

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ESTUDO DE LIGAS Ti-Nb-Zr E Ti-Nb-Mg, FUNDIDAS E NA FORMA DE  
RECOBRIMENTOS SOBRE AÇO INOXIDÁVEL, PARA  
APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

Ernesto David Gonzalez Cruz

São Carlos - SP

2019



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESTUDO DE LIGAS Ti-Nb-Zr E Ti-Nb-Mg, FUNDIDAS E NA FORMA DE  
RECOBRIMENTOS SOBRE AÇO INOXIDÁVEL, PARA APLICAÇÕES  
BIOMÉDICAS**

**Ernesto David Gonzalez Cruz**

Tese apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais como requisito  
parcial à obtenção do título de DOUTOR EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Pedro Augusto de Paula Nascente

Co-orientador: Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso

Agências Financiadoras: CAPES e FAPESP (Processo 2017/25983-8)

São Carlos

2019



## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho aos meus pais, Bertha Tulia Cruz Arboleda, Ernesto Júlio Gonzalez Gonzalez e meu irmão Gerardo Jose Gonzalez Cruz. À minha família e amigos.

## **VITAE DO CANDIDATO**

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), graduado em Engenharia de Materiais pela Universidad del Valle (Univalle) em Cali Colômbia.





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Ernesto David Gonzalez Cruz, realizada em 31/10/2019:

Prof. Dr. Pedro Augusto de Paula Nascente  
UFSCar

Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere  
UFSCar

Prof. Dr. Piter Gargarella  
UFSCar

Prof. Dr. Fabio Henrique Barros de Lima  
IQSC/USP

Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro  
IFSC/USP





## AGRADECIMENTOS

A Deus, que faz que tudo seja possível.

Aos meus pais Ernesto e Bertha e ao meu irmão Gerardo, que sempre me apoiaram e me ajudam diariamente com suas palavras, orações, lições e amor.

À minha tia Nancy Cruz, aos meus primos Nicolas Escobar, Gustavo Orejuela, aos meus avós e demais membros da minha família, pela ajuda, ânimo e motivação para seguir com meus sonhos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Pedro Augusto de Paula Nascente, e meu coorientador, Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso, por acreditarem em mim e nas minhas ideias, além da disponibilidade, preocupação, paciência e também contribuições nas análises e interpretações de resultados, sempre me auxiliando com seus conhecimentos e experiências.

À Dra. Neileth Stand, Dra. Viviana Gonzalez, Dr. Cesar Augusto Diaz, Prof. Dr. Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa, Prof. Dr. Vicente Amigó, Eng. Mauricio Viera Sotillo, Dr. Newton Kiyoshi Fukumasu, Me. Angelo Luiz Gobbi e aos técnicos dos laboratórios LFS-Poli-USP, SME-UPV, Vander Graff-PUC-Rio, LNNano-CNPEM, Latec-DEQ-UFSCar e LCE-DEMa-UFSCar, pela sua colaboração e conselho na realização dos diferentes ensaios, realizados neste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e a todo corpo docente, pelo conhecimento passado durante o curso os quais contribuíram na minha formação como Doutor.

A todos que compõem a secretaria do PPG-CEM/DEMa/UFSCar, Geraldo Biason Gomes e Marcelo Cesar Cavallaro, pela ótima assistência oferecida.

Aos amigos do laboratório João Guilherme Dessi, Vitor Couvre, Rodrigo Reyes, Diego Santana, Guilherme Lisboa, Rafael Formenton, Gabriel Asato, Andre Vidili, Felipe e Cristie Luis Kugelmeier, obrigado pela ajuda com os ensaios e análises, correções no trabalho, e também pela convivência alegre no laboratório.

Ao Leonardo Gomes, Tadeu Jimenez, por seus conselhos, ajuda incondicional, incentivo, amizade e motivação em momentos difíceis.

Ao Anderson Cala, Victor Alberto Romero, Sebastián Saltaren, Rubén Salas, Laura Marcela Gyffo, Nathaly Ortiz, Diego Zambrano, Yimmy Silva, Lina Marcela Murillo, Susana Medina Gordillo, Raquel Ferreira, Constanza Jurado, Wilson Salas, Gisela Ibañez e Luisa Erazo, pela paciência, amizade incondicional e motivação em momentos importantes que colaboraram de forma direta na culminação desta fase.

A todos meus amigos no Brasil e Colômbia, pelas vivências e o acompanhamento, espero seguir contando com vocês por muitos anos mais.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, Processo 2017/25983-8, sem os qual não teria sido possível realizar este trabalho.

## RESUMO

Na presente tese foram produzidos recobrimentos nanoestruturados de ligas Ti  $(100 - (20+z)) - Nb_{20} - X_z$  (sendo X= Zr e Mg) por pulverização magneto catódica. Com isso, foi possível analisar o efeito da adição de Zr e Mg no comportamento físico, mecânico, morfológico, estrutural e biológico comparado com as mesmas ligas feitas por fundição em molde de cobre. Os resultados mostram que o Zr tem um efeito na formação de fases, textura, propriedades mecânicas e biológicas do sistema TiNb, tanto para as ligas fundidas como para os recobrimentos, já que baixos teores favorecem a formação de fases martensíticas independentemente da taxa de resfriamento, e nos recobrimentos a precipitação da fase  $\omega$ , mas para teores de Zr superiores a 20% at. ocorre a estabilização da fase  $\beta$ . Também a adição de zircônio gera a presença de textura nos recobrimentos, a qual é similar às das ligas fundidas solidificadas rapidamente. Além disso, ocorre a diminuição tanto no módulo de elasticidade quanto na dureza das ligas fundidas, chegando a valores próximos ao do osso com o aumento da taxa de resfriamento. Enquanto que para o Mg, a estrutura morfológica, as propriedades mecânicas e tribológicas dependem da transformação da fase  $\alpha$  para a  $\beta$  com o aumento do teor de Mg. Biologicamente, as ligas tiveram um aumento do crescimento celular, mostrando o potencial destes sistemas para seu possível uso na fabricação de dispositivos de implantação médica.

**Palavras-chave:** ligas de titânio; recobrimentos; tratamento de superfície; magnetron sputtering; biomateriais; ligas dissimiles.



## ABSTRACT

### STUDY OF Ti-Nb-Zr AND Ti-Nb-Mg ALLOYS, CASTED AND IN THE FORM OF COATING ON STAINLESS STEEL, FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS

In the present thesis, nanostructured coatings of  $\text{Ti}_{(100 - (20 + z))} - \text{Nb}_{20 - Xz}$  alloys ( $X = \text{Zr}$  and  $\text{Mg}$ ) were produced by sputtering. So with that, it was possible to analyze the effect of the addition of Zr and Mg on the physical, mechanical, morphological, structural and biological behavior compared to the same alloys made by casting in copper mold. The results show that Zr has an effect on the formation of phases, texture, mechanical and biological properties of the TiNb system for both cast alloys and coatings, since low levels favor the formation of martensitic phases regardless of the cooling rate, and in the coatings the precipitation of the  $\omega$  phase, but for Zr contents greater than 20 at. %, it occurs the stabilization of the  $\beta$  phase. Also, the addition of zirconium causes the presence of texture in the coatings, which is similar to the melted alloys rapidly solidified. In addition, a decrease in both the elastic modulus and the hardness of the cast alloys, reaching values close to the bone with the increase in the cooling rate. While for Mg, the structural, morphological, mechanical and tribological properties depend on the transformation from  $\alpha$  to  $\beta$  phase with increasing Mg content. Biologically, the alloys had an increase in cell growth, showing the potential of these systems for their possible use in the manufacture of medical implantation devices.

**Keywords:** titanium alloys; coverings; surface treatment; magnetron sputtering; biomaterials; dissimile alloys.



## PUBLICAÇÕES

E.D. Gonzalez, N. Fukumasu, C.R.M. Afonso, and P.A.P. Nascente. ***Ti-Mg alloy coatings deposited on AISI 316L stainless steel for biomedical applications.*** 21<sup>st</sup> International Vacuum Congress, Malmo, Suécia, 1 a 5 de julho de 2019.

E.D. Gonzalez, A. Gobbi, N. Fukumasu, C.R.M. Afonso, and P.A.P. Nascente. ***Structural, mechanical, and tribological characterization of Ti-Nb-Mo ternary  $\beta$  alloy coatings.*** XVIII Brazil MRS Meeting, Balneário Camboriú, SC, 22-26 de setembro 2019.

E.D. Gonzalez, A. Gobbi, N. Fukumasu, V.R. Mastelaro, C.R.M. Afonso, and P.A.P. Nascente. ***Ti-Mg alloy coatings sputter-deposited on AISI stainless steel for biomedical applications.*** XL Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Ciência e na Indústria (CBrAVIC), Guaratinguetá, SP, 07 a 10 de outubro de 2019.

Gonzalez, E. David; Afonso, Conrado R.M.; Nascente, Pedro A.P. ***Nanostructural characterization of sputter deposited Ti-Nb coatings by automated crystallographic orientation mapping.*** THIN SOLID FILMS, v. 661, p. 92-97, 2018.

Gonzalez, E.D.; Afonso, Conrado R.M.; Nascente, Pedro A.P. ***Influence of Nb content on the structure, morphology, nanostructure, and properties of titanium-niobium magnetron sputter deposited coatings for biomedical applications.*** SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY, v. 326, p. 324-328, 2017.

E.D. Gonzalez, C.R.M. Afonso, P.A.P. Nascente, ***Titanium-niobium magnetron sputter deposited coatings for biomedical applications,*** comunicação oral, 20<sup>th</sup> International Vacuum Congress, Busan, Coréia do Sul, 21 a 26 de agosto de 2016.

E.D. Gonzalez, P.A.P. Nascente, ***Behavior of Ti-Nb coatings exposed to different environments***, comunicação oral, XV Brazil MRS Meeting, Campinas, SP, 25 a 29 de agosto de 2016;

P.S. Sato, E.D. Gonzalez, E. Fagiani, A.L. Gobbi, V.R. Mastelaro, P.A.P. Nascente, ***Rugosidade de filmes finos de TiNb***, comunicação oral, XXXVII CBRAVIC, Bauru, SP, 09 a 12 de outubro de 2016;

L. Loureiro, L.G. Gonçalves, E.D.G. Cruz, P.A.P. Nascente, S.H.P. Bettini, ***Efeito de tratamentos químicos nas propriedades físico-químicas das fibras de para-aramida***, pôster (apresentado por Sílvia H. P. Bettini), CBECIMAT, Natal, RN, 2016;

D.A. Tallarico, N.T.C. Oliveira, A.L. Gobbi, P.I. Paulin Filho, P.A.P. Nascente, ***Surface characterization of TiNb thin films deposited by magnetron sputtering in stainless steel***, pôster, CBECIMAT, Natal, RN, 2016;

E.D.G. Cruz, P.A.P. Nascente, ***Estudo da formação de camadas passivas em filmes finos de Ti-Nb para aplicações biomédicas***, comunicação oral, CBECIMAT, Natal, RN, 2016;

P.S. Sato, E.D. Gonzalez, A.L. Gobbi, P.A.P. Nascente, ***Influence of the 316L stainless steel substrate roughness on the magnetron sputter deposition of Ti-Nb coatings***, oral, XXXVIII CBRAVIC/III WTMS, São José dos Campos, SP, 21 a 25 de agosto de 2017;

E.D. Gonzalez, D.A. Tallarico, A.L. Gobbi, C.R.M. Afonso, P.A.P. Nascente, ***Ti-Nb coatings deposited on AISI 316L stainless steel by magnetron sputtering for biomedical applications***, pôster, 45<sup>th</sup> International Conference on Metallurgical Coatings & Thin Films (ICMCTF), San Diego, CA, Estados Unidos, 23 a 27 de abril de 2018; Abstracts p. 104;



E.D. Gonzalez, D.A. Tallarico, A.L. Gobbi, C.R.M. Afonso, P.A.P. Nascente, ***Magnetron sputter deposition of Ti-Nb coatings on AISI 316L stainless steel***, oral, 15<sup>th</sup> European Vacuum Conference (EVC-15), Genebra, Suíça, 17 a 22 de junho de 2018; Book of Abstracts p. 24;

E.D. Gonzalez, A.L. Gobbi, C.R.M. Afonso, P.A.P. Nascente, ***Automated crystallographic orientation mapping of Ti-Nb coatings sputter-deposited on AISI 316L stainless steel***, oral, XXXIX CBrAVIC, Joinville, SC, 8 a 11 de outubro de 2018;

E.D. Gonzalez, T.C. Niemeyer, C.R.M. Afonso, P.A.P. Nascente, ***Ti-Nb thin films deposited by magnetron sputtering on stainless steel***, J. Vac. Sci. Technol. A 34(2), 021511 (2016), doi: 10.1116/1.4940753.



**ÍNDICE DE ASSUNTOS**

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xiii
ÍNDICE DE TABELAS.....	xvii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xxi
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xxxiii
1.INTRODUÇÃO.....	1
2.OBJETIVOS.....	5
2.1. Objetivos específicos.....	5
3.REVISÃO DA LITERATURA.....	7
3.1. Biomateriais.....	7
3.2. Biomateriais metálicos.....	9
3.3.Titânio e suas ligas.....	10
3.4. Ligas de titânio biocompatíveis.....	21
3.5. Ligas de Ti-Nb e Ti-Nb-Zr.....	25
3.6. Ligas solúveis e ativação química de ligas de titânio.....	30
3.7.Superfícies biocompatíveis e fundamentos dos recobrimentos biocompatíveis.....	32
3.8. Tratamentos de superfície.....	34
3.9. Pulverização catódica ou “sputtering”.....	39
4.MATERIAIS E MÉTODOS.....	53

4.1. Metodologia.....	53
4.2. Materiais.....	54
4.2.1. Elementos puros .....	54
4.2.2. Substratos de Aço inoxidável 316L .....	55
4.3. Fabricação das ligas .....	56
4.3.1. Produção de ligas fundidas .....	56
4.3.2. Preparação do aço AISI 316 L como substrato .....	59
4.3.3. Produção dos filmes finos de Ti-Nb-X .....	60
4.4. Caracterização microestrutural das ligas Ti-Nb-X .....	63
4.4.1. Difractometria de raios X (XRD).....	63
4.4.2. Microscopia eletrônica.....	66
4.4.2.1. Microscopia eletrônica de varredura (SEM ou MEV).....	67
4.4.2.2. Difração de elétrons retroespalhados (EBSD).....	68
4.4.2.3. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM ou MET) .....	70
4.1.1. Mapeamento de orientação cristalográfica automático (ACOM) .....	74
4.1.2. Espectroscopia dispersiva de energia de raios X (EDS) .....	74
4.1.3. Microscopia de força atômica (AFM).....	75
4.5. Caracterização mecânica .....	77
4.5.1. Microdureza Vickers .....	77
4.5.2. Módulo de elasticidade via excitação por Impulso .....	78
4.5.3. Nanoindentação .....	79
4.5.4. Ensaio de riscamento (“scratch test”) e nanodesgaste. ....	80
4.6. Caracterização química e biológica.....	84
4.6.1. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) .....	84
4.6.2. Testes biológicos.....	86
4.6.2.1. Células .....	87

4.6.2.2. Meios de cultura e congelamento .....	87
4.6.2.3. Procedimento padrão seguido nos experimentos de cultivos das CEMs nas placas.....	88
4.6.2.3.1. Ativação das células e preparação do inóculo .....	88
4.6.2.3.2. Inoculação nas amostras .....	90
4.6.2.4. Avaliação do crescimento celular sobre as amostras .....	90
4.6.2.5. Fixação de células para análises por MEV .....	91
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	93
5.1. Ligas fundidas.....	93
5.1.1. Caracterização dos lingotes.....	95
5.1.2. Dureza e módulo de elasticidade das ligas fundidas.....	110
5.2. Recobrimentos.....	113
5.2.1. Caracterização estrutural e morfológica dos recobrimentos de TiNbZr.	113
5.2.2. Caraterização mecânica dos recobrimentos de TiNbZr .....	123
5.2.3. Aderência.....	125
5.2.4. Caraterização dos recobrimentos de TiNbMg.....	132
5.2.5. Recobrimentos preliminares .....	132
5.2.6. Caraterização dos filmes finais de Ti-Nb-Mg .....	134
5.2.7. Caraterização mecânica dos recobrimentos de Ti-Nb-Mg.....	140
5.2.8. Aderência dos recobrimentos de Ti-Nb-Mg.....	142
5.2.9. Caraterização química e biológica .....	146
5.2.10. Viabilidade celular .....	163
6. CONCLUSÕES .....	167
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	171
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS .....	173



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1.1. Classificação de dispositivos biomédicos segundo a FDA (adaptado de [27,28] ).....	8
Tabela 3.3.1. Classificações do titânio comercialmente puro (Ti CP) de acordo com sua composição química. (adaptado de [35])......	12
Tabela 3.3.2 Propriedades físicas selecionadas do Ti puro (>99,9%) à 25°C (Feito pelo autor).....	13
Tabela 3.8.1. Áreas de pesquisa comuns e aplicações de tratamento de plasma em engenharia de biomateriais [107]......	38
Tabela 4.1.2.1. Composição do aço inoxidável 316L obtida por análise química. ....	56
Tabela 4.3.3.1. Condições de laboratório para acondicionamento do sistema de <i>magnetron sputtering</i> .....	61
Tabela 4.3.3.2. Condições de deposição para os filmes de TiNbZr.....	61
Tabela 4.3.3.3. Potencias utilizadas na deposição dos recobrimentos de TiNbZr. ....	61
Tabela 4.3.3.4. Condições de produção dos filmes preliminares do sistema Ti-Nb-Mg com a variação de diferentes parâmetros. ....	62
Tabela 4.3.3.5. Condições de produção dos filmes das ligas Ti-Nb-Mg para as diferentes concentrações. ....	62
Tabela 4.6.2.2.1. Composição do meio de cultivo usado durante os procedimentos de expansão das CEMs.....	88
Tabela 5.1.1. Quantificação por fluorescência de raios X do lingote Ti-Nb-Mg.93	
Tabela 5.1.2. Lista dos valores de $\bar{B}_0$ e $\bar{M}_d$ para as ligas Ti-Nb-Zr.....	94
Tabela 5.1.1.1. Porcentagem de fases de ligas Ti-Nb-Zr solidificadas rapidamente (região da ponta). ....	105
Tabela 5.1.1.2. Porcentagem de fases de ligas Ti-Nb-Zr solidificadas rapidamente (centro da amostra). ....	108

Tabela 5.1.2.1. Valores de dureza e módulo de elasticidade para as ligas TiNbZr fundidas em molde de cobre. ....	110
Tabela 5.1.2.2. Valores de dureza e módulo de elasticidade para as ligas TiNbZr fundidas em molde de cobre com sistema de sucção (centro da cunha).....	112
Tabela 5.1.2.3. Valores de dureza e módulo de elasticidade para as ligas TiNbZr fundidas em molde de cobre com sistema de sucção (ponta ou extremidade da cunha). ....	112
Tabela 5.2.2.1. Valores de módulo de elasticidade e dureza para os recobrimentos das ligas TiNbZr.....	124
Tabela 5.2.2.2. Módulo de elasticidade para o substrato 316L e para as amostras recobertas com diferentes ligas de TiNbZr.....	125
Tabela 5.2.5.1.Composição dos recobrimentos de TiNbMg para as diferentes condições de deposição. ....	132
Tabela 5.2.6.1.Porcentagens das fases para os diferentes recobrimentos de TiNbMg.....	136
Tabela 5.2.7.1. Valores de módulo de elasticidade e dureza para os recobrimentos das ligas TiNbMg. ....	140
Tabela 5.2.7.2. Módulo de elasticidade para o substrato 316L e para as amostras recobertas com diferentes ligas de TiNbZr.....	141
Tabela 5.2.9.1. Porcentagens atômicas das ligas fundidas de Ti-Nb-Zr e as razões entre as composições atômicas obtidas por XPS.....	152
Tabela 5.2.9.2. Porcentagens atômicas dos recobrimentos de Ti-Nb-Zr e Ti-Nb-Mg com as respectivas razões entre as composições atômicas obtidas por XPS. ....	152
Tabela 5.2.9.3. Porcentagens atômicas das ligas fundidas de Ti-Nb-Zr e as razões entre as composições atômicas obtidas por EDS.....	152
Tabela 5.2.9.4. Porcentagens atômicas dos recobrimentos de Ti-Nb-Zr e Ti-Nb-Mg com as respectivas razões entre as composições atômicas obtidas por EDS. ....	153



Tabela 5.2.9.5. Posições e quantidades atômicas dos estados de oxidação para as diferentes ligas fundidas de Ti-Nb-Zr. ....	154
Tabela 5.2.9.6. Posições e quantidades atômicas dos estados de oxidação para as diferentes ligas de Ti-Nb-Zr na forma de recobrimentos nanoestruturados. ....	155
Tabela 5.2.9.7. Posições e quantidades atômicas dos estados de oxidação para as diferentes ligas de Ti-Nb-Mg na forma de recobrimentos nanoestruturados. ....	159



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1.1 Etapas que compõem o desenvolvimento de um dispositivo biomédico. (Produzido a partir de [25–27]).	7
Figura 3.3.1 Estruturas cristalina das fases alotrópicas do titânio, a) hexagonal compacta HCP, b) cubica de corpo centrado CCC [feito pelo autor].	11
Figura 3.3.2. Tipos de diagramas de fases das ligas de titânio, mostrando o efeito do elemento de liga. a) $\alpha$ -estabilizadores, b) $\beta$ -estabilizadores isomorfos, c) $\beta$ -estabilizadores eutetóides, d) neutros. (adaptado de [37]).	13
Figura 3.3.3. Diagrama da microestrutura das fases $\alpha+\beta$ das ligas de titânio [39].	14
Figura 3.3.4. Diagrama tridimensional esquemático de classificação de ligas de Ti [37].	16
Figura 3.3.5. Relação entre os vetores de Burgers para a transformação $\beta/\alpha$ [37].	17
Figura 3.3.6. (a) Sequência de planos atômicos $\{222\}$ da $\beta$ na estrutura CCC. (b). Arranjo dos planos $\{0001\}$ $\omega$ na rede hexagonal da fase $\omega$ obtida pelo colapso dos planos intermediários da fase $\beta$ CCC. (c) Diagrama esquemático da formação da fase $\omega$ hexagonal e trigonal (adaptado de [40,49]).	20
Figura 3.3.7. Micrografias de TEM da liga Ti-20Nb (a) imagem de campo brilhante (BF) mostrando $\alpha$ "fase acicular e matriz $\beta$ e respectiva SAPD de fase $\omega$ em conjunto com fase $\beta$ . (B) Microestrutura da região com taxa de resfriamento maior mostrando aumento da quantidade de martensita $\alpha$ "em relação à fase $\beta$ e SAPD da martensita $\alpha$ " juntamente com a fase $\beta$ [9].	21
Figura 3.4.1. Módulo elástico das ligas biomédicas utilizadas atualmente (adaptado de [57]).	22
Figura 3.4.2 a) Diagrama de estabilidade de ligas de titânio a partir de Bo e Md com vetores dos elementos de liga na estrutura cristalina do Ti apresentados no diagrama [61],(b) Diagrama de estabilidade de ligas de titânio a partir Bo e Md expandido [59].	24
Figura 3.4.3 Segurança biológica dos metais: (a) citotoxicidade dos metais puros e (b) relação entre resistência de polarização e biocompatibilidade de metais puros, liga de Co-Cr e aços inoxidáveis [52].	25

