruturadas se mostraram eficientes na proteção anti-corrosiva em meio SBF. Além disso, segundo MACAK *et al.* (2007), essas camadas melhoram a adesão das células osteoblásticas e fibroblásticas, células encontradas no tecido ósseo, facilitando o processo de osteointegração do material com o corpo humano, contudo neste trabalho nenhum teste foi realizado para avaliar tão contribuição.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitiram concluir que:

- a) As ligas Ti-10Mo-(0;0,5)Si tratadas a 1000°C e resfriadas em água apresentaram retenção de β acompanhada de precipitação da fase ω . Uma supressão significativa de ω foi somente obtida com a adição de 1,5% de Si.
- b) As adições de Si em ligas Ti-10Mo nas concentrações de 0,5 e 1,5% possibilitaram a formação de compostos intermetálicos Ti_3Si , cuja ocorrência foi atribuída ao tratamento térmico a 1000°C, temperatura em que estas composições devem pertencer ao campo bifásico $\beta(Ti,Mo,Si) + (Ti,Mo)_3Si$.
- c) As adições de silício produziram uma redução de tamanho dos grãos de β , e seu efeito foi mais pronunciado na liga Ti-10Mo-1,5Si, a qual apresentou maior fração de volume dos compostos Ti_3Si no interior e nos contornos de grãos.
- d) As adições de Si contribuíram para o aumento da dureza das ligas devido ao seu forte efeito de endurecimento por solução sólida e à presença de precipitados do tipo Ti_3Si .
- e) As imagens obtidas no MEV-FEG mostram que o processo de anodização produz nanoporos, nanotubos ou apenas uma camada de óxido desorganizada dependendo da tensão aplicada. Na tensão de 5V uma superfície com nanoporos é observada principalmente para a liga Ti-10Mo-0,5Si. Na tensão de 10V os nanotubos são formados e em 20V e 40V os nanotubos são destruídos restando apenas uma camada de óxido desorganizada em todas as ligas.

- f) O processo de anodização contribuiu significativamente para o aumento da resistência à corrosão de todas as ligas. No entanto a liga Ti-10Mo-0,5Si foi a que apresentou melhor desempenho.
- g) Para todas as ligas anodizadas, a melhor condição de formação de nanotubos ocorreu na tensão de 10V, contudo os ensaios eletroquímicos mostraram que a superfície com nanoporos, na tensão de 5V, é mais eficiente contra a corrosão que a superfície com nanotubos.
- h) O silício desempenha um papel importante na resistência à corrosão, contudo a composição de 1,5% de silício é menos eficiente que a composição do 0,5% devido à formação dos compostos intermetálicos, Ti_3Si . Esses compostos promovem a formação de várias microcélulas galvânicas devido a diferença de potencial gerada entre eles e a fase β , com isso a resistência a corrosão tende a diminuir.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1- Avaliar a influência de outros parâmetros tais como, concentração de íons fluoreto, tempo de anodização, agitação e teor de água no eletrólito, no mecanismo de crescimento de nanotubos nas ligas Ti-10Mo-xSi(x=0, 0,5 e 1,5);
- 2- Investigar a natureza química das camadas nanoestruturadas via XPS afim de compreender melhor o mecanismo de proteção contra corrosão;
- 3- Realizar ensaios de citotoxicidade para avaliar a real contribuição das camadas nanoestruturadas no processo de osteointegração.
- 4- Obter a imagem de seção transversal das amostras anodizadas para obtenção dos diâmetros e comprimentos dos nanotubos formados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, L. H., BASTOS, I. N., SANTOS, I. D., et al., 2014, "Corrosion Resistance of Aged Ti–Mo–Nb Alloys for Biomedical Applications", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 615, pp. S666–S669.
- ANDRADE, C. E. C., 2013, *Desempenho em Fadiga e Corrosão-Fadiga de Liga Ti-35Nb-2,5Sn Laminada a Quente Aplicada como Biomaterial*. Dissertação de M.Sc., P²CEM/UFS, São Cristóvão, SE, Brasil.
- ARAÚJO, R. O., 2013, *Efeito do Oxigênio em Solução Sólida nas Propriedades Mecânicas e Biocompatibilidade de Ligas do Sistema Ti-Mo*. Dissertação de M. Sc., FC/UNESP, Bauru, SP, Brasil.
- ASM International's Binary Alloy Phase Diagrams, 1996, Second Edition, Plus Updates on CD-ROM.
- BANERJEE, D., WILLIAMS, J. C., 2013, "Perspectives on Titanium Science and Technology". *Acta Materialia*, v. 61, n. 3, pp. 844–879.
- BERMINGHAM, M. J., MCDONALD, S. D., DARGUSCH, M. S., et al., 2008, "The Mechanism of Grain Refinement of Titanium by Silicon", *Scripta Materialia*, v. 58, n. 12, pp. 1050–1053.
- BLACKBURN, M. J., WILLIAMS, J. C., 1968, "Phase Transformations in Ti-Mo e Ti-V alloys", *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v. 242, pp. 2461-2469.
- BLATT, M., BONACHELA, W. C., MAIA, B. G., 2007, "How Different Implant Prosthesis Design Affect Your Prognosis? Biomechanical Analysis", *Journal Innovations Implant*, v. 02, n 04, pp. 25–30.