Figura 3.7.1. Resposta do organismo a um implante em diferentes intervalos de tempo e diferentes reações que ocorrem durante a fixação celular no implante. ....	33
Figura 3.7.2. Dependência de várias reações do corpo com a energia superficial (adaptado de [57]). ....	34
Figura 3.8.1 Arquiteturas possíveis na fabricação de filmes finos. (a) gradiente, (b) multicamada, (c) solução sólida (próprio autor) ....	39
Figura 3.9.1 Esquema de um sistema de pulverização catódica (modificado de [120]). ....	41
Figura 3.9.2. (a) Esquema de um sistema de pulverização magneto-catódica (adaptado de [122]), (b) sistema de pulverização magneto-catódica localizado no CNPEM.....	43
Figura 3.9.3. Diagrama de estrutura de zona em termos da energia, da temperatura e da espessura (adaptado de [132]).....	46
Figura 4.1.1. Cronograma das fases propostas para o projeto de investigação. ....	54
Figura 4.1.1.1. Alvos e material para preparar as ligas fundidas.....	55
Figura 4.1.2.1. a) Difratoograma de raios x do aço inoxidável 316L. b). Micrografia óptica do aço inoxidável 316L com a magnificação 200x.....	56
Figura 4.3.2.1.a) Amostras feitas por eletroerosão de aço inox 316 L junto do porta amostras para o processo de polimento, b) amostras sem polimento e c) amostras polidas. ....	60
Figura 4.4.1.1. a) Esquema geral de um difratômetro de raios X em configuração Bragg-Brentano. b) Fotografia do difratômetro de raios X instalado no LCE/DEMa/UFSCar.....	64
Figura 4.4.1.2. Representação esquemática da lei de Bragg para a difração de raios X gerada pelos planos cristalográficos numa rede cristalina. ....	65
Figura 4.4.2.1. Interações entre o feixe de elétrons e a amostra num microscópio eletrônico [157]. ....	66
Figura 4.4.2.2.3. a) polidora de vibração Bühler VibroMet 2 e b) sílica coloidal OP-S NonDry.....	69

Figura 4.4.2.3.1. Microscópio FEI, modelo Tecnai G2 F20 instalado no LCE/DEMa /UFSCar. ....	71
Figura 4.4.2.3.2. Imagens de HRSEM descrevendo a etapa 1 do processo de preparação de amostra FIB: a) eletro platina, b) platina iônica e c) camada de platina 1.2 $\mu\text{m}$ . ....	72
Figura 4.4.2.3.3. Imagens de HRSEM descrevendo a etapa 2 do processo de preparação de amostra FIB: a) desbaste, b) corte inferior e c) corte lateral. ...	72
Figura 4.4.2.3.4. Imagens de HRSEM descrevendo a etapa 3 do processo de preparação de amostra FIB: a) eletro platina e b) geração da solda de Pt. ....	73
Figura 4.4.2.3.5. Imagens de HRSEM descrevendo a etapa 4 do processo de preparação de amostra FIB: a) retirada da amostra, b) soldagem na agulha de cobre e c) afinamento inicial.....	73
Figura 4.4.2.3.6. Imagens de HRSEM descrevendo a etapa 4 do processo de preparação de amostra FIB: a) retirada da sonda de W, b) imagem geral da amostra na agulha de cobre e c) imagem da área fina final da amostra.....	74
Figura 4.4.5.1. Imagens (a) do esquema do microscópio de força atômica e (b) da ponta do AFM, mostrando a interação com a amostra e (c) microscópio de AFM da Bruker instalado no LCE/DEMa /UFSCar. ....	76
Figura 4.5.1.1. Microdurômetro Shimadzu, modelo HMV-G 20ST localizado no laboratório do grupo M2PS/DEMa/UFSCar.....	77
Figura 4.5.2.1. ATCP Sonelastic localizado no M2PS/DEMa/UFSCar.....	78
Figura 4.5.3.1. a) Curva carga-descarga para o ensaio de nanoindentação. (Modificada de [161], b),c) Hyston Ti Premier localizado no laboratório de Vander graff PUC-Rio. ....	79
Figura 4.6.1.1. Esquema básico da técnica XPS. ....	85
Figura 4.6.1.2. Espectrômetro K-Alpha (Omicron-Scienta) instalado no IFSC/USP.....	86
Figura 4.6.2.3.2.1. Placa de poços TTP.....	90
Figura 5.1.1. Lingote de Ti-Nb-Mg. ....	94
Figura 5.1.2. Diagrama de estabilidade $\bar{B}\text{o}-\bar{M}\text{d}$ mostrando a localização da ligas Ti-Nb-Zr (adaptada de [59]).....	95

Figura 5.1.1.1. Difrátogramas das ligas Ti-Nb-Zr com as diferentes adições de zircônio. ....	96
Figura 5.1.1.2. Difrátogramas das ligas Ti-Nb-Zr evidenciando o deslocamento dos picos em função do teor de Zr. ....	97
Figura 5.1.1.3. Imagens de MEV das diferentes ligas fundidas de Ti-Nb-Zr. ...	98
Figura 5.1.1.4. Distribuição das regiões analisadas nas cunhas solidificadas rapidamente.....	99
Figura 5.1.1.5. Imagens de MEV das diferentes ligas de Ti-Nb-Zr solidificadas rapidamente (região da ponta). ....	99
Figura 5.1.1.6. Mapas químicos da liga $Ti_{80}Nb_{20}$ solidificada rapidamente (região da ponta) evidenciando a segregação de Nb. ....	100
Figura 5.1.1.7. Mapas de orientação cristalográfica obtidos por EBSD da liga $Ti_{80}Nb_{20}$ , mostrando: a) Microestrutura obtida por MEV, b) Figura inversa de polo (IPF) com coloração para o eixo X, c) IPF com coloração para o eixo Y, d) IPF com coloração para o eixo Z e e) IPF das fases presentes e diagramas de polo mostrando a distribuição da textura dos grãos nos diferentes eixos. ....	101
Figura 5.1.1.8. Mapas de orientação cristalográfica obtidos por EBSD da liga $Ti_{75}Nb_{20}Zr_5$ , mostrando: a) Microestrutura obtida por MEV, b) Figura inversa de polo (IPF) com coloração para o eixo X, c) IPF com coloração para o eixo Y, d) IPF com coloração para o eixo Z e e) IPF das fases presentes e diagramas de polo mostrando a distribuição da textura dos grãos nos diferentes eixos. ....	102
Figura 5.1.1.9. Mapas de orientação cristalográfica obtidos por EBSD da liga $Ti_{60}Nb_{20}Zr_{20}$ , mostrando: a) Microestrutura obtida por MEV, b) Figura inversa de polo (IPF) com coloração para o eixo X, c) IPF com coloração para o eixo Y, d) IPF com coloração para o eixo Z, e e) IPF das fases presentes e diagramas de polo mostrando a distribuição da textura dos grãos nos diferentes eixos. ....	103
Figura 5.1.1.10. Mapas de orientação cristalográfica obtidos por EBSD da liga $Ti_{40}Nb_{20}Zr_{40}$ , mostrando: a) Microestrutura obtida por MEV, b) Figura inversa de polo (IPF) com coloração para o eixo X, c) IPF com coloração para o eixo Y, d) IPF com coloração para o eixo Z e e) IPF das fase presentes e diagramas de polo mostrando a distribuição da textura dos grãos nos diferentes eixos. ....	104

Figura 5.1.1.11. Mapas de orientação cristalográfica obtidos por EBSD da liga $Ti_{80}Nb_{20}$ (médio), mostrando: a) Microestrutura obtida por MEV, b) figura inversa de polo (IPF) com coloração para o eixo Z e c) IPF das fases presentes e diagramas de polo mostrando a distribuição da textura dos grãos nos diferentes eixos.....	106
Figura 5.1.1.12. Mapas de orientação cristalográfica obtidos por EBSD da liga $Ti_{75}Nb_{20}Zr_5$ (médio), mostrando: a) Microestrutura obtida por MEV, b) figura inversa de polo (IPF) com coloração para o eixo Z e c) IPF das fases presentes e diagramas de polo mostrando a distribuição da textura dos grãos nos diferentes eixos.....	107
Figura 5.1.1.13. Mapas de orientação cristalográfica obtidos por EBSD da liga $Ti_{60}Nb_{20}Zr_{20}$ (médio), mostrando: a) Microestrutura obtida através do MEV, b) figura inversa de polo (IPF) com coloração para o eixo Z e c) IPF das fases presentes e diagramas de polo mostrando a distribuição da textura dos grãos nos diferentes eixos. ....	108
Figura 5.1.1.14. Mapas de orientação cristalográfica obtidos por EBSD da liga $Ti_{40}Nb_{20}Zr_{40}$ (centro), mostrando: a) Microestrutura obtida através do MEV, b) figura inversa de polo (IPF) com coloração para o eixo Z e c) IPF das fases presentes e diagramas de polo mostrando a distribuição da textura dos grãos nos diferentes eixos. ....	109
Figura 5.1.2.1. Variação do módulo de elasticidade e da dureza em função do teor de zircônio das ligas TiNbZr fundidas em molde de cobre. ....	111
Figura 5.1.2.2. Variação do módulo de elasticidade e da dureza em função do teor de zircônio das ligas TiNbZr solidificadas em molde de cobre com sistema de sucção (centro da cunha).....	112
Figura 5.1.2.3. Variação do módulo de elasticidade e da dureza em função do teor de zircônio das ligas TiNbZr solidificadas em molde por sucção (ponta ou extremidade da cunha). ....	113
Figura 5.2.1.1. Difrátogramas dos recobrimentos de Ti-Nb-Zr com os diferentes teores de Zr.....	114

- Figura 5.2.1.2. Difractogramas das ligas Ti-Nb-Zr na forma de recobrimentos nanoestruturados mostrando o deslocamento dos picos em função do teor de Zr. .... 115
- Figura 5.2.1.3. Mapas de orientação cristalográfica obtida por ACOM mostrando as figuras inversas de polo (IPF) da seção transversal dos recobrimentos com coloração para o eixo X: a)  $Ti_{80}Nb_{20}$ , b)  $Ti_{75}Nb_{20}Zr_5$ , c)  $Ti_{60}Nb_{20}Zr_{20}$  e d)  $Ti_{40}Nb_{20}Zr_{40}$ ..... 116
- Figura 5.2.1.4. Mapas de orientação cristalográfica obtida por ACOM mostrando as figuras inversas de polo (IPF) da seção transversal dos recobrimentos com coloração para o eixo Y: a)  $Ti_{80}Nb_{20}$ , b)  $Ti_{75}Nb_{20}Zr_5$ , c)  $Ti_{60}Nb_{20}Zr_{20}$  e d)  $Ti_{40}Nb_{20}Zr_{40}$ ..... 117
- Figura 5.2.1.5. Mapas de orientação cristalográfica obtida por ACOM mostrando as figuras inversas de polo (IPF) da seção transversal dos recobrimentos com coloração para o eixo Z: a)  $Ti_{80}Nb_{20}$ , b)  $Ti_{75}Nb_{20}Zr_5$ , c)  $Ti_{60}Nb_{20}Zr_{20}$  e d)  $Ti_{40}Nb_{20}Zr_{40}$ ..... 117
- Figura 5.2.1.6. Imagens de MET (a) da amostra preparada por FIB da liga  $Ti_{75}Nb_{30}Zr_5$  (% at.), campo escuro (DF) mostrando precipitados da fase  $\omega$  nanométricos e, em detalhe na parte superior, a respectiva difração de elétrons de área selecionada (SAED) no eixo de zona  $[2\ 0\ 3]_{\beta}$  com *spots* da fase  $\omega$ . b) imagem de campo claro virtual (VBF) da região analisada por ACOM, c) mapa da distribuição das fases  $\beta$  e  $\omega$  feitas por ACOM. .... 118
- Figura 5.2.1.7. Micrografias obtidas por MET: (a) com baixa ampliação, mostrando a amostra preparada por FIB da liga  $Ti_{85}Nb_{20}Zr_5$ ; micrografias obtidas por STEM-BF-DF (campo claro, campo escuro) mostrando (b) a microestrutura geral do filme fino com o substrato na parte inferior da imagem, (c) e (d) em detalhe com o respectivo padrão de SAED geral do filme mostrando a nanoestrutura de  $\beta$ . .... 119
- Figura 5.2.1.8. Micrografias obtidas por MET: (a) com baixa ampliação, mostrando a amostra preparada por FIB da liga  $Ti_{60}Nb_{20}Zr_{20}$ ; micrografias obtidas por STEM-BF-DF (campo claro, campo obscuro) mostrando (b) a microestrutura geral do filme fino com o substrato na parte inferior da imagem,



(c) e (d) em detalhe com o respectivo padrão de SAED geral do filme mostrando a nanoestrutura de $\beta$ .....	120
Figura 5.2.1.9. Micrografias obtidas por TEM: (a) com baixa ampliação, mostrando a amostra preparada por FIB da liga $Ti_{60}Nb_{20}Zr_{40}$ ; micrografias obtidas por STEM-BF-DF (campo claro, campo obscuro) mostrando (b) a microestrutura geral do filme fino com o substrato na parte inferior da imagem, (c) e (d) em detalhe com o respectivo padrão de SAED geral do filme mostrando a nanoestrutura de $\beta$ .....	121
Figura 5.2.1.10. Imagens 3D de AFM para o recobrimento: (a) $Ti_{80}Nb_{20}$ , (b) $Ti_{75}Nb_{20}Zr_5$ , (c) $Ti_{60}Nb_{20}Zr_{20}$ , (d) $Ti_{50}Nb_{20}Zr_{30}$ e (e) $Ti_{40}Nb_{40}Zr_{40}$ . ....	123
Figura 5.2.2.1. Variação do módulo de elasticidade e da dureza em função do teor de Zr nos recobrimentos Ti-Nb-Zr sobre substrato de aço AISI 316L. ....	125
Figura 5.2.3.1. Micrografias de microscopia ótica (a), (b), (c) e de MEV nos modos SE e BSE (d), (e), (f) das trilhas de riscamento para as diferentes ligas titânio nióbio zircônio mostrando os tipos de falha apresentados por estes. .	126
Figura 5.2.3.2. Imagens das trilhas de riscamento para a determinação das cargas críticas dos recobrimentos: (a) $Ti_{75}Nb_{20}Zr_5$ , (b) $Ti_{60}Nb_{20}Zr_{20}$ , (c) $Ti_{50}Nb_{20}Zr_{30}$ e (d) $Ti_{40}Nb_{40}Zr_{40}$ . ....	127
Figura 5.2.3.3. Imagem da superfície do recobrimento de $Ti_{60}Nb_{20}Zr_{20}$ que exemplifica o comportamento dos recobrimentos de Ti-Nb-Zr após os testes de nano desgaste para a diferentes cargas aplicadas (a) vista superior, (b) vista lateral. ....	128
Figura 5.2.3.4. Perfil de profundidade dos diferentes recobrimentos analisados durante o teste de nanodesgaste. O material é removido principalmente pelos 10 primeiros ciclos, nos quais os ciclos subsequentes contribuem pouco para o volume total desgastado. ....	129
Figura 5.2.3.5. Perfil de profundidade dos diferentes recobrimentos analisados durante o teste de nanodesgaste. O material é removido principalmente pelos 20 primeiros ciclos nos grãos com crescimento preferencial que contribuem com um aumento no volume total desgastado. ....	130
Figura 5.2.3.6. Perfil de profundidade dos diferentes recobrimentos analisados durante o teste de nanodesgaste. O material é removido principalmente pelos 10	

primeiros ciclos, nos quais os ciclos subsequentes contribuem pouco para o volume total desgastado.....	130
Figura 5.2.3.7 Volume de massa perdida em função da carga normal aplicada .....	131
Figura 5.2.5.1. Difratoogramas dos recobrimentos de TiNbMg nas diferentes condições de deposição analisadas. ....	133
Figura 5.2.6.1. Difratoogramas das ligas titânio nióbio magnésio observando o efeito da variação de Mg nas fases. ....	135
Figura 5.2.6.2. Micrografias obtidas por ACOM da distribuição de fases nos recobrimentos de Ti-Nb-Mg: (a) $Ti_{75}Nb_{20}Mg_5$ , (b) $Ti_{60}Nb_{20}Mg_8$ , (c) $Ti_{50}Nb_{20}Mg_{16}$ e (d) $Ti_{40}Nb_{20}Mg_{25}$ .....	136
Figura 5.2.6.3. Mapas de orientação cristalográfica obtidos por ACOM mostrando as figuras inversas de polo (IPF) com coloração para o eixo Z: (a) $Ti_{80}Nb_{20}Mg_5$ , (b) $Ti_{75}Nb_{20}Mg_8$ , (c) $Ti_{60}Nb_{20}Mg_{16}$ e (d) $Ti_{40}Nb_{20}Mg_{25}$ .....	137
Figura 5.2.6.4. Micrografias obtidas por TEM no modo STEM-ADF mostrando a microestrutura geral dos recobrimentos com diferentes teores de magnésio: (a) $Ti_{75}Nb_{20}Mg_5$ , (b) $Ti_{72}Nb_{20}Mg_8$ , (c) $Ti_{64}Nb_{20}Mg_{16}$ e (d) $Ti_{55}Nb_{20}Mg_{25}$ . ....	138
Figura 5.2.6.5. Imagens 3D de AFM de $500\text{ nm}^2$ do recobrimento de $Ti_{72}Nb_{20}Mg_8$ evidenciando os grãos aglomerados devido as variáveis do processo. ....	139
Figura 5.2.6.6. Imagens 3D de AFM de $1\mu\text{m}^2$ para os recobrimentos de TiNbMg: $Ti_{75}Nb_{20}Mg_5$ , (b) $Ti_{72}Nb_{20}Mg_8$ , (c) $Ti_{64}Nb_{20}Mg_{16}$ e (d) $Ti_{55}Nb_{20}Mg_{25}$ . ....	139
Figura 5.2.7.1. Variação do módulo de elasticidade e da dureza em função do teor de Mg nos recobrimentos TiNbMg sobre substrato de aço AISI 316L. ....	140
Figura 5.2.8.1. Micrografias de MEV no modo BSE (a), (b), (c) (e) e de microscopia ótica (d), (f) das trilhas de riscamento para as diferentes ligas Ti-Nb-Mg mostrando os tipos de falha apresentados por estes. ....	143
Figura 5.2.8.2. Imagens das trilhas de riscamento para a determinação das cargas críticas dos recobrimentos: (a) $Ti_{75}Nb_{20}Mg_5$ , (b) $Ti_{72}Nb_{20}Mg_8$ , (c) $Ti_{64}Nb_{20}Mg_{16}$ e (d) $Ti_{55}Nb_{20}Mg_{25}$ .....	143
Figura 5.2.8.3. Imagens da superfície dos recobrimentos Ti-Nb-Mg após os testes de nanodesgaste para a diferentes cargas aplicadas (a) vista superior, (b) vista lateral. ....	144

Figura 5.2.8.4. Perfis de profundidade dos diferentes recobrimentos analisados durante o teste de nanodesgaste. O material é removido principalmente pelos 10 primeiros ciclos, sendo que os ciclos subsequentes contribuem pouco para o volume total desgastado. ....	144
Figura 5.2.8.5. Perfis de profundidade dos diferentes recobrimentos analisados durante o teste de nanodesgaste. O material é removido principalmente pelos 10 primeiros ciclos, sendo que os ciclos subsequentes contribuem pouco para o volume total desgastado. ....	145
Figura 5.2.8.6. Perfis de profundidade dos diferentes recobrimentos analisados durante o teste de nanodesgaste. O material é removido principalmente pelos 10 primeiros ciclos, sendo que os ciclos subsequentes contribuem pouco para o volume total desgastado. ....	145
Figura 5.2.8.7. Volume de massa perdida em função da carga normal aplicada. ....	146
Figura 5.2.9.1. Micrografias obtidas por MEV que mostram os mapas elementares de EDS da amostra $Ti_{50}Nb_{20}$ com a distribuição de Ti e Nb. ....	147
Figura 5.2.9.2. Micrografias obtidas por MEV que mostram os mapas elementares de EDS da amostra $Ti_{75}Nb_{20}Zr_5$ com a distribuição de Ti, Nb e Zr. ....	147
Figura 5.2.9.3. Micrografias obtidas por MEV que mostram os mapas elementares de EDS da amostra $Ti_{60}Nb_{20}Zr_{20}$ com a distribuição de Ti, Nb e Zr. ....	147
Figura 5.2.9.4. Micrografias obtidas por MEV que mostram os mapas elementares de EDS da amostra $Ti_{50}Nb_{20}Zr_{30}$ com a distribuição de Ti, Nb e Zr. ....	147
Figura 5.2.9.5. Micrografias obtidas por MEV que mostram os mapas elementares de EDS da amostra $Ti_{40}Nb_{20}Zr_{40}$ com a distribuição de Ti, Nb e Zr. ....	148
Figura 5.2.9.6. Micrografias obtidas por STEM que mostram os mapas elementares de EDS da amostra $Ti_{75}Nb_{20}Zr_5$ com a distribuição de Ti, Nb, Zr e Fe. ....	148

Figura 5.2.9.7. Micrografias obtidas por STEM que mostram os mapas elementares de EDS da amostra $Ti_{60}Nb_{20}Zr_{20}$ com a distribuição de Ti, Nb, Zr e Fe. ....	149
Figura 5.2.9.8. Micrografias obtidas por STEM que mostram os mapas elementares de EDS da amostra $Ti_{40}Nb_{20}Zr_{40}$ com a distribuição de Ti, Nb, Zr e Fe. ....	149
Figura 5.2.9.9. Micrografias obtidas por STEM que mostram os mapas elementares de EDS da amostra $Ti_{75}Nb_{20}Mg_5$ com a distribuição de Ti, Nb, Mg e Fe. ....	150
Figura 5.2.9.10. Micrografias obtidas por STEM que mostram os mapas elementares de EDS da amostra $Ti_{72}Nb_{20}Mg_8$ com a distribuição de Ti, Nb, Mg e Fe. ....	150
Figura 5.2.9.11. Micrografias obtidas por STEM que mostram os mapas elementares de EDS da amostra $Ti_{64}Nb_{20}Mg_{16}$ com a distribuição de Ti, Nb, Mg e Fe. ....	151
Figura 5.2.9.12. Espectros de alta resolução de Ti 2p das ligas de TiNbZr: (a) $Ti_{75}Nb_{20}Zr_5$ , (b) $Ti_{40}Nb_{20}Zr_{40}$ fundidas e (c) $Ti_{75}Nb_{20}Zr_5$ e (d) $Ti_{40}Nb_{20}Zr_{40}$ na forma de recobrimento nanoestruturados. ....	156
Figura 5.2.9.13. Espectros de alta resolução de Nb 3d das ligas de TiNbZr: (a) $Ti_{75}Nb_{20}Zr_5$ , (b) $Ti_{40}Nb_{20}Zr_{40}$ fundidas e (c) $Ti_{75}Nb_{20}Zr_5$ e (d) $Ti_{40}Nb_{20}Zr_{40}$ na forma de recobrimento nanoestruturados. ....	157
Figura 5.2.9.14. Espectros de alta resolução de Zr 3d das ligas de TiNbZr: (a) $Ti_{75}Nb_{20}Zr_5$ , (b) $Ti_{40}Nb_{20}Zr_{40}$ fundidas e (c) $Ti_{75}Nb_{20}Zr_5$ e (d) $Ti_{40}Nb_{20}Zr_{40}$ na forma de recobrimento nanoestruturados. ....	158
Figura 5.2.9.15. Espectros de alta resolução de (a) O 1s e (b) C 1s das ligas Ti-Nb-Zr. ....	158
Figura 5.2.9.16. Espectros de alta resolução Ti 2p dos recobrimentos de (a) $Ti_{75}Nb_{20}Mg_5$ , (b) $Ti_{72}Nb_{20}Mg_8$ e (c) $Ti_{65}Nb_{20}Mg_{16}$ . ....	160
Figura 5.2.9.17. Espectros de alta resolução Nb 3d dos recobrimentos de (a) $Ti_{75}Nb_{20}Mg_5$ , (b) $Ti_{72}Nb_{20}Mg_8$ , (c) $Ti_{65}Nb_{20}Mg_{16}$ . ....	161
Figura 5.2.9.18. Espectro de alta resolução Mg 2s dos recobrimentos de TiNbMg. ....	161

Figura 5.2.9.19. Espectros de alta resolução de (a) O 1s e (b) C 1s. das ligas Ti-Nb-Mg. ....	162
Figura 5.2.10.1. Micrografias de MEV evidenciando a adesão celular nas diferentes ligas após 4 horas de incubação: (a) $Ti_{75}Nb_{20}Zr_5$ , (b) $Ti_{50}Nb_{20}Zr_{30}$ (recobrimento), (c) $Ti_{60}Nb_{20}Zr_{20}$ , (d) $Ti_{75}Nb_{20}Mg_5$ , (e) $Ti_{40}Nb_{20}Zr_{40}$ (recobrimento), e (f) $Ti_{65}Nb_{20}Mg_{16}$ . ....	163
Figura 5.2.10.2. Micrografias de MEV evidenciando a adesão celular nas diferentes ligas após 4 horas de incubação: (a) e (b) $Ti_{50}Nb_{20}Zr_{30}$ , (c) $Ti_{60}Nb_{20}Zr_{20}$ (recobrimento), (d) $Ti_{60}Nb_{20}Zr_{20}$ , (e) $Ti_{40}Nb_{20}Zr_{40}$ (recobrimento), e (f) $Ti_{65}Nb_{20}Mg_8$ . ....	164
Figura 5.2.10.3. Viabilidade celular das ligas fundidas de Ti-Nb-Zr. ....	165
Figura 5.2.10.4. Viabilidade celular dos recobrimentos de Ti-Nb-Zr e Ti-Nb-Mg. ....	166



## SÍMBOLOS E ABREVIações

**Nb** – Nióbio

**Ti** – Titânio

**Zr** – Zircônio

**HC** – Hexagonal compacta

**CCC** – Cubica de corpo centrado

**AFM** – Microscopia de força atômica

**ASTM** – American Society for Testing and Materials

**EDS** – Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva

**JCPDS** – Joint Committee on Powder Diffraction Standards

**ICSD** – Inorganic Crystal Structure Database

**SEM** – Microscopia eletrônica de varredura

**TEM** – Microscopia eletrônica de transmissão

**XRD** – Difração de raios X

**XPS** – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

$\alpha$  – Fase do titânio com estrutura hexagonal compacta

$\beta$  – Fase do titânio com estrutura cubica de corpo centrado

$\omega$  – Fase metaestável do titânio com estrutura trigonal ou hexagonal compacta dependendo das condições de processamento

$\alpha'$  – Fase metaestável do titânio com estrutura hexagonal compacta

$\alpha''$  – Fase metaestável do titânio com estrutura ortorrômbica

**Bo** – Parâmetro do modelo *Bond order between atoms/Metal d-orbital level* que define a ordem de ligação

**Md** – Parâmetro do modelo *Bond order between atoms/Metal d-orbital level* que define o nível de energia do orbital d do elemento na estrutura CCC

**Stress shielding** – Fenômeno de densificação selecionada do osso devido a transferência de carga seletiva do sistema osso-implante.

**HF** – Ácido fluorídrico

**HNO<sub>3</sub>** – Ácido nítrico





## 1. INTRODUÇÃO

A bioengenharia e a nanotecnologia representam os campos do conhecimento com crescimento mais acelerado nos últimos trinta anos [1]. O avanço nessas áreas de pesquisa possibilitam descobertas científicas que geram dispositivos e processos inovadores nas áreas da saúde, do agronegócio e do meio ambiente, repercutindo de forma crítica na melhora da qualidade de vida das pessoas [1].

Desde o primeiro marca-passo interno, implantado na metade do século passado, passando pelos desenvolvimentos dos processos *in-vitro*, até os fármacos direcionados e a engenharia de tecidos, essas áreas têm se convertido em indústrias de bilhões de dólares no mundo inteiro e com uma taxa composta de crescimento anual estimada, no caso dos biomateriais, de 14,7% (dados de 2018) [2]. Este comportamento é impulsionado, dentre outros fatores, pelo aumento da população idosa no mundo, as doenças crônicas não transmissíveis (DCNT) e os acidentes de trânsito. Sendo assim, o grande desafio dos pesquisadores se encontra na geração de produtos e processos viáveis e rentáveis que permitam melhorias na qualidade de vida das pessoas.

No Brasil, podemos ver esses fatores refletidos em diferentes campos. Sob o ponto de vista da longevidade, os dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2016) indicam que no Brasil há 29,6 milhões pessoas acima dos 60 anos de idade. A previsão para o futuro é que a quantidade de idosos ultrapasse a população entre 0 e 14 anos em 2030. Do ponto de vista das doenças crônicas não transmissíveis, o Ministério de Saúde mostra que as DCNT, dentre as quais se encontram os transtornos degenerativos ósseo-articulares, são as responsáveis por 72% das mortes, afetando especialmente a população mais pobre [3,4]. O Conselho Federal de Medicina (CMF) reporta que no Brasil os acidentes de trânsito deixaram mais de 1,6 milhão de feridos nos últimos 10 anos, sendo que cada hora cerca de 20 pessoas dão entrada em um hospital da rede pública de saúde com ferimento grave decorrente de acidente

de transporte terrestre. Os tratamentos para essas pessoas têm um custo aproximando de R\$ 3 bilhões ao Sistema Único de Saúde (SUS) [5].

Em termos econômicos, segundo os dados do Ministério da Saúde, cerca de 80% de todos os produtos médicos utilizados nos hospitais brasileiros são importados, com os biomateriais apresentando uma demanda crescente de aproximadamente 5,8 % por ano até 2020 [6]. A indústria de biomateriais no Brasil é relativamente recente, o que afeta os preços dos implantes e tratamentos. Em termos de fabricação de implantes ortopédicos, aqueles fabricados de aço inoxidável são os únicos feitos no Brasil, com um custo aproximado de 1200 reais [7]. Enquanto isso, outros materiais (principalmente titânio) são importados a um preço médio de 9 mil reais. Como consequência, os materiais e os dispositivos biomédicos não são acessíveis para a maioria dos pacientes.

Por outro lado, o titânio e suas ligas são os materiais metálicos mais pesquisados na atualidade para a fabricação de dispositivos biomédicos implantáveis. Essa concentração de esforços se deve ao incrível conjunto de propriedades que as ligas de titânio apresentam, dentre as quais é possível destacar a adequação do comportamento mecânico às diversas aplicações, a baixa densidade, a biocompatibilidade e a resistência à corrosão, se comparados com as ligas à base de cobalto e os aços inoxidáveis de uso médico [8]. Dentre essas ligas de titânio, o sistema titânio-nióbio é um dos mais interessantes, pois, além de exibir as propriedades já mencionadas, o nióbio é um elemento não tóxico, com capacidade de geração de memória de forma, além de diminuir o módulo de elasticidade, o que favorece o comportamento mecânico entre o osso e o material [9–12]. Entretanto, dependendo da composição e processamento utilizados, tais ligas podem apresentar fases indesejáveis como Ti- $\omega$ , o que pode levar, entre outras coisas, à fragilização do material.

Uma forma de suprimir o crescimento dessas fases é a adição controlada de Zr às ligas desse sistema [13]. Outra forma, é mediante a adição de elementos leves como o Mg que, além de manter as propriedades, são absorvidos pelo corpo e podem ativar biologicamente o material, melhorando assim a sua adaptação. No entanto, esses sistemas ainda são objetos de estudo, devido a sua dificuldade na fabricação [14,15].

Diante desse panorama, o desafio tecnológico consiste no fornecimento de soluções na forma de produtos ou tratamentos, a fim de restabelecer as capacidades das pessoas afetadas de maneira satisfatória, com o menor custo possível mediante o desenvolvimento de produtos de alto valor agregado, com matérias-primas e tecnologia produzidas no país.

Na busca por soluções, os tratamentos de superfície aparecem com uma opção interessante para melhorar o comportamento em serviço de implantes, como os fabricados em aço inoxidável, os quais são produto de uma indústria bem estabelecida no Brasil. A ampla utilização dos aços inoxidáveis é devida a uma combinação de facilidade de processamento, propriedades mecânicas adequadas e principalmente baixo custo quando comparado a outros implantes [16]. No entanto, testes comparativos entre o aço inoxidável e as outras ligas utilizadas para esse fim, mostraram que a resistência contra a corrosão é menor no aço, sendo mais facilmente atacado pelos fluidos corpóreos, ricos em íons cloreto [17].

Deste modo, o uso de recobrimentos poderiam ser uma alternativa para a adequação desses materiais, visando um aprimoramento dos implantes tanto nas propriedades físico-químicas como sua osseointegração. Processos como a pulverização catódica, ou *sputtering*, têm sido utilizados com sucesso para estender o tempo de vida útil de componentes industriais e apresentam potencial na área biomédica.

A pulverização catódica permite produzir superfícies nanoestruturadas que são desejáveis quando se trata da interface osso/implante, pois, dentre outras características, melhora a interação do sistema, reduzindo as infecções, além de propiciar a produção de partículas menos prejudiciais no corpo humano que aquelas resultantes do desgaste de implantes convencionais [18,19].

Essa técnica de deposição de recobrimentos (*coatings*) ou filmes finos vem sendo aplicada pelo nosso grupo nos últimos anos [20–24], mostrando que além da composição química, o ajuste adequado dos parâmetros de processo e a espessura do recobrimento poderá levar a uma melhora na resistência à corrosão e ao desgaste e, conseqüentemente, causará uma melhora na biocompatibilidade do material.

Portanto, a produção de ligas de titânio utilizando nióbio, o qual é um elemento estratégico no Brasil devido à concentração de 90% das reservas mundiais, combinado com elementos chaves como o zircônio e magnésio, são uma opção muito promissora no tratamento superficial de aços inoxidáveis.

## 2. OBJETIVOS

A presente tese teve como objetivo principal demonstrar a viabilidade de ligas Ti-Nb-Zr e Ti-Nb-Mg nanoestruturadas como tratamento superficial do aço inoxidável AISI 316L, avaliando-se o efeito do aumento dos teores de Zr e Mg nas suas propriedades físico-químicas e biológicas comparadas com as ligas maciças de mesma composição.

### 2.1. Objetivos específicos

- Elaborar ligas Ti-Nb-Zr (Zr = 5, 20, 30, 40 %-at) e Ti-Nb-Mg (Mg = 5, 8, 16 %-at.) por fundição no forno a arco e por solidificação rápida através da fundição em molde de cobre por sucção.
- Produzir recobrimentos de Ti-Nb-Zr e Ti-Nb-Mg, mediante a técnica de deposição por pulverização catódica por corrente contínua assistida por campo magnético constante (*DC magnetron sputtering*).
- Avaliar as propriedades físicas, mecânicas e biológicas das ligas feitas pelos diferentes processos, assim como do substrato de aço AISI 316L.
- Analisar e comparar os resultados obtidos para as ligas fundidas, assim como para o substrato, os recobrimentos e da literatura para determinar o potencial das ligas para aplicações em dispositivos de implantação médica tipo hastes, válvulas coronárias, parafusos, implantes dentários entre outros.



### 3. REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1. Biomateriais

Na atualidade, o fornecimento de novos produtos e tratamentos biomédicos é possível graças ao trabalho em conjunto de físicos, químicos, biólogos, engenheiros e médicos especialistas, cada qual atuando em etapas diferentes nesses processos de desenvolvimento. A Figura 3.1.1 mostra um esquema do processo envolvido no desenvolvimento de um biomaterial.

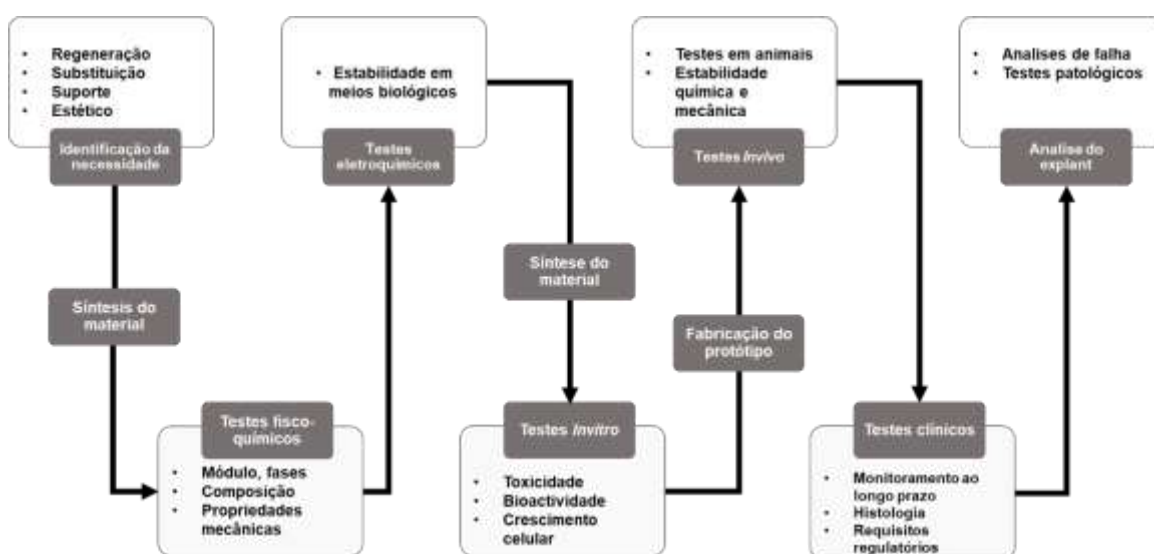


Figura 3.1.1 Etapas que compõem o desenvolvimento de um dispositivo biomédico. (Produzido a partir de [25–27]).

Estes processos são complexos e o tempo empregado desde a identificação da necessidade a ser atendida até a análise e o registro de “*explants*” (parte do implante e do tecido do hospede após uso) extraídos de pacientes para o entendimento e a correção de eventuais falhas varia dependendo da necessidade em questão, da classificação na qual o biomaterial está encaixado, assim como das regulações de cada país para os quais tais produtos e serviços serão direcionados.

Existem muitas classificações possíveis para os biomateriais, dependendo do enfoque, por exemplo, considerando a permanência no corpo, podem-se classificar em biomateriais de uso temporal ou permanente.

Dependendo de sua forma de contato estabelecida com o organismo, podem-se classificar em biomateriais de localização interna ou extracorpórea. Considerando a sua função, podem-se distinguir em dispositivos de suporte, de diagnóstico ou de tratamento.

Assim mesmo, alguns materiais contêm drogas e são considerados como medicamentos, outros podem incluir células vivas e constituir os chamados biomateriais híbridos e, por último, os materiais inteligentes, que são capazes de responder a sinais que provierem do meio biológico. A agência americana de regulação chamada FDA (Food and Drug Administration) classifica os dispositivos médicos dependendo do fator de risco e da importância para o paciente, sendo classificados todos os produtos novos na classe III. A tabela 3.1.1 mostra um exemplo da classificação dos dispositivos biomédicos [28].

Tabela 3.1.1. Classificação de dispositivos biomédicos segundo a FDA (adaptado de [27,28] )

<b>Classe</b>	<b>Risco</b>	<b>Tipo de dispositivo</b>	<b>Exemplo</b>
I	Baixo	Simple, mínimas restrições de uso	Gaze, cadeiras de rodas, band-aid, cateteres de gastroenterologia
II	Moderado	Complexidade de simples a media, produtos existentes no mercado	Monitores de eletrocardiogramas, implantes de membros, cateteres pulmonares
III	Alto	Condições especiais, suportam a vida do usuário, dispositivos em pré-aprovação.	Marcapassos implantados, implantes da coluna vertebral, válvulas cardíacas

Com tudo que foi anteriormente exposto e baseados na definição de que um biomaterial é: “qualquer material natural ou sintético de tipo cerâmico, metálico, polimérico ou compósito, utilizado como dispositivo medico ou que faz parte dele” (ISSO 10993-1:97 (E) -2018), podemos dizer que os requisitos essenciais para que um biomaterial seja considerado são:



- Funcionalidade técnica através de propriedades mecânicas ajustadas ao implante específico.
- Estabilidade suficiente em meios fisiológicos.
- Metabolização livre de resíduos liberados (biomateriais biodegradáveis).
- Processamento simples.
- Prazo de validade suficientemente longo para cumprir sua função.
- Esterilizável sem alterações na forma e composição.
- Ter densidade e peso adequados.
- Apresentar um projeto de engenharia perfeito; ou seja, compatível com a função para qual se destina o dispositivo.

As magnitudes de todos esses requisitos dependerão do lugar em que os dispositivos serão implantados, assim como da função que irão desenvolver no organismo. Dentro desta gama de biomateriais, os materiais metálicos são os que podem trabalhar sob condições mais extremas, possibilitando o atendimento dos requisitos estritos das aplicações biomédicas, tais como no sistema ósseo e muscular (uniões das extremidades superiores e inferiores (ombros, dedos, joelho, quadril, etc.), no sistema cardiovascular (válvulas, marca-passos), implantes dentários e instrumentação cirúrgica, entre outros. Essa versatilidade observada nos biomateriais metálicos é resultado da combinação de propriedades mecânicas associada à estabilidade aos ambientes nos quais eles são expostos nas suas diversas aplicações.

### **3.2. Biomateriais metálicos**

Os materiais metálicos mais utilizados na fabricação de dispositivos médicos são os aços inoxidáveis, principalmente o AISI 316L, as ligas de cobalto, as ligas de titânio e os metais nobres. Tanto os aços inoxidáveis, assim como as ligas de Co-Cr-Mo, apesar de serem amplamente utilizados pelo baixo custo, apresentam limitações devido a problemas de corrosão e troca iônica.

Esses materiais possuem uma camada passiva composta majoritariamente de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , que inserida no corpo apresenta uma resistência limitada à corrosão, principalmente por causa do efeito dos íons cloreto contidos nos fluidos biológicos, restringindo seu tempo em serviço [29,30].

Tanto os aços inoxidáveis quanto as ligas de Co-Cr-Mo ao sofrerem corrosão *in-vivo* liberam íons do tipo  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{6+}$ , que podem causar efeitos locais (irritação, inflamação nas áreas adjacentes à interface implante-tecido) e sistêmicos (efeito tóxico sobre o organismo), além disso, vários estudos com animais mostraram o potencial carcinogênico da adição de Co nas ligas destinadas a tais aplicações [29,31].

Em relação às características mecânicas, os aços inoxidáveis e as ligas Co-Cr-Mo possuem módulos de elasticidade muito mais elevados do que o do osso, com valores entre 200 a 230 GPa, em comparação aos valores de 10 a 40 GPa dos ossos, o que implica na transferência insuficiente de esforço ao osso, causando um enfraquecimento do sistema ósseo resultante da falta de estímulo mecânico, o que pode levar à fratura ou ao afrouxamento do implante, culminando na perda de sua função após alguns anos de sua implantação [32].

Todos esses fatores favorecem o uso do titânio e suas ligas devido à sua baixa densidade, alta resistência mecânica, menor módulo de elasticidade, e resistência à corrosão, entre outros fatores, fomentando paralelamente a concentração de esforços de diversos centros de pesquisa e desenvolvimento no estudo de tais ligas para aplicações médicas [33].

### **3.3. Titânio e suas ligas**

O titânio (Ti) é um metal de transição e é o quarto metal mais abundante no planeta. Possui uma relativa baixa densidade ( $4,5 \text{ g/cm}^3$ ) e apresenta uma camada de elétrons incompleta a qual permite a formação de solução sólida substitucional com elementos com diferença de raio atômico de até 20%.

Elementos com raio atômico menor que 59% do raio atômico do titânio ocupam os interstícios da rede e possuem também considerável solubilidade.

Na presença de oxigênio, o titânio forma imediatamente uma camada de óxido estável e aderente, que lhe confere uma resistência à corrosão bastante elevada em vários ambientes, em especial ambientes aquosos ácidos. Contudo esta alta reatividade com oxigênio limita suas aplicações em temperaturas abaixo de 600°C, uma vez que acima desta temperatura a difusão do oxigênio através da camada do óxido gera um crescimento da mesma, resultando na fragilização do material [34].

Uma das características mais marcantes do titânio refere-se a sua alotropia, ou seja, ele pode existir em mais de uma forma cristalográfica. No equilíbrio, o titânio apresenta uma estrutura hexagonal compacta (HC), também denominada de fase  $\alpha$ , estável à temperatura ambiente. À temperatura de 882,5°C, a estrutura hexagonal desse elemento transforma-se na cúbica de corpo centrada (CCC), denominada de fase  $\beta$  (Figura 3.3.1) [34]. A presença de impurezas na estrutura cristalina do titânio, principalmente elementos intersticiais como o hidrogênio e oxigênio, alteram significativamente o seu comportamento mecânico, bem como as suas transformações de fase no estado sólido, limitando sua obtenção a processos em atmosferas de argônio e em cadinhos de cobre submetidos a refrigeração por circulação de água [8], por isto ele é vendido comercialmente de acordo a seu grão de pureza.

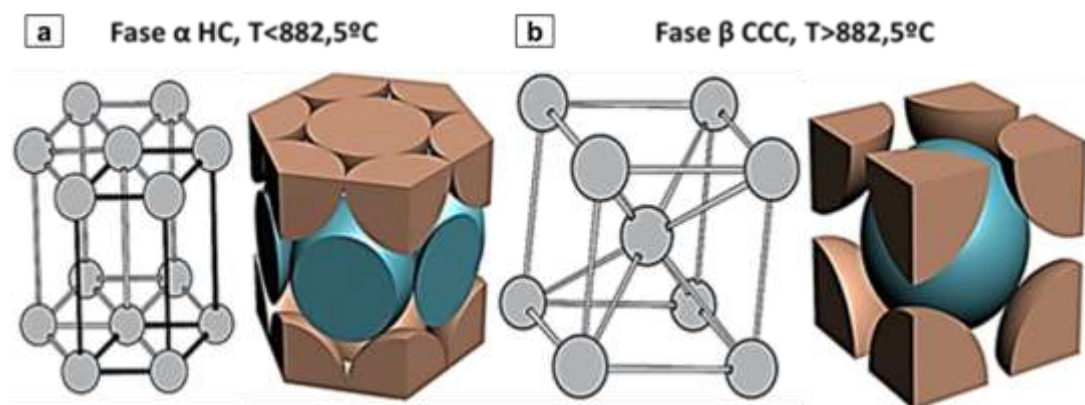


Figura 3.3.1. Estruturas cristalina das fases alotrópicas do titânio, a) hexagonal compacta HCP, b) cubica de corpo centrado CCC [feito pelo autor].

As tabelas 3.3.1 e 3.3.2 mostram a composição do titânio comercialmente puro de acordo com sua composição química, assim como algumas de suas propriedades.

Tabela 3.3.1. Classificações do titânio comercialmente puro (Ti CP) de acordo com sua composição química. (adaptado de [35]).

Elemento	Grau 1 ELI	Grau 1	Grau 2	Grau 3	Grau 4 <sup>a</sup> e 4B
Nitrogênio	0,012	0,03	0,03	0,05	0,05
Carbono	0,03	0,1	0,1	0,1	0,1
Hidrogênio	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125
Ferro	0,1	0,2	0,3	0,3	0,5
Oxigênio	0,1	0,18	0,25	0,35	0,4
Titânio	Balanço	Balanço	Balanço	Balanço	Balanço

O processo de transformação do titânio no equilíbrio ocorre através da nucleação de grãos da fase HC (Ti- $\alpha$ ) nos contornos de grão da fase  $\beta$  (CCC) com a diminuição da temperatura, mas quando este é ligado com outros elementos a transformação alotrópica ocorre num intervalo de temperatura, onde as duas fases coexistem em equilíbrio termodinâmico. Esses elementos podem fazer com que a transformação ocorra a temperaturas mais altas, caso dos elementos denominados  $\alpha$ -estabilizadores, ou que ocorra a temperaturas mais baixas, caso dos elementos denominados  $\beta$ -estabilizadores. Esses intervalos de transformação, assim como a porcentagem de fases formadas e sua distribuição, mudam de acordo com a composição química da liga [32,34–37].