- BRAMMER, K. S., FRANDBSEN, C. J., JIN, S., 2012, "TiO₂ Nanotubes for Bone Regeneration", *Trends in Biotechnology*, v. 30, n. 6, pp.315-322.
- BURK, S., GORR, B., SCHLIEPHAKE, D. , et al., 2012, "High-Temperature Oxidation Behaviour of a Single-Phase", *Scripta Materialia*, v. 66, pp. 223–226.
- CAMPANELLI, L. C., BOETOLAN, C. C., SILVA, P. S, et al., 2017, "Effect of An Amorphous Titania Nanotubes Coating on the Fatigue and Corrosion Behaviors of the Biomedical Ti-6Al-4V and Ti-6Al-7Nb Alloys", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 65, pp. 542-551.
- CARNEIRO, H.L., 2014, *Avaliação de Propriedades de Superfície da Liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta Submetida à Anodização e Seus Efeitos na Adesão Bacteriana*. Dissertação de M. Sc., FOAR/UNESP, Araraquara, SP, Brasil.
- CASTRO, S. M., PONCES, M. J., LOPES, J. D., et al., 2014, "Orthodontic Wires and Its Corrosion—The Specific Case of Stainless Steel and Beta-Titanium", *Journal of Dental Sciences*, v. 10, pp. 1–7.
- CHAVES, J. M., ESCADA, A. L A, RODRIGUES, A. D., et al., 2016, " Characterization of the Structure, Thermal Stability and Wettability of the TiO₂ Nanotubes Growth on the Ti-7.5Mo Alloy Surface", *Applied Surface Science*, v. 370, pp. 76-82.
- CHELARIU, R., TRINCA, L.C., MUNTEANU, C., et al., 2017, "Corrosion Behavior of New Quaternary ZrNbTiAl Alloys in Simulated Physiological Solution Using Electrochemical Techniques and Surface Analysis Methods", v. 248, pp. 368-375.
- CHEN, Y. Y., XU, L. J., LIU, Z. G., et al., 2006, "Microstructures and Properties of Titanium Alloys Ti-Mo for Dental Use", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, v. 16, pp. 2–6.
- CHOE, H.-C., JEONG, Y.-H., BRANTLEY, W. A., 2010, "Phenomena of Nanotube Nucleation and Growth on New Ternary Titanium Alloys", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 10, n. 7, pp. 4684–4689.
- CORREA, D. R. N., 2015, *Efeito de Elementos Substitucionais e Intersticiais nas*

Propriedades Mecânicas e na Biocompatibilidade de Ligas do Sistema Ti-15Zr-xMo. Tese de D.Sc., FC/UNESP, Bauru, SP, Brasil.

CRAIG, R. G., POWERS, J. M., 2004, *Materiais Dentários Restauradores*. 11 ed. São Paulo, Livraria Editora Santos.

DNPM, 2014, Titânio – Sumário Mineral 2014. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/titanio-sumario-mineral-2014>. Acesso em 26 de dezembro de 2017.

ESCADA, A. L. A., 2012, *Crescimento de Nanotubos de TiO₂ na Superfície da Liga Ti-7,5Mo Empregando Oxidação Anódica*. Tese de D.Sc., FEG/UNESP, Uaratinguetá, SP, Brasil.

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", *Applied Surface Science*, v. 285, pp. 226– 234.

GUAN, D., GAO, X., LI, J., et al., 2014, "Enhanced Capacitive Performance of TiO₂ Nanotubes With Molybdenum Oxide Coating", *Applied Surface Science*, v. 300, pp. 165-170.