Entre os elementos estabilizadores da fase  $\alpha$  temos: Al, B, Sc, Ga, La, Ce, Ge, C, O e N, sendo o alumínio o mais estudado devido a seu efeito na região  $\alpha+\beta$ ; os demais formam uma solução sólida do tipo intersticial com o titânio. No caso dos  $\beta$ -estabilizadores, eles podem ser subclassificados em elementos  $\beta$ -estabilizadores isomorfos: V, Nb, Mo, Ta e Hf, que possuem alta solubilidade no titânio, ou eutetóides: Fe, Cr, Mn, Co, H, Ni, Cu, W, Au, Ag, Pt e Pd, que formam compostos intermetálicos mesmo em pequenas adições com o titânio, pela reação eutetóide, como mostra a Figura 3.3.2 [37].

Tabela 3.3.2 Propriedades físicas selecionadas do Ti puro (>99,9%) à 25°C (Feito pelo autor).

Propriedades básicas do Ti			
Número atômico (Z)	22	Número de isótopos naturais	5
Massa atômica	47,9	Módulo de Elasticidade, E (GPa)	115
Configuração eletrônica	[Ar]3d24s2	Módulo de Cisalhamento, G (GPa)	44
Densidade à 298 K (kg/m <sup>3</sup> )	4510	Razão de Poisson	0,33
Temperatura de fusão (K)	1941	Raio metálico (nm)	0,147
Temperatura de Ebulição (K)	3533	Eletronegatividade	1,5
Entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ , kJ/mol)	16,7		

Além dos elementos citados acima, temos elementos que são solúveis, mas que influem pouco ou nada nas estabilidades das fases por si mesmos, mas na conformação de ligas multicomponentes e em processos fora do equilíbrio, tendo um papel bastante interessante na metalurgia do titânio, chamados de elementos neutros, entre os quais temos Sn, Zr, Hf e Th.

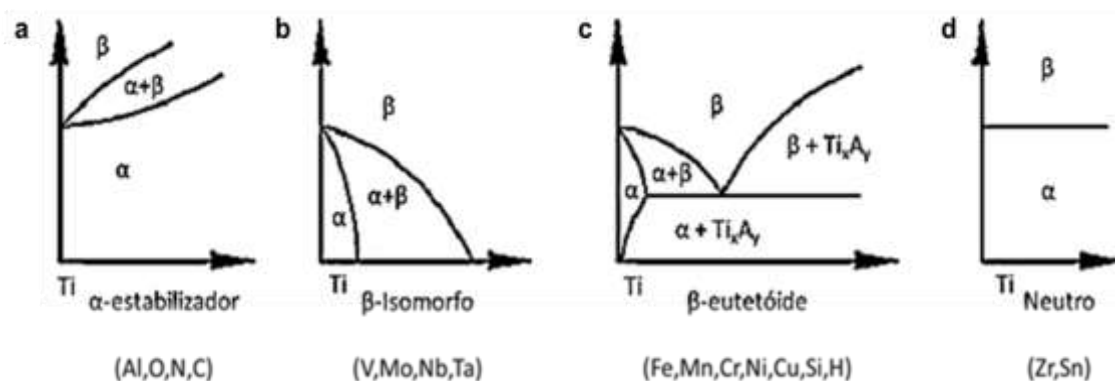


Figura 3.3.2. Tipos de diagramas de fases das ligas de titânio, mostrando o efeito do elemento de liga. a)  $\alpha$ -estabilizadores, b)  $\beta$ -estabilizadores isomorfos, c)  $\beta$ -estabilizadores eutetóides, d) neutros. (adaptado de [37]).

No equilíbrio, as ligas de titânio podem ser classificadas de acordo com as fases formadas em: ligas  $\alpha$ ,  $\alpha+\beta$  e  $\beta$  estável, em que a quantidade assim como a distribuição destas dependem principalmente da composição química da liga.

As ligas  $\alpha$  basicamente compreendem o titânio comercial e as ligas com elementos estabilizadores sob recozimento bem abaixo da temperatura  $\beta$ -transus, podendo ter pequenas quantidades da fase  $\beta$  (2-5 % em volume) resultantes da contaminação ou adição controlada, tendo uma estrutura  $\alpha$  anisotrópica na qual é possível distinguir partículas da fase beta, estabilizada por pequenas adições no material, que promovem um refinamento do grão alfa e dificultam seu crescimento.

Para as ligas do tipo  $\alpha+\beta$ , tem-se uma coexistência das fases  $\alpha$  e  $\beta$  à temperatura ambiente, com quantidades da fase  $\beta$  com volume entre 10 e 50% [38]. Essas ligas apresentam microestrutura granular cujos grãos de fase  $\beta$  estão dispersos na matriz de fase  $\alpha$ , ainda nesta é possível perceber colônias de fase com morfologia lamelar no interior dos grãos, a qual é nucleada nos contornos dos grãos. Essas lamelas crescem de forma paralela, formando a textura dentro dos grãos, como mostra a Figura 3.3.3 [39].

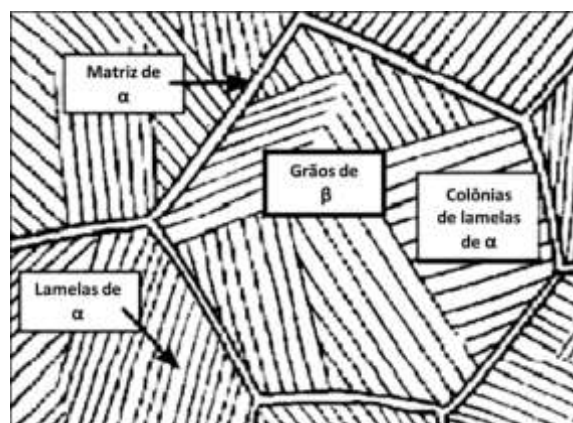


Figura 3.3.3. Diagrama da microestrutura das fases  $\alpha+\beta$  das ligas de titânio [39].

As ligas  $\beta$ , por sua vez, são ligas com concentrações muito elevadas de solutos estabilizadores da fase  $\beta$  estável, apresentando somente esta fase em equilíbrio termodinâmico à temperatura ambiente, quer seja pelo aumento da estabilidade da mesma, quer seja pela diminuição da cinética de nucleação e

crescimento da fase  $\alpha$  a níveis tão baixos que impossibilitam a ocorrência da microestrutura formada da fase  $\alpha$  ou fase  $\alpha + \beta$ , predominando a microestrutura formada da fase  $\beta$ . A vantagem deste tipo de ligas com respeito às ligas  $\alpha$  e  $\alpha + \beta$  é a ductilidade. A estrutura hexagonal da fase  $\alpha$  apresenta uma capacidade limitada de deformação em comparação com estrutura cúbica de corpo centrado da fase  $\beta$ . Também, a estrutura mais compacta da fase  $\alpha$  resulta em uma difusividade atômica muito inferior à da fase  $\beta$ .

Na procura por melhores propriedades, o desenvolvimento das ligas de titânio para aplicações biomédicas vem sendo orientado na pesquisa de ligas multicomponentes; portanto, a fim de prever o efeito alfa ou beta estabilizador dos elementos constituintes, foram desenvolvidas equações em termos dos teores equivalentes dos elementos mais eficazes; no caso dos elementos  $\alpha$ -estabilizadores, o alumínio, e no caso dos  $\beta$ -estabilizantes, o molibdênio [40]. O cálculo dos teores de Al e Mo equivalentes pode ser realizado de acordo com as equações 3.3.1 e 3.3.2.

$$[Al]_{eq} = [Al] + 0,33[Zr] + 0,33[Sn] + 10[O] \quad \text{eq 3.3.1}$$

$$[Mo]_{eq} = [Mo] + 0,2[Ta] + 0,27[Nb] + 0,4[W] + 8,0[V] + 1,25[Cr] + 1,25[Ni] + 1,7[Mn] + 1,7[Co] + 2,5[Fe] \quad \text{eq 3.3.2}$$

O processamento tem um papel fundamental na microestrutura assim como na obtenção das diferentes fases nas ligas de titânio, já que o objetivo de melhorar as propriedades em serviço dos materiais fabricados abre a possibilidade da formação de fases fora do equilíbrio, assim como a convergência de interesse em determinadas composições particulares. Esse é o caso das ligas *near*  $\alpha$ , que possuem pequenos teores de elementos  $\beta$ -estabilizadores, e ligas *near*  $\beta$  ( $\beta$  metaestável), que possuem pequenos teores de elementos  $\alpha$ -estabilizadores, com composições que as posicionam próximas das fronteiras de fases  $\alpha/(\alpha + \beta)$  ou  $(\alpha + \beta)/\beta$  (Figura 3.3.4).

Paralelamente às diversas formas de processamento, com tratamento térmico adequado podem ser obtidas microestruturas mais interessantes, por exemplo, no caso das ligas *near*  $\alpha$ , temos a formação de pequenas porções da fase  $\beta$  que melhoram as propriedades mecânicas; e no caso das ligas *near*  $\beta$ , podem ser conseguidas microestruturas com 100% da fase  $\beta$  por meio de tratamento térmico em ligas que, no equilíbrio, teriam até 50% da fase  $\alpha$  [40]. Assim é possível fazer um diagrama em três dimensões que permite prever a formação das fases  $\alpha$  e  $\beta$  em função do teor dos elementos  $\alpha$  e  $\beta$ -estabilizadores.

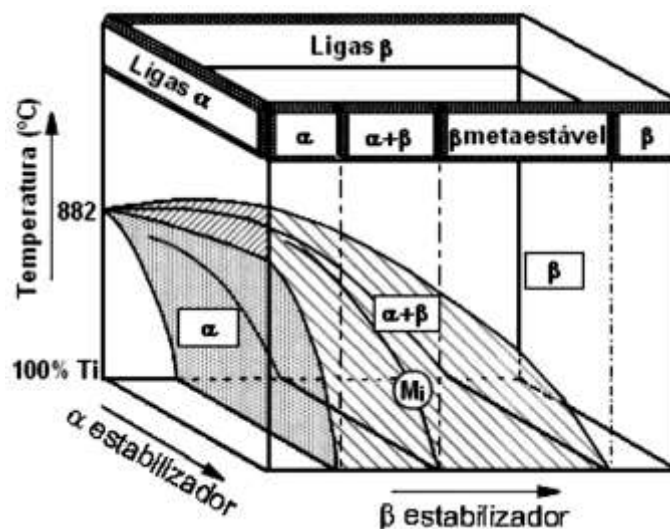


Figura 3.3.4. Diagrama tridimensional esquemático de classificação de ligas de Ti [37].

O processamento não só afeta a formação das fases e sua distribuição, como também gera a formação de fases metaestáveis como as fases martensíticas ( $\alpha'$  e  $\alpha''$ ), assim como a fase  $\omega$ , em que a combinação de fases constituintes é utilizada na otimização da performance de dispositivos médicos. Por isso é importante entender as diversas transformações que são possíveis no estado sólido partindo do campo da fase  $\beta$  a altas temperaturas, as quais são:

- $\beta \rightarrow \alpha$
- $\beta \rightarrow \alpha', \alpha''$
- $\beta \rightarrow \omega$



No primeiro caso, temos a transformação  $\beta \rightarrow \alpha$ , a qual sabemos que no equilíbrio esta ocorre devido à nucleação seguida do crescimento da fase  $\alpha$  nos contornos de grão de fase  $\beta$  durante o esfriamento. Isto se dá por meio da transformação na qual os planos mais compactos de  $\beta$  (CCC), que são os da família  $\{110\}$ , dão origem aos planos basais  $\{0001\}$  da estrutura HCP, com a distância entre estes sendo levemente maiores que a distância correspondente entre os planos  $\{110\}$  da estrutura anterior, ocasionando uma leve distorção atômica durante a transformação  $\beta \rightarrow \alpha$  e a contração do eixo  $c$  da estrutura em relação ao eixo  $a$ , ocasionando a redução da razão  $c/a$  para um valor inferior ao ideal da estrutura hexagonal, e isto é chamado de relação de orientação de Burgers (Figura 3.3.5) [37].

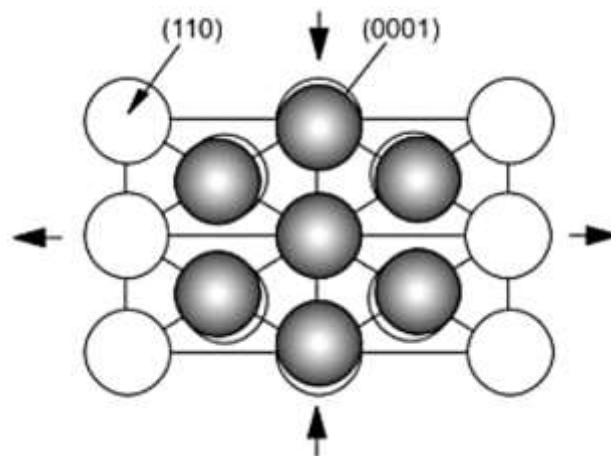


Figura 3.3.5. Relação entre os vetores de Burgers para a transformação  $\beta/\alpha$  [37].

A relação orientação de Burgers ( $(0001) \alpha // \{011\} \beta$ ;  $\langle 1120 \rangle \alpha // \langle 111 \rangle \beta$ ;  $\{1100\} \alpha // \{121\} \beta$ ) é a mais comumente observadas relações de orientação entre as fases  $\alpha$  e  $\beta$ , porém existem outras relações, como as de Pitsch-Schrader [41], Potter [42], Rong-Dunlop [43] entre outras.

Geralmente, as relações de orientação entre duas fases são dadas a partir de um par de eixos de orientação das células unitárias das redes cristalinas ou planos atômicos em comum às duas estruturas cristalinas [44], que, para o titânio, a estrutura CCC pode se transformar em 12 variantes hexagonais com diferentes orientações.

Fora do equilíbrio a fase  $\alpha$  pode nuclear-se de diferentes maneiras, como em placas da fase martensítica ortorrômbica  $\alpha''$ , partículas de fase  $\omega$ , placas de fase  $\alpha$  previamente formadas, discordâncias e contornos de grão [44], onde a morfologia e a distribuição dos núcleos de fase  $\alpha$  dependem de seus precursores. Por exemplo, a fase  $\alpha$  nucleada a partir da fase  $\omega$  pode apresentar-se como partículas finas e bem distribuídas, em contraste com a fase  $\alpha$  nucleada nos contornos de grão.

As transformações martensíticas  $\beta \rightarrow \alpha'$ ,  $\alpha''$  ocorrem por meio de um processo de propagação por cisalhamento da rede cristalina, já que o processo não envolve difusão, o que ocorre é um rearranjo específico de átomos, junto com a movimentação da frente de cisalhamento, a qual ocorre perto da velocidade de propagação do som no material. Estas fases martensíticas não resultam em fragilização, como no caso da fase martensita formadas nos aços; de fato, neste caso, melhoram a ductilidade e, levemente, a resistência das ligas de titânio e, para algumas ligas, a absorção de hidrogênio e diminuição no módulo de elasticidade (no caso das ligas com  $\alpha''$ ).

A formação de  $\alpha'$  ou  $\alpha''$  depende especialmente da taxa de resfriamento e dos elementos de liga utilizados. Para os casos em que os elementos utilizados sejam  $\alpha$ -estabilizadores, ou baixos teores de elementos  $\beta$ -estabilizadores (por exemplo, no Ti-Nb ocorre  $\alpha'$  até 15%Nb e de 15 a 35%Nb ocorre  $\alpha''$ ), podem-se transformar em martensita hexagonal  $\alpha'$ , a qual é muito semelhante à fase  $\alpha$ , inclusive com relação de orientação similar [37,45]. Para quantidades superiores de elementos  $\beta$ -estabilizadores, a martensita  $\alpha'$  sofre distorções, perde sua simetria e é substituída pela martensita ortorrômbica, denominada de  $\alpha''$ , após têmpera ou sob solitação mecânica à temperatura ambiente [46]. O que surpreende é que a dureza e o módulo de elasticidade dessa fase martensítica ortorrômbica  $\alpha''$  são menores que os valores da fase martensítica hexagonal  $\alpha'$ , ou mesmo que da fase  $\beta$ . Estes fenômenos podem ser atribuídos à diminuição das forças de ligação geradas pela distorção da rede cristalina [47,48].

A transformação reversa  $\alpha'' \rightarrow \beta$  é acompanhada por uma pequena variação de volume e resulta em recuperação de deformação de acordo com a tensão imposta [37]. A transformação resultante é microscopicamente homogênea e o volume transformado apresenta geralmente formas de agulhas.

Finalmente, com o resfriamento rápido pode-se obter a fase  $\omega$ , a qual é estável sob altas pressões e metaestável sob tratamentos térmicos em ligas com elementos com estrutura CCC (betagênicos). Esta fase pode ser de dois tipos: a fase  $\omega$  atérmica ( $\omega_{ate}$ ), como um produto termicamente ativado a partir da decomposição da fase  $\beta$  por meio do resfriamento rápido, ou  $\omega$  isotérmica por meio do envelhecimento ( $\omega_{iso}$ ). A faixa de composição na qual esta pode ser encontrada é característica do sistema de liga que esteja sendo tratado [40,49].

A transformação da fase  $\beta \rightarrow \omega_{ate}$  ocorre sem difusão atômica durante o resfriamento rápido. Esta se dá devido às instabilidades locais da rede cristalina da fase  $\beta$  retida, envolvendo a movimentação de discordâncias, os mecanismos de cisalhamento e o colapso de planos da fase  $\beta$  [50] com a diminuição brusca da temperatura [51]. A fase  $\omega$  pode apresentar duas estruturas cristalinas: a trigonal ou a hexagonal, com a transição contínua da hexagonal para a trigonal em função do teor de  $\beta$ -estabilizador. As partículas de fase  $\omega$  têm uma interface difusa, coerente com a matriz CCC elasticamente distorcida, nas direções  $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ , onde os planos  $\{222\}$  colapsam [40]. Se listarmos as camadas como 0,1,2, 3..., pode-se observar a formação da fase  $\omega$  hexagonal quando os planos colapsam em posições intermediárias (por exemplo 1.5), deixando planos sem alteração, como é mostrado na Figura 2.3.6 (b); mas se o colapso for parcial, a fase  $\omega$  trigonal é formada (Figura 3.3.6 (c)).

A fase  $\omega$  isotérmica precipita-se durante os tratamentos térmicos de envelhecimentos a médias temperaturas. Durante o tratamento térmico no campo de fase metaestável ( $\omega + \beta$ ), as partículas da fase  $\omega$ -atérmica crescem e, devido à decomposição termicamente ativada da fase  $\beta$ , transformam-se em  $\omega_{iso}$ .

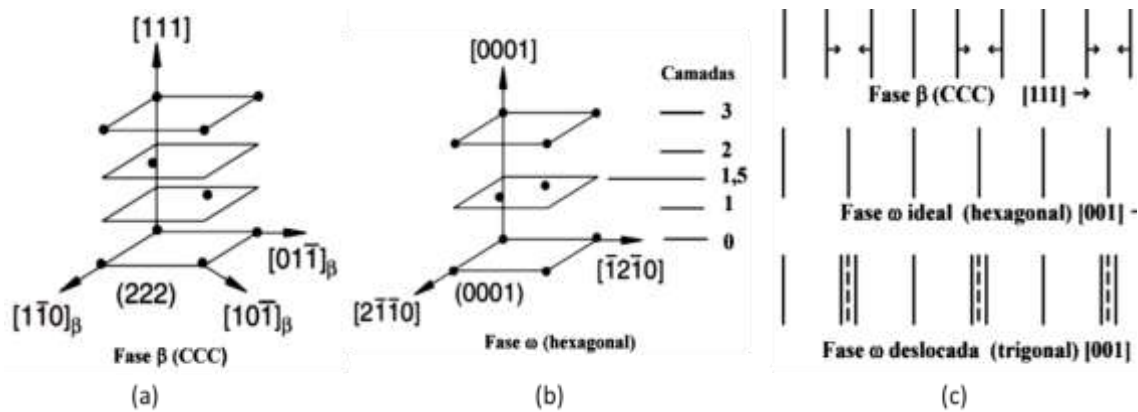


Figura 3.3.6. (a) Sequência de planos atômicos  $\{222\}$  da  $\beta$  na estrutura CCC. (b). Arranjo dos planos  $\{0001\}$   $\omega$  na rede hexagonal da fase  $\omega$  obtida pelo colapso dos planos intermediários da fase  $\beta$  CCC. (c) Diagrama esquemático da formação da fase  $\omega$  hexagonal e trigonal (adaptado de [40,49]).

Com tudo o que foi anteriormente exposto, podemos dizer que as propriedades desejadas nas ligas de titânio vão depender da relação quantitativa e qualitativa das fases obtidas. Essa relação, por sua vez, dependerá das composições químicas das ligas, do processamento das mesmas, assim como do tratamento térmico.

Por exemplo, ligas com estruturas de fases iguais podem possuir estruturas morfológicas diferentes, podendo refletir nas suas propriedades mecânicas, físicas e químicas. Também ligas com a mesma composição química podem apresentar fases diferentes, influenciando as propriedades do material de forma mais acentuada, dependendo do tratamento térmico [52].

No caso das ligas ricas em elementos  $\beta$ -estabilizadores, a fase  $\beta$ , além de resultar em estruturas martensíticas, pode também transformar-se parcialmente na fase  $\omega$ , dependendo do teor e do tipo de elemento de liga. A Figura 3.3.7 apresenta a microestrutura da liga Ti-20Nb (% em peso) após resfriamento rápido em água, exibindo um aumento na fase martensita do tipo  $\alpha'$  (Figura 3.3.7 b) em detrimento da matriz de  $\beta$  com o aumento da taxa de resfriamento e a presença de regiões de fase  $\omega$ .

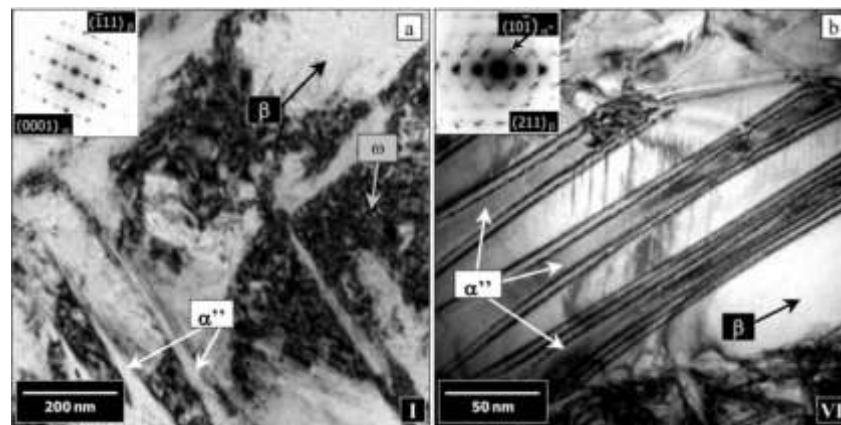


Figura 3.3.7. Micrografias de TEM da liga Ti-20Nb (a) imagem de campo brilhante (BF) mostrando  $\alpha''$  fase acicular e matriz  $\beta$  e respectiva SAPD de fase  $\omega$  em conjunto com fase  $\beta$ . (B) Microestrutura da região com taxa de resfriamento maior mostrando aumento da quantidade de martensita  $\alpha''$  em relação à fase  $\beta$  e SAPD da martensita  $\alpha''$  juntamente com a fase  $\beta$  [9].

### 3.4. Ligas de titânio biocompatíveis

Sabe-se que o titânio é um dos materiais mais pesquisados para aplicações biomédicas devido a suas boas propriedades mecânicas e resistência a corrosão, em comparação com os aços inoxidáveis e as ligas a base de cobalto. No entanto, as propriedades mecânicas do titânio (Ti-c.p) não satisfazem os requisitos em alguns casos, sobretudo quando são requeridos alta resistência e/ou desgaste excessivo [53]. A fim de superar essas restrições, começaram a ser utilizadas as ligas  $\alpha+\beta$ , particularmente a liga Ti6Al4V, originalmente desenvolvida para a indústria aeronáutica [54]; porém esta liga, mesmo tendo excelentes propriedades mecânicas, contém Al e V que podem ocasionar problemas quando seus íons são liberados dentro do organismo [33].

Para eliminar o potencial tóxico do V, este foi substituído pelo Nb e o Fe, formando as ligas  $\alpha+\beta$  chamadas ligas V-free (Ti-6Al-7Nb e Ti-5Al-2,5Fe), as quais apresentam comportamentos mecânico e metalúrgico similares aos da liga Ti-6Al4V [33,55], mas diversos estudos mostraram que as ligas tipo  $\alpha$  e  $\alpha+\beta$

apresentam o processo de blindagem de tensão (*stress shielding*) devido a seus altos valores de módulo [56].

Este efeito consiste numa densificação selecionada do osso devido à transferência de carga seletiva do sistema osso-implante, causando uma diminuição da densidade óssea (osteoporose), enfraquecendo o osso [8]. As ligas com baixo módulo são eficazes na inibição da reabsorção óssea e melhoraria da remodelação dos ossos devido à uma ótima transmissão de carga entre o osso e o implante. Portanto, o implante terá um módulo mais parecido com o do osso, aliviando o *stress shielding*. Assim, as ligas  $\beta$  são apontadas como as mais indicadas no caso de implantes ortopédicos, já que apresentam baixo módulo (Figura 3.4.1),

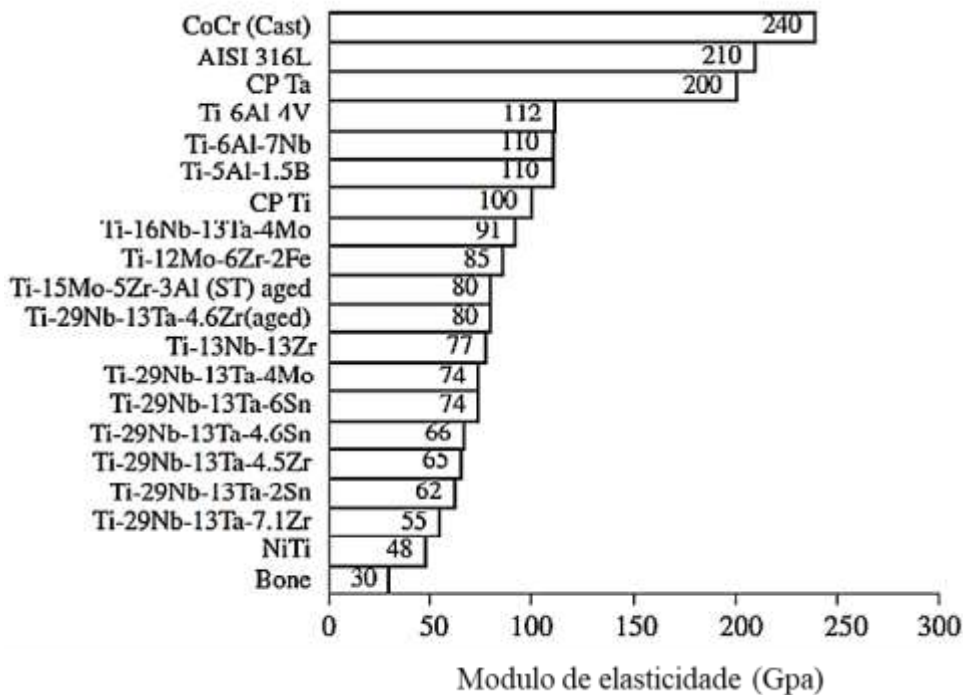


Figura 3.4.1. Módulo elástico das ligas biomédicas utilizadas atualmente (adaptado de [57]).

Neste cenário, diversos métodos foram utilizados para a formulação de novas ligas de titânio  $\beta$  multielementares, tendo o módulo de elasticidade como propriedade chave. Além dos métodos empíricos e o cálculo do  $M_{o_{eq}}$ , modelos baseados nas interações eletrônicas dos elementos constituintes começaram a ser utilizados com sucesso.

O método de cálculo do orbital molecular descrito por Morinaga e colaboradores [58] e por Abdel-Hady e colaboradores [59] é o mais utilizado na atualidade. Este modelo é baseado na correlação do módulo de elasticidade com 2 parâmetros eletrônicos relativos ao titânio e seus elementos de liga chamados Bo e Md (*Bond order between atoms/Metal d-orbital level*). O Bo define a ordem de ligação e confere seu caráter covalente, sendo este valor proporcionalmente maior quanto mais forte for a ligação entre os átomos de titânio e os elementos de liga [58,60]. O Md, correspondente ao nível de energia do orbital d do elemento na estrutura CCC do Ti e que é vinculado à eletronegatividade e ao raio atômico [58].

Utilizando os parâmetros de Bo e Md, é possível elaborar um mapa de estabilidade à temperatura ambiente para uma liga de titânio potencial. Esse mapa permite delinear a existência dos campos  $\alpha$ ,  $\alpha+\beta$  e  $\beta$ , assim como traçar vetores para os diferentes elementos até aproximadamente 10% molar, mostrando o efeito de cada elemento na formação das fases (Figura 3.4.2 a). O diagrama nos permite deduzir comportamentos em função de Bo e Md tais como, por exemplo, a estabilidade da fase  $\beta$  é maior para valores de Bo superiores associados a valores reduzidos de Md. Além disso, é possível prever a região onde as estruturas martensíticas serão formadas sob resfriamento rápido a partir de altas temperaturas. Por exemplo, o Nb, um elemento  $\beta$  estabilizador, produz um aumento do parâmetro Bo sem que ocorra variação significativa de Md, e o Zr, um elemento neutro, causa o aumento de ambos os parâmetros. Este diagrama apresenta uma versão ampliada desenvolvida por Abdel-Hady e co-autores [59], permitindo antever o efeito de quantidades maiores de elementos de liga em ligas de Ti, assim como a sua relação com o módulo de elasticidade (Figura 3.4.2 b).

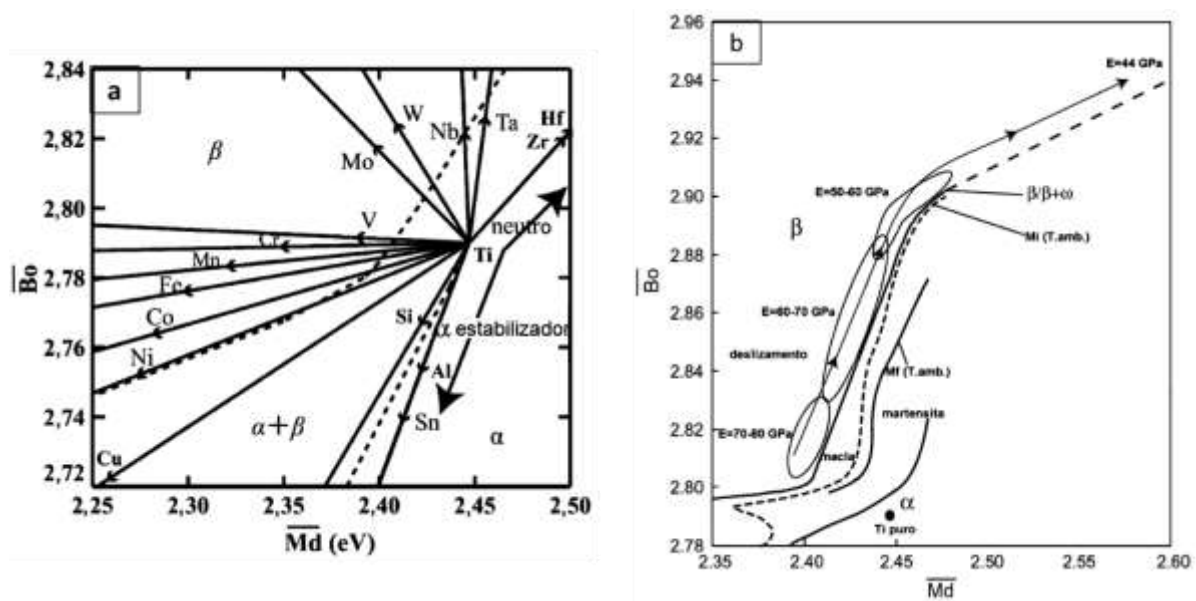


Figura 3.4.2 a) Diagrama de estabilidade de ligas de titânio a partir de Bo e Md com vetores dos elementos de liga na estrutura cristalina do Ti apresentados no diagrama [61],(b) Diagrama de estabilidade de ligas de titânio a partir Bo e Md expandido [59].

Além do módulo de elasticidade, a biocompatibilidade e o custo de fabricação são fatores determinantes que têm influenciado o direcionamento o estudo de novas ligas  $\beta$ -Ti em aplicações biomédicas. De modo que as ligas de titânio  $\beta$  desenvolvidas podem ser divididas em dois grupos: as denominadas baixo custo e as ligas livre de elementos tóxicos. As ligas de baixo custo surgiram a partir do elevado valor associado a o preço e disponibilidade dos elementos de liga, assim como os custos associados ao processamento (densidade, o alto ponto de fusão, baixa forjabilidade etc.) que limitam a comercialização. Estas ligas apresentam adições de elementos como Fe, Cr, Mn, Sn, incluindo Ti-Mn, Ti-Mn-Fe, Ti-Sn-Cr, Ti-Cr-Sn-Zr, Ti-(Cr,Mn)-Sn, Ti-Zr-Sn-Mo-Nb, Ti-12Cr,  $Ti_{31.0}Fe_{9.0}Sn$  e já se têm ligas registradas na JIS e na ASTM, como Ti-12Mo-6Zr-2Fe e Ti-15Mo-5Zr-3Al [62,63].

As ligas com elementos não tóxicos são projetadas com foco maior na biocompatibilidade, porque a interação do implante com o organismo irá influenciar diretamente a longevidade da atuação efetiva dos dispositivos.



A compreensão dos efeitos dos elementos individuais das ligas é de grande importância, uma vez que os processos de corrosão e desgaste geram dissolução destes elementos que podem causar toxicidade local, inflamação sistemática entre outras respostas imunes.

A Figura 3.4.3 mostra a biocompatibilidade em termos de crescimento celular em função da resistência a polarização para os elementos usados em ligas de titânio. Da mesma forma que com as ligas de baixo custo, encontram-se registradas diferentes tipos de ligas com elementos não tóxicos, como por exemplo Ti-15Mo, Ti-13Nb-13Zr, Ti-35Nb-5Ta-7Zr e Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr [64–66], sendo que os sistemas mais estudados são as ligas à base de Ti-Mo e Ti-Nb, que são os mais atraentes porque, além das propriedades já mencionadas das ligas de titânio  $\beta$ , apresentam memória de forma.

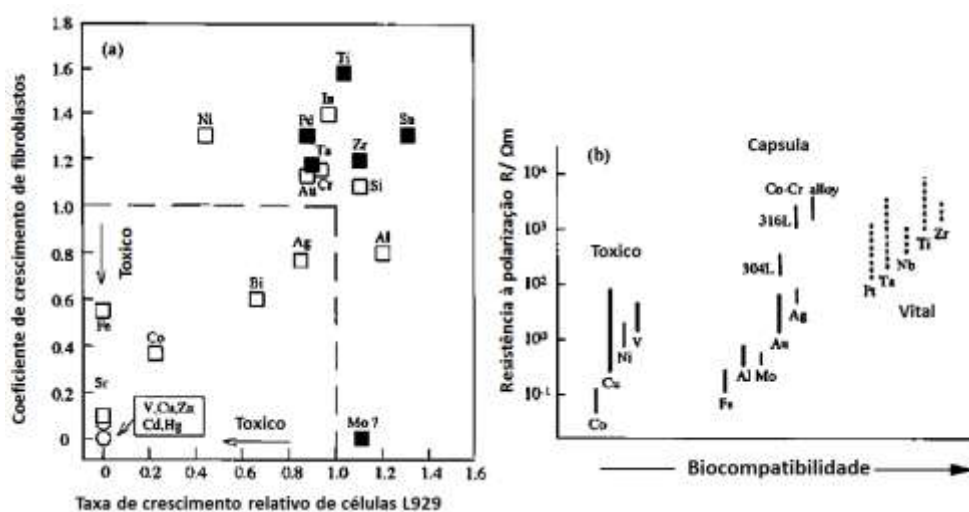


Figura 3.4.3 Segurança biológica dos metais: (a) citotoxicidade dos metais puros e (b) relação entre resistência de polarização e biocompatibilidade de metais puros, liga de Co-Cr e aços inoxidáveis [52].

### 3.5. Ligas de Ti-Nb e Ti-Nb-Zr

O nióbio é um elemento de liga do tipo  $\beta$ -estabilizador de alta eficiência que vem sendo utilizado como substituto de elementos tóxicos em ligas de titânio, como, por exemplo, o vanádio na liga Ti-6Al-4V [63].

Este metal de transição é um recurso chave para o Brasil, já que 90% das reservas mundiais de nióbio existente se encontra no país. Dentre as possíveis aplicações, além da sua adição no titânio, também é utilizado como elemento de liga nos aços, conferindo-lhes uma alta resistência mecânica, para seu uso em aplicações como tubulações de gás, diversos materiais supercondutores, soldagem e nas indústrias nucleares, eletrônica, óptica, aeronáutica e de joias [67,68]. Sobre as aplicações biológicas, há trabalhos em que o nióbio tem sido utilizado na forma de recobrimento, assim como material em bloco, mostrando boa estabilidade nos tecidos nos períodos analisados [69,70]. Outros estudos usando Nb comercialmente puro (Nb-cp) mostraram que a atividade de proliferação celular, mitocondrial e volume da célula foram semelhantes ou superiores à de amostras de Ti e de aço inoxidável, respectivamente [71].

Associado ao titânio gera um sistema (Ti-Nb) que não apresenta reações invariantes, transformações congruentes ou pontos críticos (Figura 3.5.1), apresentando as fases em equilíbrio CCC ( $\beta$ -Ti, Nb) em solução sólida, com solubilidade total em torno de 882°C, e HC ( $\alpha$ -Ti) em solução sólida a baixas temperaturas, com solubilidade restrita de Nb.

Fora do equilíbrio, temos vários comportamentos já descritos em termos de formações de fases metaestáveis, mas que mudam dependendo da taxa de resfriamento e do teor de nióbio; por exemplo, as ligas que têm até 15% Nb em peso e são submetidas a resfriamento brusco podem apresentar uma estrutura essencialmente martensítica do tipo  $\alpha'$  (hexagonal) acicular. Ao se elevar tal teor, junto à faixa de valores entre 17,5% a 25% Nb (em peso), o resfriamento rápido conduz à formação de martensita do tipo  $\alpha''$  ortorrômbica. Nesta mesma faixa de composição a martensita ortorrômbica pode sofrer reordenamento durante o resfriamento em uma temperatura abaixo da linha de transformação martensítica ( $M_s$ ) [11,13].

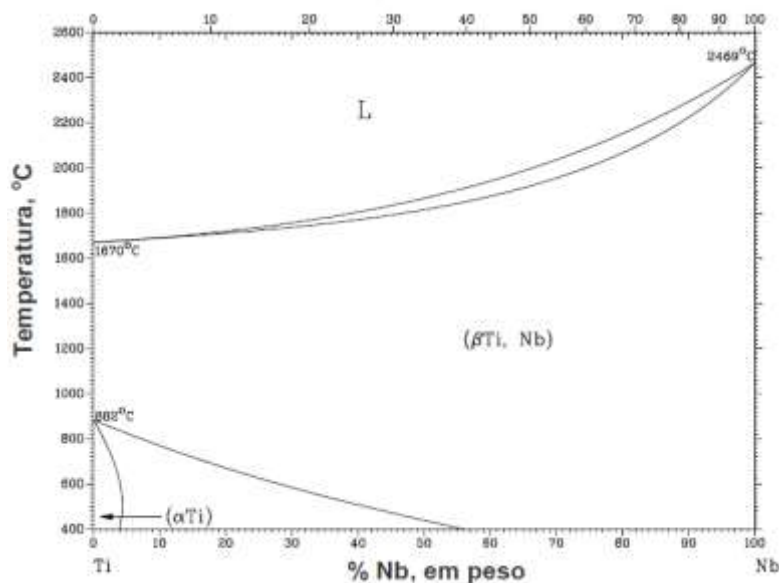


Figura 3.5.1. Diagrama de fases no equilíbrio do sistema binário Ti-Nb [72].

Essa martensita obtida, ao contrário daquela observada por pesquisadores anteriormente [73], possui uma simetria diferente onde a estrutura ortorrômbica é de base centrada. Quando tal teor atinge valores próximos a 27,5% Nb, ocorre a estabilização da microestrutura de maneira que seja inteiramente constituída pela fase  $\beta$  [11]. Tanto a temperatura de ordem-desordem quanto a  $M_s$  são afetadas por elementos intersticiais (O, N e C), que contribuem para a elevação dessas temperaturas.

A fase  $\omega$  é formada em concentrações entre 26 a 34% de Nb e o seu módulo de elasticidade é o mais alto dentre todas as fases em ligas de titânio [74,75]. Como pode ser observado na Figura 3.5.2, o crescimento do módulo nessa faixa é decorrente de sua precipitação, e pode ser observado que as concentrações de 35 a 50% (em massa) são as mais favoráveis para se atingir valores mais baixos do módulo.

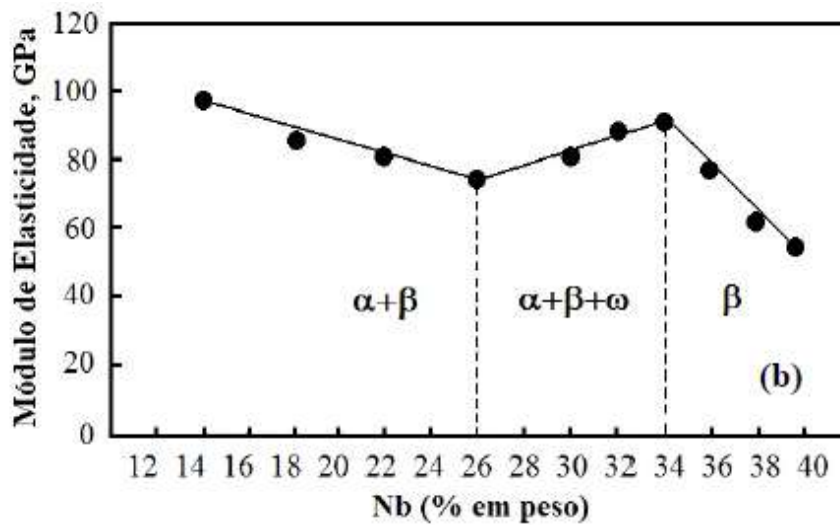


Figura 3.5.2. Variação do módulo de elasticidade com o aumento da concentração de Nb [74].

Isso pode ser observado nas propriedades mecânicas das ligas do sistema Ti-Nb. Estudos realizados a partir de ligas com teores de Nb variando de 5% a 35% e de 14% a 40% mostraram as mesmas tendências no comportamento mecânico, mas com leves diferenças nos teores para as transformações. Por exemplo: o módulo de elasticidade decresce, para as ligas de 5% a até uma porcentagem que varia entre 17% e 26% de Nb, e posteriormente aumenta para um máximo na liga com um valor entre 27% e 34% de Nb, voltando a diminuir com o aumento de Nb acima desse valor. A queda no valor do módulo de elasticidade para as ligas com baixos percentagens de Nb está associada a um decréscimo gradativo na proporção da fase  $\alpha$  na microestrutura, enquanto que a precipitação da fase  $\omega$  favorece o aumento do módulo de elasticidade para as ligas com teores intermediários de Nb (de 27% a 34%) [76].

Um comportamento similar é observado com a dureza. Com o aumento do teor de Nb, nota-se que a resistência mecânica aumenta muito pouco. Porém, na faixa de precipitação de  $\omega$  (27 a 34%), essa resistência aumenta significativamente e, acima desse valor, nota-se um decréscimo drástico da resistência (figura 3.5.3). Nesse mesmo trabalho, os autores encontraram um módulo de elasticidade de 57 GPa para a liga com 40% de Nb [11,74].

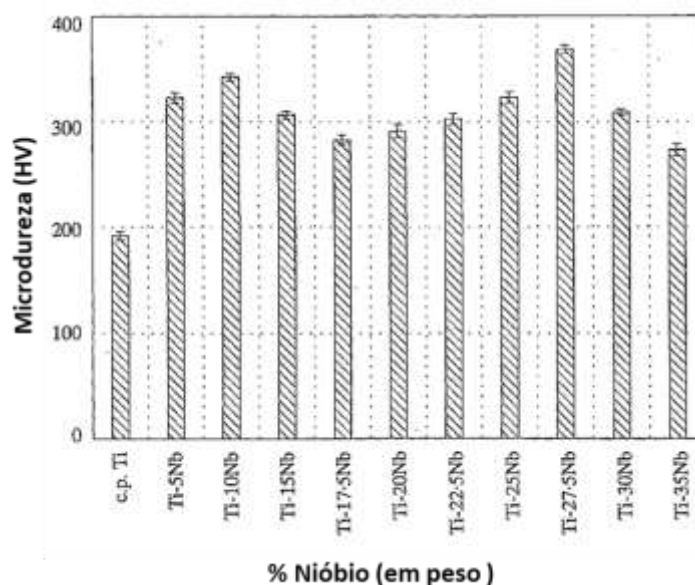


Figura 3.5.3. Variação da dureza com o aumento da concentração de Nb [11].

Quanto à sua biocompatibilidade, estudos sobre a resposta biológica das células em contato com nióbio em ligas de  $TiNb_x$  têm demonstrado que o Nb apresenta excelente biocompatibilidade tanto a curto quanto a longo prazo, fornecendo também boa resistência mecânica para as ligas de Ti [77–79].

Com a finalidade de controlar as propriedades mecânicas, a microestrutura e as fases obtidas são adicionados elementos ternários ao sistema Ti-Nb, sendo o zircônio o mais atraente devido, principalmente, à supressão da fase  $\omega$  e das fases martensíticas, por meio da redução da temperatura de transformação  $M_s$  [61,80]. O Zr apresenta um raio atômico maior do que os outros elementos de liga biocompatíveis (Sn, Mn, Ta), o que gera um aumento a resistência mecânicas das ligas  $\beta$  de titânio por solução sólida.

Embora o Zr seja considerado um elemento neutro, contudo incrementa o efeito  $\beta$ -estabilizador quando é adicionado junto com elementos com tal característica, como por exemplo o Nb e o Mo [61]. A adição de Zr em ligas com teor de nióbio superior a 20 at. % também produzem um refinamento do espaçamento interdendrítico, gerando uma estrutura mais homogênea, o que melhora a resistência à corrosão [81], assim como facilitam os processos de recristalização [82].

As pesquisas com o sistema Ti-Nb-Zr focam principalmente no controle das propriedades elásticas, as quais são governadas pela transformação martensítica. Esta mudança é responsável pela diminuição do módulo de elasticidade, assim como de propriedades superelásticas e memória de forma, as quais podem ser geradas devido a coexistência de fases, aumento do parâmetro de rede da estrutura cristalina e transformações induzidas por tensão [83–85]. Porém existem contradições em termos dos valores de módulo para as fases obtidas, o que faz prudente pesquisar a respeito [86,87].