GROTBERG, J., HAMLEKHAN, A., BUTT, A., et al., 2016, "Thermally Oxidized Titania Nanotubes Enhance the Corrosion Resistance of Ti6Al4V", *Materials Science and Engineering C*, v.59, pp. 677-689.

HANG, R., LIU, Y., LIU, S., et al., 2016, "Size-Dependent Corrosion Behavior and Cytocompatibility of Ni–Ti–O Nanotubes Prepared by Anodization of Biomedical NiTi Alloy", *Corrosion Science*, v.103, pp. 173-180.

HO, W. F., JU, C. P., CHERN L. J. H., 1999, "Structure and Properties of Cast Binary Ti-Mo Alloys", *Biomaterials*, v. 20, pp. 2115-2122.

HUMPHREY, S. P., WILLIAMSON, R. T., 2001, "A review of Saliva: Normal Composition, Flow, and Function", *Journal of Prosthetic Dentistry*, v. 85, n. 2, pp. 162-169.

- ISHIYAMA, S., HANADA, S., IZUMI, O., 1991. "Effect of Zrand Al Additions on Deformation Mode and Beta Phase Stability of Metastable Beta Ti Alloys", *ISIJ International*, v. 31, pp. 807-813.
- JIANG, Z., DAI, X., MIDDLETON, H., 2011, "Effect of Silicon on Corrosion Resistance of Ti-Si Alloys", *Materials Science and Engineering B*, v. 176, pp. 79-86.
- JEPSON, K.S.; BROWN, A. R. G.; GRAY, J. A., 1970. "Effect of Cooling Rate on the Beta Transformation in Titanium-Niobium and Titanium-Aluminium Alloys". In: *Science, Technology and Application of Titanium Conference*, Oxford: Pergamon Press, pp. 677-690, Londres, Inglaterra, Maio.
- JUANITO, G. M. P., MORSCH, C. S., BENFATTI, C. A., et al., 2015, "Effect of Fluoride and Bleaching Agents on the Degradation of Titanium: Literature Review", *Dentistry*. v. 5, n. 273, pp. 1-6.
- KIKUCHI, M., TAKAHASHI, M., OKUNO, O., 2006, "Elastic Moduli of Cast Ti–Au, Ti–Ag, and Ti–Cu Alloys", *Dental Materials*, v. 22, n. 7, pp. 641–646.
- KIM, H. S., KIM, W. Y., LIM, S. H., 2006, "Microstructure and elastic modulus of Ti–Nb–Si ternary alloys for biomedical applications", *Scripta Materialia*, v. 54, pp. 887-891.
- KRISHNAN, M., SEEMA, S., TIWARI, B., et al., 2014, "Surface Characterization of Nickel Titanium Orthodontic Arch Wires", *Medical Journal Armed Forces India*, v. 91, pp. 1–6.
- KUNZE, J., SEYEUX, A., SCHMUKI, P., 2008, "Anodic TiO₂ Layer Conversion: Fluoride- Induced Rutile Formation at Room Temperature", *Electrochemical and Solid- State Letters*, v. 11, n.2, pp. K11-K13.
- LAUTENSCHLAGER, E. P., MONAGHAN, P., 1993. "Titanium and Titanium Alloys as Dental Materials", *International Dental Journal*, v.43, pp. 245-253.
- LEYENS, C., PETERS, M., 2004. "Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications". In: DLR – German Aerospace Center, *Titanium in Dentistry*, 1 ed.,