### **3.6. Ligas solúveis e ativação química de ligas de titânio**

Além dos materiais já mencionados, existe um conjunto de ligas que está sendo foco de pesquisas recentemente, que forma as chamadas ligas biodegradáveis, as quais empregam elementos que são utilizados pelo corpo, como Mg, Zn, Fe e Ca, sendo as ligas de magnésio as mais destacadas. O magnésio (Mg) é utilizado pelo corpo humano em mais de 300 reações bioquímicas, ajuda a manter o funcionamento normal dos músculos e nervos, ajuda a manter o sistema imune são, mantém constantes os batimentos do coração e ajuda os ossos se manterem fortes.

Como biomateriais, as ligas à base de magnésio apresentam resistência à tração, alongamento e módulo de elasticidade muito mais próximos aos do osso humano comparados aos aços inoxidáveis, ligas de cobalto e de titânio (230 MPa, 3% e 45 GPa, respectivamente), mas o seu deterioramento em ambientes biológicos simulados é muito acelerado, ocasionando que seu uso seja limitado ou orientado às peças de fixação temporais [88,89]. Os estudos abrangem desde o uso de ligas comerciais, como AZ91, AZ31 e LAE442, até ligas com elemento não tóxicos, como Mg-Zn-Ca, Mg-Zn e Mg-Ca, mas ainda, a baixa resistência à corrosão destes sistemas segue sendo um foco de pesquisas [90].

Aproveitando a excelente bioatividade do magnésio, um novo foco de pesquisa muito interessante que foi aberto consiste na produção de ligas com degradação parcial, nas quais é possível aproveitar as propriedades mecânicas e a estabilidade do titânio e suas ligas com a bioatividade do magnésio, mostrando resultados promissores.

Embora o titânio e o magnésio atendem aos critérios propostos por Hume-Rothery [91], o sistema tem uma solubilidade muito baixa em equilíbrio, sendo de até 1,6% em Ti- $\alpha$  (HCP) e até 10% em Ti- $\beta$  (BCC) em altas temperaturas [92,93]. Além disso, a grande diferença na temperatura de fusão entre esses dois metais (1018°C) dificulta a síntese de tais ligas por rotas convencionais de fundição, sendo necessárias técnicas de não-equilíbrio para sua síntese [88,94,95]. Quando tais processos são usados, as grandes diferenças entre os pontos de fusão de titânio e magnésio não são mais um problema e a solubilidade aumenta substancialmente.

Os primeiros estudos do sistema Ti-Mg referem-se à produção por diferentes métodos de processamento, como a metalurgia do pó, a ligação mecânica usando moagem e como tratamento superficial utilizando a pulverização catódica, mostrando uma diminuição do módulo com o aumento de magnésio, e um refinamento de grão pela adição de magnésio, no caso da metalurgia de pó.

Em todos os casos, o sistema mostrou uma boa biocompatibilidade em contato com cultivos celulares e uma boa bioatividade na imersão em SBF (*simulated body fluid*), onde o magnésio pode dissolver-se induzindo a formação de fosfatos de cálcio na superfície do material. Cristalograficamente, as ligas estudadas pelos diferentes processos apresentarem diferentes resultados: nos processos de moagem a formação das fases de Mg e Ti misturadas, assim como a formação de soluções sólidas com a estrutura cúbica de fase centrada (CFC), produto da deformação mecânica e, no caso dos recobrimentos, uma solução sólida homogênea, mas ainda falta mais pesquisas a respeito [89,95–98].

### **3.7. Superfícies biocompatíveis e fundamentos dos recobrimentos biocompatíveis**

Os fenômenos de superfície têm um papel decisivo no desempenho de peças de engenharia; sua compreensão e controle são fundamentais para o desenvolvimento de muitos dispositivos para os mais diversos campos, tais como a eletrônica, a indústria energética, a ótica, a tribologia, a tecnologia de informação, a biologia, entre outros.

Da mesma forma, as superfícies cumprem um papel vital na bioengenharia e medicina devido ao fato que as interações na interface implante /corpo influem diretamente no comportamento em serviço dos implantes, determinando o sucesso ou fracasso dos mesmos. O corpo humano é um dos ambientes mais agressivos para materiais, tendo uma temperatura média de 37°C, um meio salino altamente oxigenado e um pH ligeiramente alcalino (varia entre 7,15 - 7,4), o qual pode diminuir até 5,2 em processo de inflamação [99]. Além disso, a superfície exposta pode sofrer dissolução eletroquímica como resultado do contato com fluídos biológicos (plasma, linfa, sangue e saliva), os quais podem conter íons inorgânicos ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{H}_n\text{PO}_4^{3-n}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ), além de compostos orgânicos ácidos ou básicos (aminoácidos, proteínas e ácidos orgânicos).

Dependendo da parte do corpo, o teor de oxigênio, que desempenha um papel no processo de corrosão metálica, pode variar devido ao ambiente em que o mesmo se encontra. Levando em consideração a composição ambiente do ar como padrão, o teor de oxigênio no líquido intercelular é de 1,25 a 25% deste valor, enquanto nas artérias sanguíneas chega a 67%. Quando um material é implantando, é gerada uma cadeia de reações devidas às interações do material com fluídos proteínas e células ao mesmo tempo (Figura 3.7.1). Como estas interações específicas ocorrem determina as velocidades do processo de cura e da integração a longo prazo da interface corpo/implante. No caso de implantes ortopédicos, essas reações incluem a adsorção de íons e biomoléculas como proteínas, a formação de camadas de fosfatos de cálcio e a interação com diferentes tipos de células como macrófagos, células da medula óssea e osteoblasto, formando sistemas com a matriz extracelular óssea.



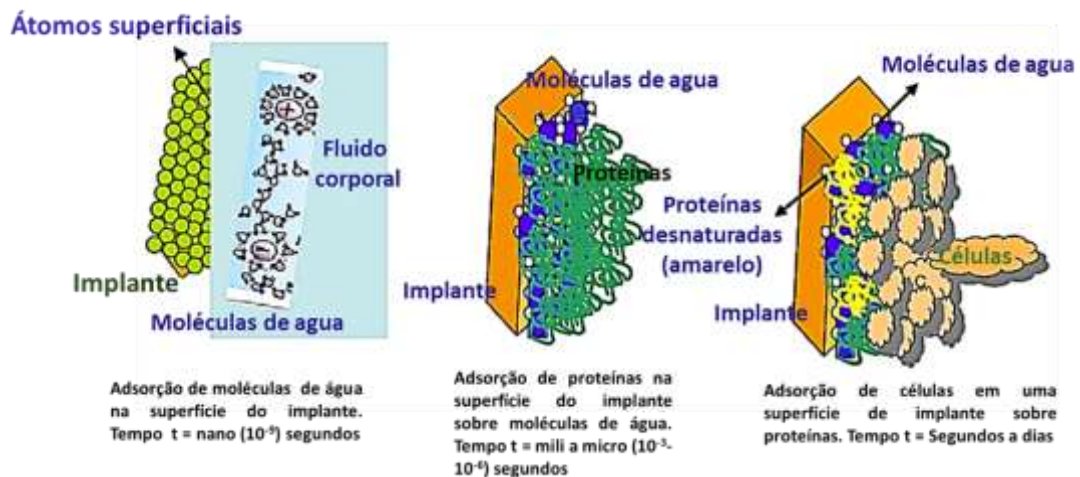


Figura 3.7.1. Resposta do organismo a um implante em diferentes intervalos de tempo e diferentes reações que ocorrem durante a fixação celular no implante.

Essa matriz é composta por 90% de proteínas colagênicas (97% de colágeno tipo I e 3% de colágeno tipo V) e de 10% de proteínas não-colagênicas (20% de osteocalcina, 20% de osteonectina, 12% de sialoproteína óssea, 10% de proteoglicanos, osteopontina, fibronectina, fatores de crescimento e proteínas morfogenéticas do osso).

Todas estas proteínas sintetizadas pelas células estão envolvidas na adesão às outras proteínas, tais como fibronectina e vitronectina, o que leva no final à adesão das células na superfície do implante [100]. Os processos anteriormente mencionados são regulados pelas características da superfície, como composição química, morfologia superficial, rugosidade, tensão superficial, etc (figura 3.7.2).

Assim a natureza da interface desenvolvida entre um material artificial e um tecido vivo determina o sucesso ou fracasso final dos implantes, onde quanto maior é a osseointegração do sistema implante-corpo, maior será a estabilidade mecânica e menor será a probabilidade de afrouxamento do mesmo, evitando os fenômenos de micromovimento (fretting), adesão de fibrina e repassivação. Estes fenômenos podem gerar defeitos localizados, iniciadores de trincas e desprendimento de partículas, o que pode gerar a falha prematura do material [101].

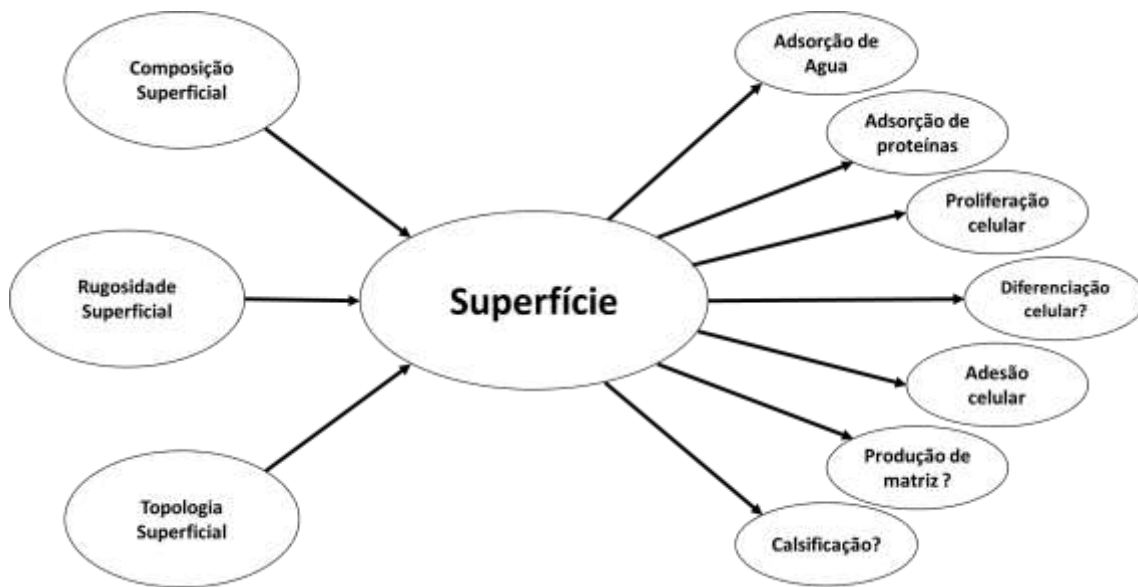


Figura 3.7.2. Dependência de várias reações do corpo com a energia superficial (adaptado de [57]).

### 3.8. Tratamentos de superfície

No desenvolvimento de dispositivos biomédicos, apesar de todos os esforços e do grande número de ligas desenvolvidas, as propriedades ideais para estas aplicações específicas ainda não foram alcançadas em um único material. As próteses têm que satisfazer requisitos estruturais, mecânicos (resistência à fadiga e ao desgaste), assim como de biocompatibilidade, resistência à corrosão e de estabilidade exigentes, dependendo da sua aplicação final. O que implica que os fenômenos que ocorrem na interface entre o implante e os tecidos do hospedeiro não podem induzir efeitos deletérios, como resposta inflamatória crônica ou formação de tecidos incomuns, sendo muito difícil e custoso projetar biomateriais que satisfaçam ambas necessidades. No caso dos implantes de titânio, o processo de fabricação leva a uma superfície oxidada e contaminada que normalmente é submetida à deformação plástica, não uniforme e mal definida.

Essas superfícies “nativas” não são apropriadas; portanto, são necessários tratamentos superficiais posteriores. Os tratamentos superficiais fornecem soluções para este tipo de problema, o que significa que tanto as propriedades maciças, ou volumétricas, como as de interação com o hospedeiro podem ser atingidas através da modificação química, assim como a topografia da superfície em escala nano [8,102–105].

As modificações superficiais se dividem em duas categorias, a primeira é a alteração química ou física dos átomos ou moléculas na superfície existente através de processos como usinagem, acondicionamento ácido, eletropolimento, oxidação anódica, abrasão mecânica, modificação química a laser e jateamento com partículas de areia ou aço, chamados de processos de texturização da superfície, e a segunda é a utilização de recobrimentos [104]. Os processos de texturização modificam a topografia superficial do implante, melhorando os processos de adesão celular, assim como a modificação da espessura da camada de óxido passivante, a qual modifica a biocompatibilidade das ligas de titânio [57].

Neste campo também vêm sendo utilizados tratamentos térmicos em atmosferas controladas que modificam a composição química da superfície, obtendo-se resultados que mostram que o aumento dos teores de Ti e Al na superfície de ligas de titânio (Ti6Al4V) promove a união das células [106]. Entre outros métodos se encontra a modificação da superfície de implantes de titânio com a oxidação por micro arco, que vem apresentando melhores resultados na osseointegração devido ao aumento da espessura da camada de óxido formada com a adição de íons de Ca e P em testes in vivo, quando comparadas às amostras não tratadas [107]. Outro fator que vem se destacando é o comportamento das superfícies de ligas de titânio nanocristalinas. Embora o estudo destas estruturas seja novo, a compatibilidade com nanopartículas de óxidos de alumínio e titânio vêm mostrando melhoras nas funções osseoblásticas devido ao aumento nas deposições de cálcio nelas [108].

O segundo tipo de tratamento consiste no recobrimento da superfície já existente, com um material de diferente natureza. Entre os tipos de recobrimento podem-se citar o *spark plasma*, as técnicas PVD "*Physical Vapor Deposition*", CVD "*Chemical Vapor Deposition*" e sol-gel, entre outras [109].

Estes métodos alteraram a superfície não só química e mecanicamente, senão também topograficamente, ocasionando que a resistência à corrosão e a biocompatibilidade do sistema em contato com os tecidos sejam também modificados [103,109]. Neste contexto, fatores como a espessura, a composição e a rugosidade dos dispositivos recobertos têm que ser levados em conta na hora da fabricação, já que, no primeiro caso, os recobrimentos muito robustos podem sofrer falha por delaminação, e, no segundo caso, estas propriedades influenciam o fenômeno da adesão que ocorre entre a interface do material protético e o meio biológico circundante [110].

Entre os métodos de tratamento superficial mencionados anteriormente, os processos de modificação por plasma são uma alternativa econômica que podem utilizar qualquer tipo de material de forma fácil e controlada [105]. O plasma pode ser considerado como um estado da matéria, o qual é composto por espécies atômicas, moleculares, iônicas e radicais altamente excitados, que se obtém quando um gás é excitado mediante radiofrequência, micro-ondas ou descarga de elétrons causada por uma diferença de potencial. Neste entorno físico-químico pouco comum e reativo são produzidas muitas reações na superfície, onde a alta densidade de espécies ionizadas e excitadas muda as propriedades até de materiais tão inertes como as cerâmicas, combinando as vantagens do plasma convencional e as tecnologias de feixes iônicos, sendo muito eficazes no tratamento de implantes médicos com formas complexas [111]. De fato, a modificação da energia superficial dos materiais pode melhorar a força de adesão, as propriedades de superfície e de recobrimentos, entre outros [105]. Além disso, as técnicas de modificação por plasma oferecem um processo confiável, reproduzível, relativamente barato aplicável para diferentes geometrias, utilizável para todo tipo de materiais (metais, polímeros, cerâmicas e compósitos), tendo um excelente controle e precisão [105].

Todos estes fatores resultam na produção de superfícies limpas, sendo possível mudar a composição química, o molhamento, a aderência, o índice de refração, a dureza, a inércia química, a lubrificação e, portanto, a biocompatibilidade da superfície de qualquer material. As aplicações de processo de modificação por plasma são bastante variadas, entre os quais temos a limpeza (*plasma cleaning*), a esterilização, a deposição de recobrimentos, a implantação iônica, etc. Por exemplo, são aumentadas a dureza, a resistência ao desgaste e as propriedades biocompatíveis em válvulas cardíacas, aparelhos ortodônticos, cateteres, em implantes de quadril e joelho, assim como em vasos sanguíneos são utilizados processos de plasma para melhorar a adesão celular e evitar a trombogenicidade (formação de coágulos) [105]. A Tabela 3.8.1 mostra algumas das áreas de pesquisa mais comuns e as aplicações dos processos de modificação por plasma em biomateriais.

Nos últimos anos se tem demonstrado que a produção de superfícies nanométricas melhora os processos de osseointegração no sistema implante/corpo. Nesse contexto, a tecnologia de filmes finos é uma opção que vem crescendo.

Os filmes finos consistem em uma camada de material na faixa de uns poucos nanômetros até 25  $\mu\text{m}$  de espessura e com tamanhos de grão que podem chegar a um nanômetro, os quais são depositados sobre um material denominado substrato. Esta tecnologia é amplamente utilizada em indústrias que vão desde televisores, telefones, automóveis e peças de maquinaria de modo geral; como na indústria biomédica, aeroespacial, nuclear, aplicações militares e supercomputadores, dependendo da exigência requerida nas suas propriedades [112].

Tabela 3.8.1. Áreas de pesquisa comuns e aplicações de tratamento de plasma em engenharia de biomateriais [105].

<b>Superfícies compatíveis com o sangue</b>	<b>Enxertos vasculares, cateteres, stents, válvulas cardíacas, membranas (por exemplo, para hemodiálise), filtros (por exemplo, para separação de células sanguíneas), biomoléculas imobilizadas em superfícies</b>
<b>Superfícies sem impurezas</b>	<b>Intraoculares (LIO), lentes de contato, cicatrização de feridas, cateteres, biossensores.</b>
<b>Engenharia de tecidos e cultura celular</b>	<b>Crescimento celular, produção de anticorpos, ensaios, enxertos vasculares</b>
<b>Esterilização de ferramentas e dispositivos cirúrgicos</b>	<b>Ferramentas de corte do cirurgião, pinças</b>
<b>Biossensores</b>	<b>Biomoléculas imobilizadas em superfícies</b>
<b>Revestimentos de barreira</b>	<b>Libertação de fármaco, membranas de troca de gás, proteção de dispositivos, proteção contra corrosão, redução de lixiviados (por exemplo, aditivos, catalisadores, plastificantes, etc.)</b>

Essa técnica consiste em uma deposição atômica na qual é vaporizado o material a partir de um alvo, em forma de átomos ou moléculas, através de meios físicos (intercâmbio de momento) e posteriormente o material em fase gasosa é condensado sobre um substrato. Tem a versatilidade de poder mudar a arquitetura dos recobrimentos gerados dependendo das condições do processo, obtendo-se recobrimentos tipo gradiente (variação da composição química entre a interface substrato/recobrimento e a superfície), multicamada (empilhamento de camadas alternadas de dois ou mais filmes finos de distintos materiais) e mistas são formadas por solução sólida entre dois tipos de materiais, [113–115], como se mostra na figura 3.8.1.

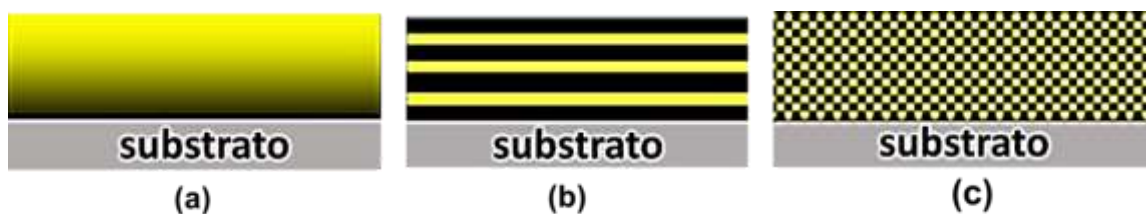


Figura 3.8.1 Arquiteturas possíveis na fabricação de filmes finos. (a) gradiente, (b) multicamada, (c) solução sólida (próprio autor).

Hoje em dia existem diferentes tipos de processos PVD, entre os mais utilizados temos: a evaporação, a pulverização catódica e a implantação iônica, sendo a pulverização catódica a mais utilizada pelo ótimo controle das propriedades finais dos recobrimentos gerados.

### 3.9. Pulverização catódica ou “sputtering”

A pulverização catódica (*sputtering*) é baseada na remoção mecânica de átomos ou moléculas de um material mediante um bombardeio intenso de íons energéticos e não reativos, produzidos em uma descarga elétrica em forma de plasma, entendendo-se por plasma, em termos simples, uma classe particular de gás ionizado, onde suas espécies carregadas eletricamente têm um “comportamento coletivo”, portanto as concentrações de cargas positivas e negativas são iguais entre si, tornando o “gás” eletricamente neutro.

Esta técnica trabalha em alto vácuo (<5 mTorr) sendo que as partículas ejetadas chocam muito pouco entre si e com as moléculas residuais na trajetória entre o alvo e o substrato. Porém, o processo de pulverização catódica pode também ser feito em altas pressões (5–30 mTorr), mas neste caso as partículas sofrem colisões entre elas antes de alcançar o substrato, o que modifica as características finais do filme [112]. O “vácuo” é uma condição em que a pressão do gás em um recipiente é menor que a pressão ambiente. A diferença de pressão pode ser pequena, como aquela usada nos sistemas de controle de fluxo de gás, ou grande, como a usada nos sistemas de PVD para fornecer um

caminho livre médio longo para partículas vaporizadas e para permitir o controle de contaminação gasosa e de vapor para qualquer nível [112,116].

O caminho livre médio é a distância média percorrida pelas moléculas de gás entre as colisões e é proporcional a  $T / P$ , onde  $T$  é temperatura e  $P$  é a pressão. Em termos práticos, significa que com o aumento do caminho livre médio as partículas percorreram maiores distâncias em menor tempo, favorecendo o crescimento de camadas (assumindo que as espécies são adsorvidas) em menor tempo.

Por exemplo, se temos nitrogênio a 20°C e com 1 mTorr de pressão, o caminho livre médio das espécies é de aproximadamente 5 cm; mas para uma pressão de  $10^{-6}$  Torr, que é considerado um vácuo “bom”, o caminho livre médio é de cerca de cinco metros, assim o tempo para formar uma monocamada de gás para uma pressão 1mTorr é maior que 2 horas e para uma pressão de  $10^{-6}$  Torr, é ao redor de 1 segundo [112,116].

O modelo mais simples de um sistema de *sputtering* consiste em um alvo e o substrato separados por uma determinada distância, em uma câmara de vácuo com pressões na faixa de  $10^{-4}$ - $10^{-7}$  Torr, onde é gerada uma diferença de potencial entre o alvo e o substrato na presença de um gás inerte (tipicamente argônio (Ar)), sendo que o gás é ionizado mediante o forte campo elétrico produzido na câmara.

A alta voltagem, que pode ser do tipo DC (corrente direita) ou RF (rádio frequência), entre o anodo e o catodo produz uma aceleração dos íons para o alvo, chocando contra ele e produzindo o desprendimento de átomos da sua superfície, conforme ilustrado na Figura 3.9.1 [117].



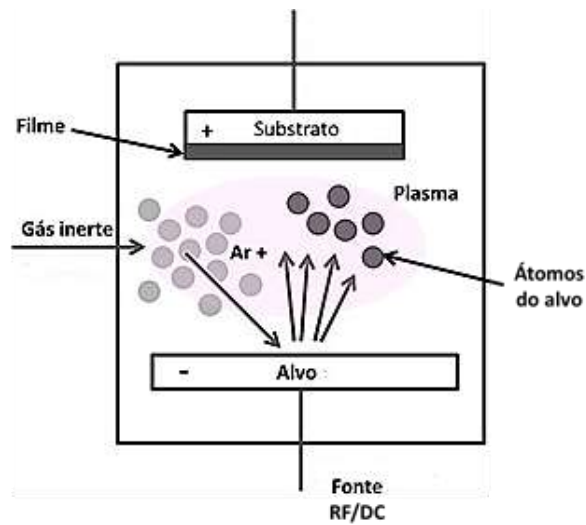


Figura 3.9.1 Esquema de um sistema de pulverização catódica (modificado de [118]).

O processo ocorre num reator de vácuo, evitando a contaminação, a pressão ótima do processo depende do sistema com qual se trabalha, já que existe uma relação entre a trajetória livre das espécies contidas no plasma e a pressão necessária para gerar uma descarga [116].

Quanto menor for essa pressão, maior é o caminho livre médio, portanto, maior a energia com a qual os átomos atingem o alvo e o substrato. Porém, se a pressão for muito baixa, não se teriam suficientes átomos ionizados e a descarga se extinguiria rapidamente [116].

Este processo foi modificado até chegar ao processo conhecido como *magnetron sputtering*, o qual é uma variação ou melhora do processo de pulverização catódica, em que a eficiência do trabalho é aumentada pela presença de campos magnéticos localizados nas vizinhanças do alvo (*sputtering target*). A eficiência ou rendimento de um processo de *sputtering* é dada pela equação 3.9.1 [117]:

$$\text{Eficiência} = c \times \frac{M_i M_t}{(M_i + M_t)} \frac{E_i}{U} \quad \text{eq 3.9.1}$$

Onde (c) é uma constante,  $M_i$  é a massa do átomo incidente,  $M_t$  é a massa do átomo do material do alvo,  $E_i$  é a energia cinética do íon incidente e  $U$  é o calor de sublimação do material do alvo. A eficiência dos processos de *sputtering* pode ser elevada aumentando a porcentagem de átomos ionizados, utilizando campos magnéticos no sistema diodo do reator. Este campo magnético se encontra orientado paralelo à superfície do catodo, gerando forças eletromagnéticas que influem na movimentação dos elétrons primários obrigando-os a se movimentarem nas vizinhanças do alvo [119].

Este campo magnético se encontra na faixa de poucas centenas de Gauss, motivo pelo qual só afeta os elétrons do plasma, mas não os íons. Estes elétrons aumentam a probabilidade de sofrer choques com as partículas do gás inerte, aumentando assim a eficiência dos mecanismos de ionização e, portanto, o rendimento do processo de pulverização, implicando na possibilidade de se trabalhar a pressões ao redor de 1 mTorr e com altas densidades de corrente a baixas voltagens [117].

Assim existem diferentes configurações de sistemas de *magnetron sputtering* onde são distribuídas as entradas dos gases, os alvos, os ímãs, os controladores de temperatura e demais elementos na câmara de vácuo dependendo da finalidade de estudo e o tipo de filme a ser obtido. A Figura 3.9.2 mostra (a) o esquema de um sistema *magnetron sputtering* típico, (b) assim como o sistema utilizado para desenvolver o presente estudo (b).

Sabendo que as propriedades finais determinam a performance dos dispositivos de implantação médica, é importante entender como a natureza do processo de pulverização catódica afeta as características finais dos filmes obtidos. Sabemos que o *sputtering* é um processo PVD onde o mecanismo principal de emissão de espécie é a transferência de quantidades de movimento ou momento, o qual consiste em um choque balístico de íons ativados que pulverizam um material do alvo.

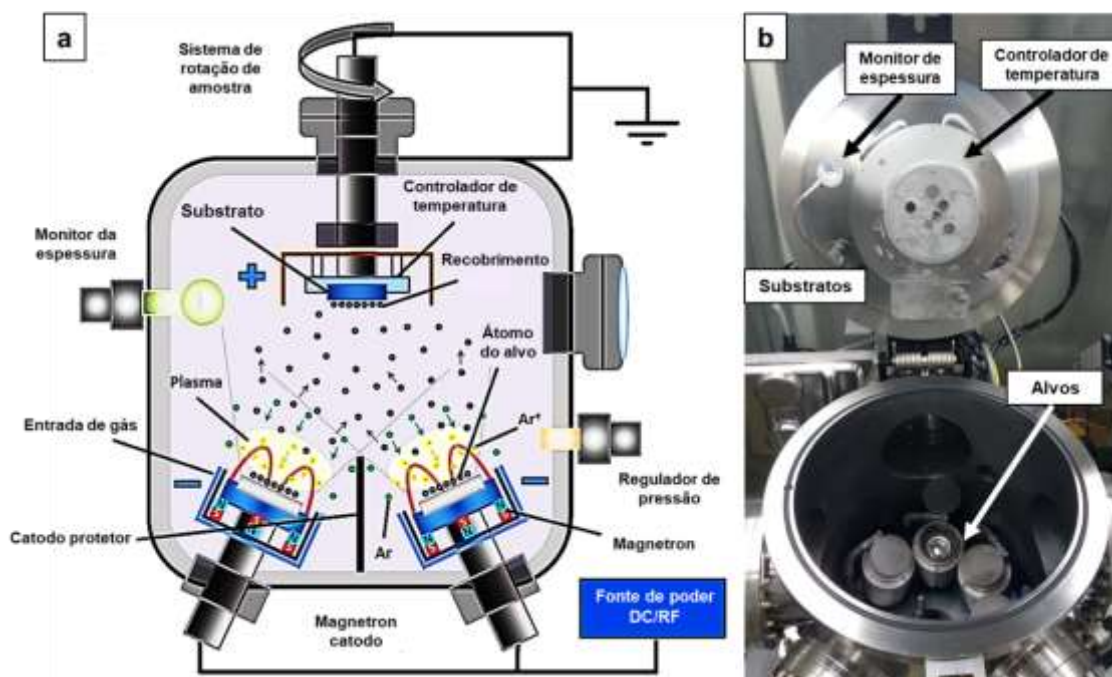


Figura 3.9.2. (a) Esquema de um sistema de pulverização magneto-catódica (adaptado de [120]), (b) sistema de pulverização magneto-catódica localizado no CNPEM.

Entendendo isto, quando um íon atinge uma superfície, os processos seguintes ao impacto dependeram da sua energia, seu ângulo de incidência e a união energética da superfície. Num processo de *sputtering* os íons são acelerados pela aplicação do potencial elétrico, se a energia cinética com a qual estes chocam contra a superfície do alvo é menor a 5eV, é provável que esta seja refletida ou absorvida. Quando a energia cinética é maior do que a dos átomos da superfície, estes são obrigados a tomar novas posições. Os íons incidentes com energia cinética acima do limite de pulverização (10 e 30 eV) podem conseguir pulverizar átomos do alvo. Os átomos pulverizados têm maior energia que os átomos depositados na superfície do substrato; este comportamento energético é essencial e afeta a densidade, a microestrutura e a aderência, por isto a pulverização magneto-catódica permite obter recobrimentos com estruturas cristalográficas de excelente qualidade.

O crescimento dos filmes finos ocorre através de processos de nucleação ou segregação, os quais iniciam quando os átomos do alvo são evaporados ou pulverizados por meios físicos (geralmente chamados adátomos) [121], que ao chegarem na superfície do substrato são fisicamente adsorvidos. A falta de equilíbrio termodinâmico com o substrato faz com que estes interatuem com outras espécies e a sua mobilidade estaria em função da energia de ligação dos adátomos com o substrato e a sua temperatura. Maior temperatura e menor energia de ligação promovem maior mobilidade e a possibilidade de formar conglomerados (*clusters*). Os conglomerados termodinamicamente estáveis ultrapassam a barreira de nucleação e assim se inicia o processo de crescimento [122]. A difusão de adátomos gera o crescimento de núcleos até que as ilhas sejam suficientemente grandes para que exista coalescência e o filme cresça de maneira vertical.

A coalescência ocorre quando as ilhas entram em contato e crescem até formar um filme contínuo [123]. Desta maneira, os átomos podem gerar uma grande variedade de arranjos espaciais, desde átomos aleatoriamente adsorvidos, até arranjos perfeitos de camadas sobre camadas de átomos. É possível classificar estas formas de crescimento em dois tipos:

1) tipo Frank-Van der Merwe, que é obtido quando a atração entre o substrato e os átomos adsorvidos é maior que a atração de ligação entre os átomos. Os recobrimentos que mostram este tipo de crescimento são depositados camada por camada, e devido a isto também são conhecidos como crescimento camada-a-camada [124].

2) Crescimento tipo Volmer-Weber, também conhecido como crescimento do tipo ilhas, que ocorre quando a força de interação entre os átomos é maior que a força de interação com o substrato.

A coalescência das ilhas gera, entre outros defeitos, os contornos de grão; estas ilhas, por sua vez, coalescem orientadas aleatoriamente e produzem filmes policristalinos [125]. A microestrutura dos recobrimentos feitos por técnicas em fase vapor (PVD) são frequentemente colunares, onde o eixo colunar é determinado pelo ângulo de incidência das espécies em relação à superfície onde serão depositadas [126]. A densidade dos blocos de colunas vai depender dos processos energéticos de condensação ou formação, os quais dependem do método de produção do filme em questão. A microestrutura tem um papel importante nas propriedades dos filmes e vários modelos têm sido propostos para discutir sua evolução em diversas condições de deposição, materiais, temperatura do substrato, pressão, ângulo de incidência e, talvez o mais importante, a energia de condensação. Todos estes fatores são importantes para a microestrutura do filme fino [127]. Os modelos mais simples para explicar a influência da pressão e da temperatura na deposição por PVD são chamados de diagramas de estrutura de zona (*Structure Zone Diagram* (SZD)). O diagrama de Thornton [128] é o mais aceito, tendo recebido contribuições importantes de Messier [129] e, mais recentemente, de Anders [130], que incluem processos com condições energéticas de um grande fluxo de íons. Todas essas representações de SZD concordam que o processo de nucleação e crescimento depende das energias de superfície e de deformação as quais são afetados pela temperatura [128–132].

Usualmente, é utilizada a temperatura do substrato, pois a temperatura do filme não é conhecida [130]. Outros parâmetros são o aquecimento causado pelas espécies que se chocam na superfície, um componente energético que depende dos fenômenos cinéticos das partículas durante o bombardeamento, e um componente do eixo z associado às mudanças na espessura do filme [130]. A figura 3.9.3 mostra o efeito de os parâmetros de processo na estrutura dos recobrimentos.

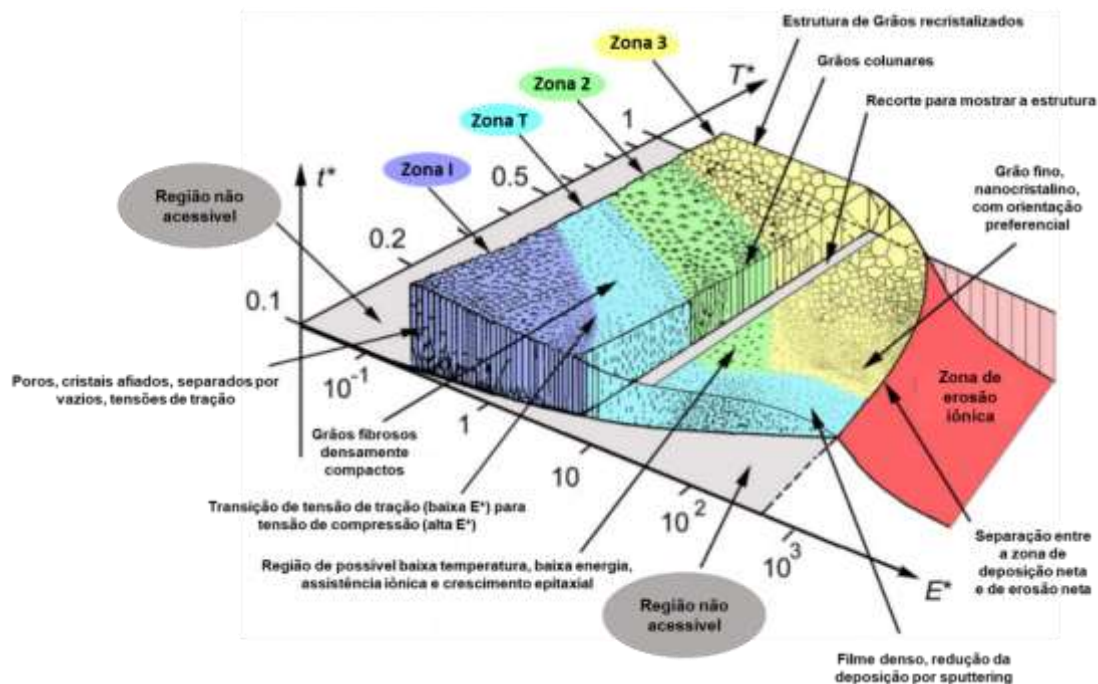


Figura 3.9.3. Diagrama de estrutura de zona em termos da energia, da temperatura e da espessura (adaptado de [130]).

Assim podemos dizer que as propriedades finais dos recobrimentos obtidos por técnicas PVD dependem principalmente da temperatura, da pressão e das energias dos átomos envolvidos no processo; mas existem outros parâmetros de deposição dos quais o seu controle é chave na fabricação de filmes finos, que inclusive podem influenciar nas transformações de fase, na textura, na arquitetura, entre outros. Entre os mais influentes, temos:

- Potência aplicada no alvo: esta variável controla a taxa de pulverização do material. Dependendo se é corrente direta (DC), a qual é utilizada para alvos condutores, ou radiofrequência (RF), para alvos de materiais isolantes. A unidade de medida deste parâmetro é ( $W/Cm^2$ ).

- Fluxo de gases: controla a quantidade de gás dentro do reator, independentemente que sejam gases reativos ou não reativos. No caso de serem gases reativos, o processo é denominado *sputtering* reativo e o controle dos gases permite ter o controle da estequiometria do composto a depositar.
- Pressão do sistema: variações na pressão durante a deposição afetam diretamente a estrutura do filme. As baixas pressões geram maior taxa de deposição no processo devido ao efeito do caminho livre médio e, como resultado, recobrimentos mais densos, com melhor aderência e melhores propriedades mecânicas, em comparação com pressões maiores.
- Voltagem de polarização no substrato (*bias*): é uma modalidade de *sputtering* na qual é colocado um potencial altamente negativo em relação ao anodo e é isolado eletricamente deste, recebendo um bombardeio estacionário. A variação da voltagem *bias* afeta diretamente as propriedades do recobrimento. Embora este parâmetro promova o desenvolvimento de recobrimentos altamente densos e de alta qualidade estrutural, aumentando as propriedades mecânicas dos mesmos por efeito do aumento no bombardeio iônico sobre a superfície, também gera a formação de esforços intrínsecos compressivos pelo bombardeio dos íons de argônio na superfície, originando a deformação da rede [133,134].

Nos últimos anos vem aumentando o número de pesquisas que envolvem a produção de superfícies nanoestruturadas para implantes, mostrando que materiais na escala nanométrica têm uma melhor interação com algumas proteínas devido a sua energia. Por exemplo, em superfícies microestruturadas ou nanoestruturadas de Ti, Ti64 e CoCrMo melhoram a adesão de osteoblastos [109], fazendo que o cálcio e o fósforo se depositem com facilidade em comparação com ligas com tratamentos convencionais [104].

Também, têm sido sintetizados recobrimentos com nanogrãos, nanoporos, nanopartículas, nanotubos e nanocanais sobre o titânio e suas ligas, utilizando-se diversas técnicas de tratamento de superfície, como os processos eletroquímicos, sol-gel e técnicas CVD e PVD. No caso de *sputtering*, originalmente foi utilizado para a síntese de materiais pouco convencionais em processos tradicionais, como carbeto e nitreto, em sua maioria, que, por suas propriedades tribológicas ou mecânicas, cumprem com os requisitos, aliás, integralmente, e apresentam uma resposta positiva em relação aos tecidos hospedeiros. Por exemplo, os recobrimentos de carbono tipo DLC (carbono tipo diamante) são bioinertes e evitam a formação de incrustações em cateteres urinários [135].

Alguns dos materiais atualmente em estudo como recobrimentos para implantes médicos são o titânio (Ti) e suas ligas, como também os seus óxidos ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}$  e  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ), nitreto (TiN), carbeto (TiC) e as bicamadas destes (Ti/TiN). Entre os estudos levados a cabo, encontra-se a avaliação eletroquímica do sistema substrato-recobrimento, em que é comparado o comportamento do AISI 316L sem recobrimento e o recoberto com Ti por pulverização catódica a distintos tempos de imersão em uma solução fisiológica simulada. Os resultados obtidos indicam uma melhora na resistência à corrosão do aço com recobrimento de Ti, evidenciada em uma ampla região de passivação, uma baixa corrente de corrosão, uma alta resistência à polarização e uma passivação prolongada no tempo de imersão [136]. Além disso, há um estudo sobre filmes de  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_5\text{Si}_3$  depositados sobre o substrato de Ti64, que mostrou um aumento da resistência à corrosão com o aumento do conteúdo de Nb e, portanto, também uma diminuição na liberação de íons metálicos [137].

Também o tamanho da grão nanométrico em filmes de óxido de titânio depositados sobre substratos de Ti6Al4V melhora em até 10 vezes a resistência ao desgaste dos implantes de Ti6Al4V [138]. Enquanto estudos sobre o comportamento da adsorção de proteínas em filmes finos de Al, Nb, Ta e Ti mostram que os óxidos de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) adsorve menos fibrogênio e albumina em comparação como os óxidos de Nb ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), Ta ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) e Ti ( $\text{TiO}_2$ ), em que



a fração de proteínas adsorvidas depende dos teores dos óxidos formados na superfície [139,140].

Para filmes finos de ligas  $\alpha+\beta$  de titânio, tem-se pesquisado sobre o efeito da temperatura do substrato em filmes finos de ligas Ti6Al4V e Ti6Al7Nb, em que é evidenciado como as propriedades como a textura, morfologia, tensões residuais e dureza podem ser determinadas com este parâmetro. Os resultados mostram como a textura dos filmes passa de um crescimento fortemente marcado de Ti  $\alpha$  (0002) para uma mistura com o aumento da temperatura do substrato, assim como uma transição de uma estrutura colunar a uma completamente equiaxial, o que tem como consequência uma diminuição na dureza e nos esforços residuais dos filmes obtidos. Assim a influência deste parâmetro poderia facilitar o projeto de propriedades mecânicas, morfológicas e de texturas para os diferentes tipos de filmes finos de Ti [141,142].

No caso das ligas  $\beta$  na forma de filmes finos, as primeiras pesquisas foram focadas nas propriedades superelásticas que algumas apresentam, e as quais são aproveitadas para a fabricação de *stents* para vasos sanguíneos neurovasculares, microbombas baseadas em membranas [143], ou seu uso como uma camada intermediária que melhora as propriedades tribológicas de recobrimentos duros e superduros. Esta “intercamada” relaxa as tensões de maneira reversível [144]. A liga mais usada para este tipo de aplicações é a Ti-Ni (Nitinol) com fase austenítica devido a suas excelentes propriedades superelásticas, sobretudo em forma de filme fino [145], porém o níquel tem um efeito que pode ocasionar hipersensibilidade por metais [146].

Da mesma maneira que com as ligas fundidas, as pesquisas foram na direção de se desenvolver recobrimentos de ligas com elementos não tóxicos, sendo o sistema Ti-Nb o mais pesquisado devido aos efeitos superelásticos gerados pela transformação martensítica induzida por tensão (*stress-induced martensite-SIM*), isto é evidenciado na alta taxa de recuperação de profundidade nas amostras que têm só a fase  $\beta$  (acima de 34 % at.) [147].

Estudos feitos por D. Photiou e colaboradores [148] mostraram que, com energias de deposição moderadas, são obtidos filmes finos colunares com porosidades que variam entre 2-14%, devido ao alto ponto de fusão do Nb, que gera  $T_s/T_m$  muito baixas, suprimindo a difusão durante o crescimento.

Assim mesmo, logrou-se estabilizar a fase  $\beta$  com um teor de 20% de Nb, menor do que os processos convencionais, com módulos de elasticidade baixos, na ordem de 70-90 GPa, mas sua otimização ainda é objeto de estudo. Por último, com altos teores de Nb é estabilizada a fase CFC do nióbio, aumentando os valores do módulo [148].

Adicionalmente há estudos realizados por nosso grupo, nos quais os recobrimentos de Ti-Nb foram avaliados como tratamento superficial do aço inoxidável 316L, mostrando resultados altamente promissores, como a estabilização da fase  $\beta$ -Ti com 15% de Nb e a obtenção de filmes finos homogêneos com um comportamento de corrosão comparável ao titânio fundido. Estes resultados demonstram a capacidade do bombardeio do processo de *sputtering* para estabilizar as fases metaestáveis, controlando-se as energias cinéticas e de impacto, ao invés dos processos termodinâmicos convencionais. Também foi detectada a fase  $\omega$ -Ti para 30% at. de Nb, que causou um aumento nas propriedades mecânicas [22,23]. Baseados nos resultados e na literatura, a redução do módulo de elasticidade pode ser potencialmente atingida de duas maneiras: ajustar as variáveis do processo do jeito que sejam suprimidas as fases rígidas ( $\omega$ ) ou adicionando-se elementos que suprimam esta transformação [23].

Também há estudos com filmes finos de Ti-Nb-Zr que apresentam a sua morfologia e os tipos de óxidos formados na superfície [21], assim como uma ótima afinidade com a albumina de soro bovino, sendo este o filme de recobrimento mais indicado para aplicações onde a adesão de coágulos deve ser evitada, como em marca-passos, *stents* e válvulas cardíacas.

Do mesmo jeito, foi evidenciado que, dos óxidos gerados no recobrimento, o filme de  $\text{TiO}_2$  apresenta maior afinidade com a Fn, no entanto, todos os filmes analisados apresentaram alta afinidade com esta proteína e, por isso, todos são indicados para aplicações ortopédicas e odontológicas, nas quais a adesão de osteoblastos na superfície do implante e, conseqüentemente, a osseointegração são desejáveis [149].

Para as ligas de Ti ativadas com elementos solúveis, temos os estudos do sistema Ti-Mg produzido por PVD depositado em substratos analíticos (quartzo, vidro, silício), mostrando a capacidade desse processo de gerar soluções sólidas supersaturadas, obtendo filmes em uma ampla gama de composições ( $\text{Ti}_{83}\text{Mg}_{17}$ ,  $\text{Ti}_{50}\text{Mg}_{50}$ ,  $\text{Ti}_1\text{Mg}_{99}$  % at). A maioria dos estudos está focada na adição de titânio como estabilizador das propriedades eletroquímicas e biológicas do Mg [98,150].

Em termos de estrutura, os filmes apresentam principalmente as fases características dos elementos puros, correspondentes às estruturas cristalinas HC e CCC, bem como a possível formação de soluções sólidas com possíveis estruturas CFC ou outras estruturas de cristal de transição, que resultam em picos que não correspondem às fases típicas de Ti ou Mg, onde a textura muda dependendo de qual elemento é o soluto e qual solvente [98,151]. O potencial do sistema Ti-Mg também pode ser observado no comportamento biológico e na corrosão, onde o titânio estabiliza a resistência à corrosão do magnésio, gerando camadas passivas mais estáveis, e o Mg traz bioatividade ao Ti [98,152].



## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Metodologia

A metodologia proposta para a realização do plano de pesquisa é descrita a seguir. Com o fim de atingir os objetivos indicados, a metodologia foi distribuída em 5 fases ordenadas cronologicamente (figura 4.1.1):

- Fase 1: Produção das ligas fundidas de  $Ti_x-Nb_{20}-X_z$  empregando-se a técnica de fundição em molde de cobre e molde de cobre por sucção.
- Fase 2: Caracterização estrutural mecânica, morfológica e química das ligas fundidas através das técnicas de difratometria de raios X (XRD), microscopia eletrônica de varredura (SEM), microdureza Vickers, nanoindentação, espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS) e difração de elétrons retroespalhados (EBSD).
- Fase 3: Produção dos filmes de  $Ti-Nb_{20}Zr_x$  ( $X= 5, 20, 30, 40$  % at.) e  $Ti-Nb_{20}Mg_x$  ( $X= 5, 8, 15, 22$  % at.) empregando-se a técnica de deposição por pulverização catódica por corrente contínua assistida por campo magnético constante (*DC magnetron sputtering*) não reativa sobre substratos de AISI 316L.
- Fase 4: Caracterização estrutural, mecânica, morfológica, química dos filmes depositados mediante as técnicas de XRD, EDS, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), microscopia de força atômica (AFM), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), mapeamento de orientação cristalográfica automático (ACOM), nanoindentação, ensaio de riscamento (*scratch test*) e nanodesgaste.
- Fase 5: caracterização biológica das ligas tanto na forma fundida como na forma de filme fino utilizando o método colorimétrico do MTT com o kit toxicológico *in vitro* (Sigma-Aldrich, Missouri, EUA) e SEM.