Capítulo 17, Alemanha, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

- LI, C., ZHAN, Y., JIANG, W., 2012, " β -Type Ti–Mo–Si Ternary Alloys Designed for Biomedical Applications Chunliu", *Materials and Design*, v. 34, pp. 479–482.
- LINDROOS, V. et al., 2010, *Handbook of Silicon based MEMS materials and Technologies*. Micro & Nano Technologies. 1 ed, William Andrew, The Boulevard, Langford Lane, Oxford.
- LUTJERING, G., WILLIAMS, J. C., 2007, *Titanium*. Engineering Materials and Processes. 2 ed. Springer, Verlag Berlin Heidelberg.
- LIN, J. D., CHUANG, C. C., LIN, J. H. C., et al., 2007, "Bone Formation at the Surface of Low Modulus Ti–7,5Mo Implants in Rabbit Femur", *Biomaterials*, v. 28, pp. 2582-2589.
- LIU, C., WANG, Y., WANG, M., et al., 2011, "Electrochemical Stability of TiO₂ Nanotubes With Different Diameters in Artificial Saliva", *Surface and Coat Technology*, v. 206, pp. 63–67.
- LOCKMAN, Z., SREEKANTAN, S., ISMAIL, S., et al., 2010, "Influence of anodisation voltage on the dimension of titania nanotubes", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 503, n. 2, pp. 359-364
- LOPES, E. S. N., 2009, *Correlação entre Transformações de Fases e Comportamento Mecânico de Ligas Ti-Nb-Sn e sua Aplicação na Concepção de Implantes Ortopédicos com Propriedades Otimizadas*. Dissertação de M. Sc., FEM/UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.
- LUTJERING, G., WILLIAMS, J. C., 2007, *Titanium*. Engineering Materials and Processes. 2 ed. Springer, Verlag Berlin Heidelberg.
- LUZ, A. R., 2013, *Caracterizações de Superfícies de Titânio Modificadas Anodicamente para Aplicação Biomédica*. Dissertação de M.Sc., PIPE/UFPR, Curitiba, PR, Brasil.
- MACAK, J. M., TSUCHIYA, H., GHICOV, A., et al., 2007, "TiO₂ Nanotubes: Self-

- Organized Electrochemical Formation, Properties and Applications", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v. 11, n. 1–2, pp. 3–18.
- MACAK, J. M., HILDEBRAND, H., MARTEN-JAHNS, U., et al., 2008, "Mechanistic Aspects and Growth of Large Diameter Self-Organized TiO₂ Nanotubes", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 621, n. 2, pp. 254–266.
- MASUMOTO, K., HOTIUCHI, Y., INAMURA, T., et al., 2006, "Effects of Si Addition on Superelastic Properties of Ti-Nb-Al Biomedical Shape Memory Alloys", *Materials Science & Engineering A*, v. 438, pp 835-838.
- MAZARE, A., PARAMASIVAM, I., SCHMIDT-STEIN, F., et al., 2012, "Flame Annealing Effects on Self-Organized TiO₂ Nanotubes", *Electrochimica Acta*, v. 66, pp. 12-21.
- MELLO, M.G., 2014, *Efeito do Sn nas Transformações de Fases do Sistema Ti-Mo para Aplicação Biomédica*. Dissertação de M.Sc., FEM/UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.
- MESQUITA, T.J., ARAUJO, A., PANOSSIAN, Z., et al., 2012, "Estudo da Influência do Molibdênio na Resistência à Corrosão de Aços Inoxidáveis Ferríticos, Austeníticos e Dúplex em Solução Simulada de Água de Poro e em Concreto", *V. INTERCORR*, pp. 4-30, Salvador, maio.
- MESQUITA, T. J., CHAUVEAU, E., MANTEL, M., et al., 2013, "Metallurgy and Materials", *REM: R Esc. Minas*, v. 66, n. 2, pp. 173–178.
- MISHNAEVSKY, L.; LEVASHOV, E.; VALIEV, R. Z.; et al., 2014, "Nanostructured titanium-based materials for medical implants: Modeling and development", *Materials Science and Engineering R*, v. 81, pp. 1-19.
- MURRAY, J. L., WRIEDT, HÁ., 1994, "Ti-O phase diagram, In: BOYER R, WELSCH G and COLLINGS EW", *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*. Ohio, Estados Unidos: ASM International. pp. 1-130.
- NAG, S., 2008. *Influence of Beta Instabilities on the Early Stages of Nucleation and Growth of Alpha in Beta Titanium Alloys*. M. Sc. Dissertation, Ohio: The Ohio

State University.

OH, S., JIN, S., 2006, "Titanium oxide nanotubes with controlled morphology for enhanced bone growth", *Materials Science and Engineering C*, v. 26, n. 8, pp. 1301–1306.

OH, J. M., ROH, K., KWON, H., et al., 2015, "Preparation of Ti Ternary Alloys by Addition of Si to Ti-Mo Alloy Scraps for Carbonitride Application", *Materials Transactions*, v. 56, n. 1, pp. 167-170.

OLIVEIRA, J. A. G., 2012, *Efeito do Tratamento de Superfície na Osseointegração de Implantes Dentários da Liga TI-7,5Mo*. Tese de D. Sc. FEG/UNESP, Guaratinguetá, SP, Brasil.

OLIVEIRA, N. T. C.; VERDÉRIO, J. F.; BOLFARINI, C., 2013, "Obtaining Self-Organized Nanotubes on Biomedical Ti–Mo Alloys", *Electrochemistry Communications journal*, v. 35, pp. 139-141.

PANAINO, J. V. P., MEI, P., BRUM, M. C., et al., 2010, "Desenvolvimento da Liga TI-12Mo-3Nb para Aplicação Biomédica", *19º CBECiMat*, pp. 4416–4422, Campos do Jordão, Novembro.

PARDO A., MERINO, M. C., COY, A.E., et al., 2008, "Pitting Corrosion Behaviour of Austenitic Stainless Steels – Combining Effects of Mn and Mo Additions", *Corrosion Science*, v. 50, pp. 1796–1806.

PATHAK, A., BANUMATHY, S., SANKARASUBRAMANIAN, R., et al., 2014, "Orthorhombic Martensitic Phase in Ti–Nb Alloys: A First Principles Study", *Computational Materials Science*, v. 83, pp. 222–228.

PESQUISA NACIONAL DE SAÚDE - PNS., 2015, *Acesso e Utilização dos Serviços de Saúde, Acidentes e Violências: Brasil, Grandes Regiões e Unidades da Federação/ IBGE*. Coordenação de Trabalho e Rendimento. Rio de Janeiro: IBGE. pp.100.

RAFIEERAD, A. R., BUSHROA, A. R., ZALNEZHAD, E., et al., 2015, "Microstructural Development and Corrosion Behavior of Self-Organized TiO₂

- Nanotubes Coated on Ti-6Al-7Nb". *Ceramics International*, v. 41, pp. 10844–10855.
- 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.
- RENZ, R.P., 2015, *Avaliação dos Parâmetros do Processo de Anodização na Formação de Nanotubos de TiO₂ e suas Implicações na Morfologia e na Adesão ao Substrato de Titânio*. Tese de D.Sc. PGETEMA/PUCRS, Porto Alegre, RS, Brasil.
- ROACH, M., 2007. "Base Metal Alloys Used for Dental Restorations and Implants", *Dental Clinics of North America*, v. 51, n. 3, pp.603-627.
- SAJI, V. S., CHOE, H. C., BRANTLEY, W. A., 2009, "An Electrochemical Study on Self-Ordered Nanoporous and Nanotubular Oxide on Ti-35Nb-5Ta-7Zr Alloy for Biomedical Applications", *Acta Biomater*, v.5, n. 6, pp. 2303–2310.
- SANTOS, H. A., 2014a, "Porous Silicon for Biomedical Applications". In: *Biomaterials*, v. 68, *Series Elsevier*, Woodhead Publishing, Cambridge University, pp. 1-527.
- SANTOS, S. V., 2014b, *Comportamento em Fadiga e Corrosão Fadiga da liga Ti6Al4V Oxidada Termicamente*. Tese de D. Sc., P2CEM/UFS, São Cristóvão, SE, Brasil.
- SEVERINO, M., J. R., GRANDINI, C. R., 2012, "Structural Characterization of Ti-15Mo Alloy Used as Biomaterial by Rietveld Method", *Journal of Applied Physics*, v. 111, n. 8, pp. 1-8
- SHIRDAR, M. R., TAHERI, M. M., MORADIFARD, H., et al., 2016, "Hydroxyapatite–Titania Nanotube Composite as a Coating Layer on Co–Cr-Based Implants: Mechanical and Electrochemical Optimization", *Ceramics International*, v. 42, n.6, pp. 6942-6954.
- SILVA, M. V. F., SUBTIL, S. I. F., BARBOSA, V. C., et al., 2015, "Effect of Third

Element of Addition on Corrosion Resistance of Ni-Cr Alloys Aiming Dental Application", *Revista Virtual de Química*, v. 7, n. 5, pp. 1756–1765.

SINHORETI, M. A. C., 2013, "Biomateriais na Odontologia: Panorama Atual e Perspectivas Futuras", *Revista Assoc Paul Cir Dent*, v. 67, n. 3, pp. 178–86.

SOMSANITH, N., NARAYANAN, T. S. N. S., KIM, Y. K., et al., 2015, "Surface Medication of Ti–15Mo Alloy by Thermal Oxidation: Evaluation of Surface Characteristics and Corrosion Resistance in Ringer's Solution", *Journal Applied Surface Science*, v. 356, pp. 1117-1126.

SUNG, B. S., PARK, T. E., YUN, Y. H., 2015, "Microstructures and Electrochemical Behavior of Ti-Mo Alloys for Biomaterials", *Advances in Materials Science and Engineering*, v. 2015, pp. 1-7.

SYKARAS, N., IACOPINO, A. M., MARKER, V. A., et al., 2000, "Implant Materials, Designs, and Surface Topographies: Their Effect on Osseointegration. A Literature Review", *The International journal of oral & maxillofacial implants*, v. 15, n. 5, pp. 675–690.

TANG, X., AHMED, T., RACK, H. J., 2000, "Phase Transformations in Ti-Nb-Ta and Ti-Nb-Ta-Zr Alloys", *Journal of Materials Science*, v.35, pp.1805-1811.

TAVARES, A. M. G., 2014, *Estudo das Transformações de Fases ,Propriedades Mecânicas e de Resistência à Corrosão em Ligas dos Sistemas Ti-Nb e Ti-Nb-Si Para Aplicações Biomédicas*. Tese de D. Sc., P2CEM/UFS, São Cristóvão, SE, Brasil.

TAVARES, A. M G., RAMOS, W. S., 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", *Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 51, pp. 74-87.

VERISSIMO, N.C., 2013, *Efeito do Nb e do Sn na Transição Anatase - Rutilo em Nanotubos de TiO₂ em Ligas de Ti Biocompatíveis*. Tese de D.Sc., FEM/UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.

- WATAHA, J.C., 2002, "Alloys for Prosthodontic Restorations", *Journal of Prosthetic Dentistry*, v. 87, n. 4, pp. 351–363.
- XIAO, X., OUYANG, K., LIU, R., et al., 2009, "Anatase Type Titania Nanotube Arrays Direct Fabricated by Anodization Without Annealing". *Applied Surface Science*, v. 255, n. 6, pp. 3659-3663.
- 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
- YANG, Y., CHANG, Y.A., TAN, L., et al., 2003, "Experimental Investigation and Thermodynamic Descriptions of the Mo-Si-Ti system", *Journal Materials Science and Engineering*, v. 361, pp. 281-293.
- YANG, X. H., CHRISTOPHER, R., 2016, "Corrosion-Wear of β -Ti Alloy TMZF (Ti-12Mo-6Zr-2Fe) in Simulated Body Fluid", *Acta Biomaterialia*, v. 42, pp. 429-439.
- YASHWANTH, I. V. S., GURRAPP, I., 2015, "The Effect of Titanium Alloy Composition in Synthesis of Titania Nanotubos", *Materials Letters*, v.142, pp. 328–331.
- YETIM, T., 2016, "Corrosion Behavior of Ag-doped TiO₂ Coatings on Commercially Pure Titanium in Simulated Body Fluid Solution", *Journal of Bionic Engineering*, v. 13, n. 3, pp. 397-405.
- YUN-QING, M., SHUI-YUAN, Y., WAN-JUN, W. 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
- ZHAN, Y., LI, C., JIANG, W., 2012, " β -type Ti-10Mo-1.25Si-xZr Biomaterials for Applications in Hard Tissue Replacements", *Materials science & engineering. C*, v. 32, n. 6, pp. 1664–1668.
- ZHANG, D. C., MAO, Y. F., LI, Y. L., et al., 2013, "Effect of Ternary Alloying Elements on Microstructure and Superelasticity of Ti–Nb Alloys", *Materials Science & Engineering A*, v.559, p. 706–710.

ZHANG, Y., LI, X., CHEN, D., et al., 2009, “Si Doping Effects on the Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanotubes Film Prepared by an Anodization Process”, *Scripta Materialia*, v. 60, pp. 543-546.

ZHOU, Y-L; LUO, D-M, 2011, “Microstructure and Mechanical Properties of Ti-Mo Alloys Cold-Rolled and Heat Treated”, *Materials Characterization*, v. 62, n. 10, pp. 931-937.

ZHOU, Y. L., NIINOMI, M., AKAHORI, T., 2004, “Effects of Ta Content on Young’s Modulus and Tensile Properties of Binary Ti-Ta Alloys for Biomedical Applications”, *Materials Science and Engineering A*, v. 371, n. 1-2, pp. 283-290.