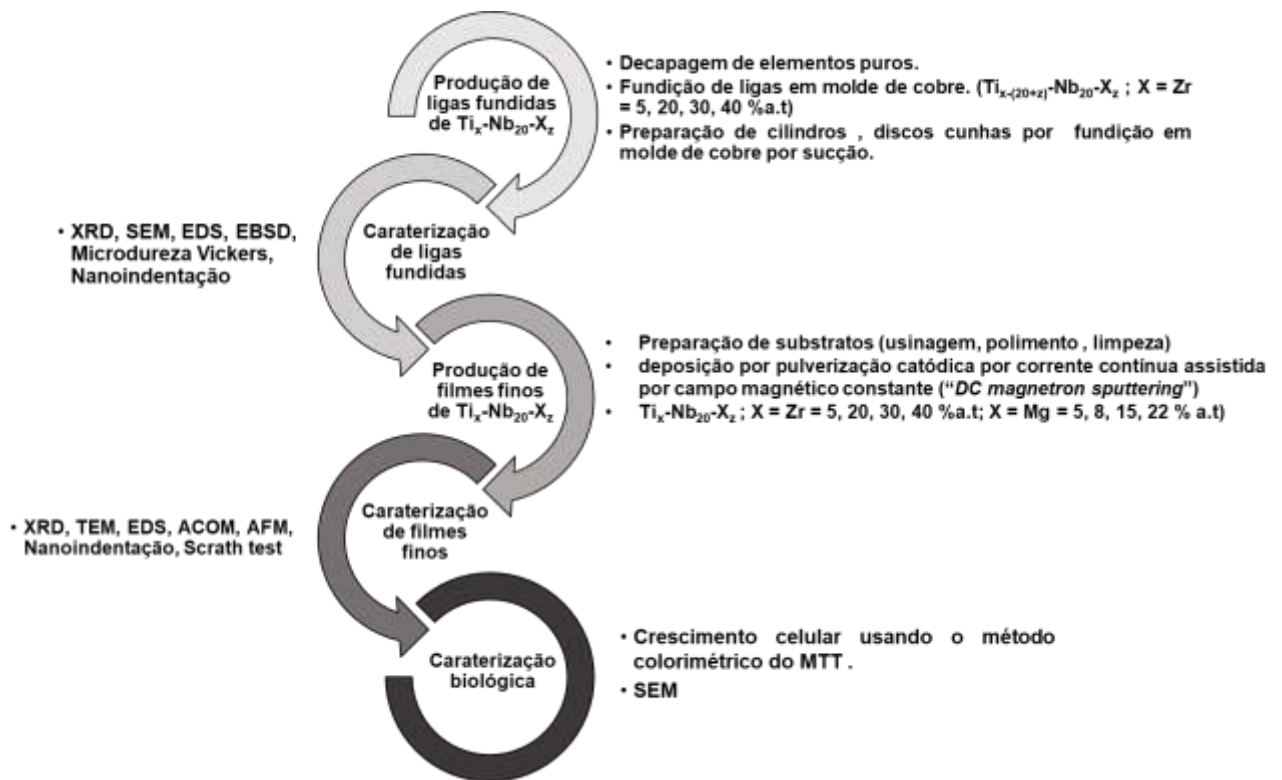


Figura 4.1.1. Cronograma das fases propostas para o projeto de investigação.

## 4.2. Materiais

### 4.2.1 . Elementos puros

Para síntese das ligas fundidas como para os filmes finos foram usados discos de 0.09 m de diâmetro x 0.003 m de espessura e uma pureza de 99.99% de Ti, Nb, Zr e Mg fornecidos pela empresa Macaschew tecnologias.

Estes foram cortados por eletroerosão até atingir um diâmetro de 0.06 para ser utilizados como alvos no sistema magnetron sputtering. O material restante (Figura 4.2.1.1) foi cortado pesado e decapado para a produção de lingotes por fundição.



Figura 4.2.1.1. Alvos e material para preparar as ligas fundidas.

#### 4.2.2. Substratos de Aço inoxidável 316L

Foram utilizados como substrato uma chapa de aço inoxidável 316L de 1 mm de espessura, fornecida pela empresa ACOMIX. Essa chapa foi caracterizada, para corroborar as suas especificações, por XRD (Figura 4.2.2.1 a), análise metalográfica (Figura 4.2.2.1 b) e análise química por espectrometria de emissão óptica por centelhamento (tabela 4.2.2.1).

No difratograma apresentado na Figura 4.2.2.1 a, podemos identificar os picos característicos da fase  $\gamma$  (austenita), correspondente à ficha do JCPDS (“Joining Committee for Powder Diffraction Standard”) número 33-0397, os quais são típicos dos aços inoxidáveis de uso cirúrgico. A análise metalográfica e a análise química mostram a estrutura de grãos de austenita com maclas e os teores dos elementos que compõem essa classe de aços [8].

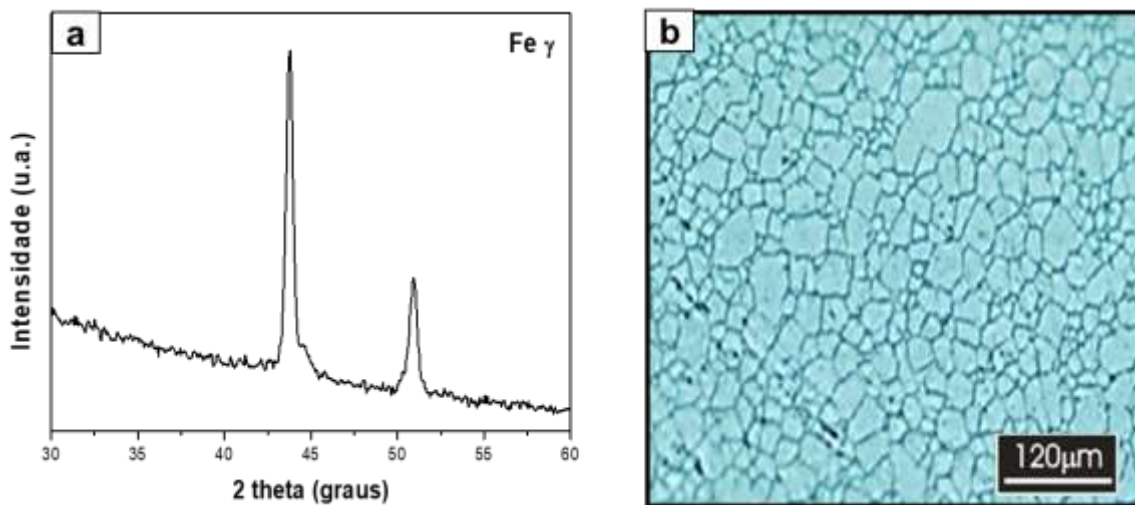


Figura 4.2.2.1. a) Difratoograma de raios x do aço inoxidável 316L. b). Micrografia óptica do aço inoxidável 316L com a magnificação 200x.

Tabela 4.2.2.1. Composição do aço inoxidável 316L obtida por análise química.

% em massa									
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Fe
0,022	0,53	0,93	0,024	0,0042	16,5	9,53	1,945	0,2935	71,95

### 4.3. Fabricação das ligas

#### 4.3.1 . Produção de ligas fundidas

Para a produção das ligas nas composições desejadas ( $Ti_{75}Nb_{20}Zr_{5}$ ,  $Ti_{60}Nb_{20}Zr_{20}$ ,  $Ti_{50}Nb_{20}Zr_{30}$ ,  $Ti_{40}Nb_{20}Zr_{40}$ ), a superfície dos elementos puros foi limpada quimicamente através de decapagem utilizando soluções ácidas apropriadas para cada material. Posteriormente, os materiais foram adequadamente pesados e colocados num sistema de forno a arco voltaico modelo Edmund Bulher D-72411 (Figura 4.3.1.1 a) com atmosfera protetora de argônio, localizado no Laboratório de Materiais Nanocristalinos do DEMa/UFSCar. Os elementos foram refundidos 6 vezes (Figura 4.3.1.1 b) obtendo-se lingotes de aproximadamente 15 gramas (Figura 4.3.1.1 b).



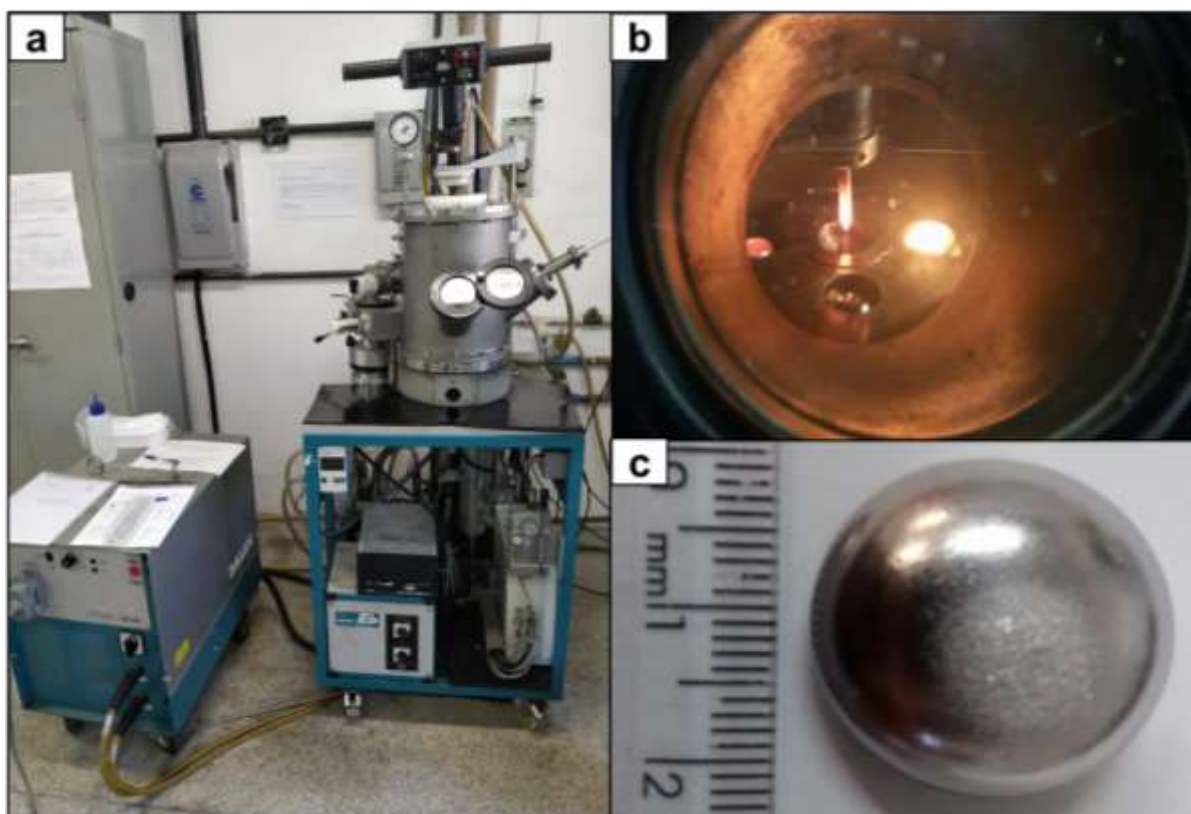


Figura 4.3.1.1. a) Forno a arco Edmund Bulher D-72411 localizado no DEMa/UFSCar. b) refusão do lingote para homogeneização e c) lingote final de 15 gramas.

Os lingotes obtidos foram utilizados para produção de discos, cilindros e cunhas feitas por solidificação rápida em coquilha de cobre com sistema de sucção, utilizando um forno a arco voltaico modelo Edmund Bühler GmbH MAM-1, também com atmosfera protetora de argônio localizado no Laboratório de Materiais Nanocristalinos do DEMa/UFSCar. (Figura 4.3.1.2).

As peças fundidas e solidificadas rapidamente foram confeccionadas a partir dos lingotes produzidos previamente no forno a arco. Estas possuíam geometria cilíndrica de de 12 milímetros de diâmetro e 110 mm de comprimento e foram cortadas para formar discos com 2mm de espessura, bem como cilindros de 5 mm de diâmetro, 32 mm de comprimento e cunhas com 5 mm de largura, 32 mm de comprimento e uma espessura inicial de 2 mm como pode-se observar nas Figuras 4.3.1.3, 4.3.1.4 e 4.3.1.5.



Figura 4.3.1.2. Mini forno a arco Edmund Bühler GmbH MAM-1 localizado no DEMa/UFSCar.



Figura 4.3.1.3. a) molde de cobre utilizado para a solidificação dos lingotes, b) seção transversal do molde de solidificação e c) lingote cortado em formato de discos.

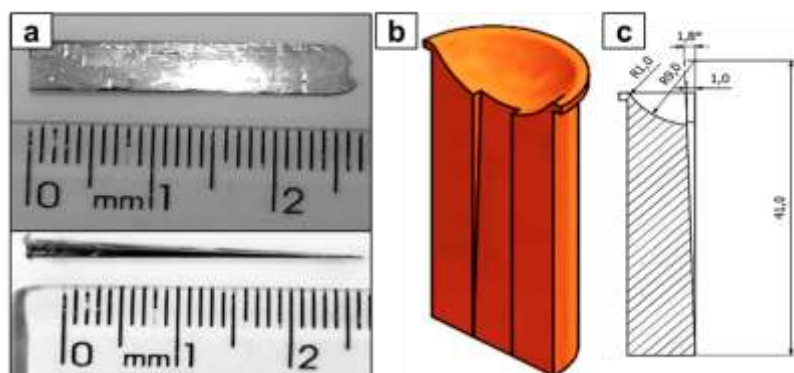


Figura 4.3.1.4. a) Cunha fundidas em molde de cobre com sistema de sucção, b) desenho do molde de Cu e c) vista esquemática de perfil com as medidas do molde.

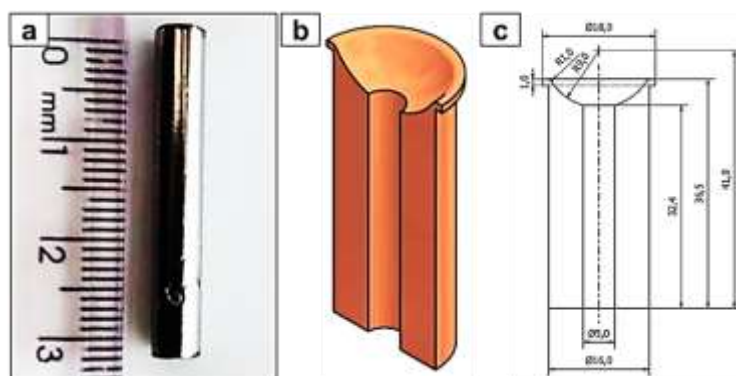


Figura 4.3.1.5. a) Cilindro obtido por sucção em molde de Cu, b) desenho do molde de Cu e c) vista esquemática de perfil com as medidas do mole.

#### 4.3.2. Preparação do aço AISI 316 L como substrato

A partir da chapa de aço inoxidável original foram produzidas amostras na forma de discos de 15 mm de diâmetro (Figura 4.3.2.1) mediante o processo de eletroerosão. Posteriormente, as amostras foram polidas com papel abrasivo de carbeto de silício entre 1000-2000 e, depois, foram polidas usando-se um pano metalográfico e pasta de diamante até se obter uma superfície espelhada (Figura 4.3.2.1 c). Finalmente, as amostras foram lavadas em água corrente, submetidas a ultrassom com acetona durante 15 min e mergulhadas (1 “dip”) em solução HF/HNO<sub>3</sub> (1:1), para retirar a camada de óxido, e, por último, limpas com álcool

isopropílico. Este procedimento permitiu a obtenção de superfícies limpas sem nenhum tipo de contaminação.

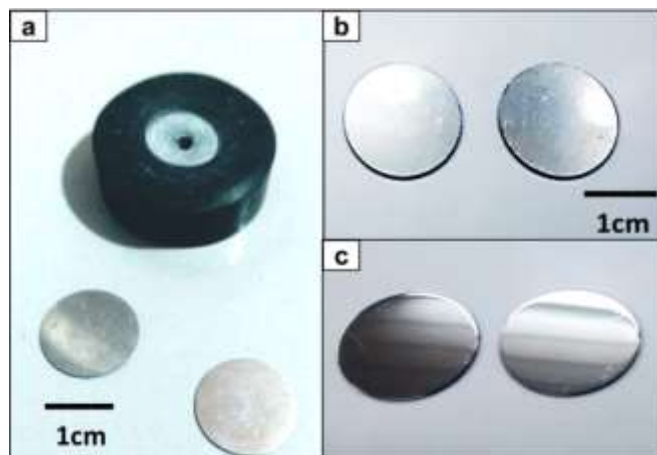


Figura 4.3.2.1. a) Amostras feitas por eletroerosão de aço inox 316 L junto do porta amostras para o processo de polimento, b) amostras sem polimento e c) amostras polidas.

#### 4.3.3. Produção dos filmes finos de Ti-Nb-X

Para a sínteses dos recobrimentos das ligas TiNbZr e TiNbMg, utilizou-se um sistema de *DC magnetron sputtering* instalado no CNPEM/LNNano, do modelo Sputtering AJA Orion 8 Phase II J (Figura 4.3.3.1), com a capacidade para trabalhar nas modalidades *DC sputtering* e *co-sputtering*, *RF sputtering*, *sputtering* balanceado ou desbalanceado, com controle da espessura e temperatura.



Figura 4.3.3.1. Sistema de *Magnetron Sputtering* instalado no CNPEM/LNNano.

Antes da produção dos recobrimentos, o sistema DC magnetron sputtering foi acondicionado para se conhecer o comportamento inicial do vácuo no reator; neste caso, o tempo no qual se atingem ótimas condições iniciais, com o bombeamento das partículas contaminantes, as deposições foram realizadas nas condições de laboratório mostradas na tabela 4.3.3.1.

Tabela 4.3.3.1. Condições de laboratório para acondicionamento do sistema de *magnetron sputtering*

<b>Temperatura do laboratório</b>	<b>26°C</b>
<b>Umidade relativa</b>	<b>60%</b>
<b>Pressão inicial</b>	<b>762 Torr</b>

Para os filmes de Ti-Nb-Zr foi variada a potência aos alvos para se obter as composições desejadas:  $Ti_{75}Nb_{20}Zr_5$ ,  $Ti_{60}Nb_{20}Zr_{20}$ ,  $Ti_{50}Nb_{20}Zr_{30}$ ,  $Ti_{40}Nb_{20}Zr_{40}$ , com todos os demais parâmetros fixos mostrados na tabela 4.3.3.2. e 4.3.3.3.

Tabela 4.3.3.2. Condições de deposição para os filmes de TiNbZr.

<b>Parâmetros fixos de deposição</b>	
<b>Temperatura do substrato</b>	<b>200°C</b>
<b>Pressão base (Torr)</b>	<b><math>8.1 \times 10^{-8}</math></b>
<b>Pressão de trabalho (mTorr)</b>	<b>5</b>
<b>Fluxo de Ar (sccm)</b>	<b>20</b>
<b>BIAS (W)</b>	<b>30</b>

Tabela 4.3.3.3. Potencias utilizadas na deposição dos recobrimentos de TiNbZr.

<b>Liga</b>	<b>Densidade de potência aplicada no alvo Ti (<math>W/cm^2</math>)</b>	<b>Densidade de potência aplicada no alvo Nb (<math>W/cm^2</math>)</b>	<b>Densidade de potência aplicada no alvo Zr (<math>W/cm^2</math>)</b>
<b><math>Ti_{75}Nb_{20}</math></b>	<b>300</b>	<b>60</b>	<b>--</b>
<b><math>Ti_{75}Nb_{20}Zr_5</math></b>	<b>300</b>	<b>60</b>	<b>30</b>
<b><math>Ti_{60}Nb_{20}Zr_{20}</math></b>	<b>300</b>	<b>60</b>	<b>80</b>
<b><math>Ti_{50}Nb_{20}Zr_{30}</math></b>	<b>250</b>	<b>60</b>	<b>100</b>
<b><math>Ti_{40}Nb_{20}Zr_{40}</math></b>	<b>200</b>	<b>80</b>	<b>160</b>

Para os recobrimentos das ligas de Ti-Nb-Mg foram feitos filmes preliminares sobre o substrato de aço AISI 316L com diferentes condições registradas na tabela 4.3.3.4. Na produção dos filmes finais foi mudada a densidade de potência aplicada aos alvos para se obter as composições desejadas:  $Ti_{75}Nb_{20}Mg_5$ ,  $Ti_{72}Nb_{20}Mg_8$ ,  $Ti_{64}Nb_{20}Mg_{16}$ . A temperatura do substrato utilizada foi a temperatura ambiente (RT) e sem a utilização da tensão de polarização no substrato (BIAS), pois estas condições foram as responsáveis pela obtenção dos melhores filmes em termos de composição. As variáveis dos recobrimentos finais obtidos estão na tabela 4.3.3.5.

Tabela 4.3.3.4. Condições de produção dos filmes preliminares do sistema Ti-Nb-Mg com a variação de diferentes parâmetros.

Condições de deposição					
Amostr a	Potencia Ti (W)	Potencia Nb (W)	Potencia Mg (W)	Bias (W)	Temp sus °C
A1	300	100	20	30	200
A2	300	100	13	30	200
A3	300	70	50	30	200
A4	300	70	50	30	100
A5	300	70	70	30	200
A6	300	70	50	30	RT
A7	300	70	50	sem	RT
A8	300	70	70	sem	RT

Tabela 4.3.3.5. Condições de produção dos filmes das ligas Ti-Nb-Mg para as diferentes concentrações.

Liga	Densidade de potência aplicada no alvo Ti (W/cm <sup>2</sup> )	Densidade de potência aplicada no alvo Nb (W/cm <sup>2</sup> )	Densidade de potência aplicada no alvo Mg (W/cm <sup>2</sup> )
$Ti_{75}Nb_{20}Mg_5$	300	50	18
$Ti_{72}Nb_{20}Mg_8$	300	55	26
$Ti_{64}Nb_{20}Mg_{16}$	300	55	34

#### **4.4. Caracterização microestrutural das ligas Ti-Nb-X**

As microestruturas e fases presentes foram avaliadas nas diferentes ligas estudadas e nas diferentes rotas de processamento através das técnicas de difração de raios-X (DRX), microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV ou SEM), difração de elétrons retro-espalhados (EBSD), microscopia de transmissão (MET ou TEM) e mapeamento de orientação cristalográfica automático (ACOM).

##### **4.4.1 . Difratometria de raios X (XRD)**

A difratometria de raios X é uma técnica amplamente utilizada para a identificação das estruturas cristalinas dos materiais, bem como das fases presentes. No caso dos filmes finos, é utilizado o modo de difração de raios X com incidência rasante (GIXRD), para se obter um padrão formado, principalmente, pelo filme e evitar ao máximo possível o efeito do substrato. A Figura 4.4.1.1 mostra a representação de um difratômetro de raios X, onde se pode identificar o feixe que sai do tubo de raios X e incide sobre a amostra, sendo depois espalhado pela amostra. Os feixes espalhados chegam ao detector, o qual faz uma varredura na faixa de ângulos de interesse. Os parâmetros mensuráveis são o ângulo entre o feixe incidente e a amostra e a intensidade do feixe em cada ponto de varredura do detector [153].

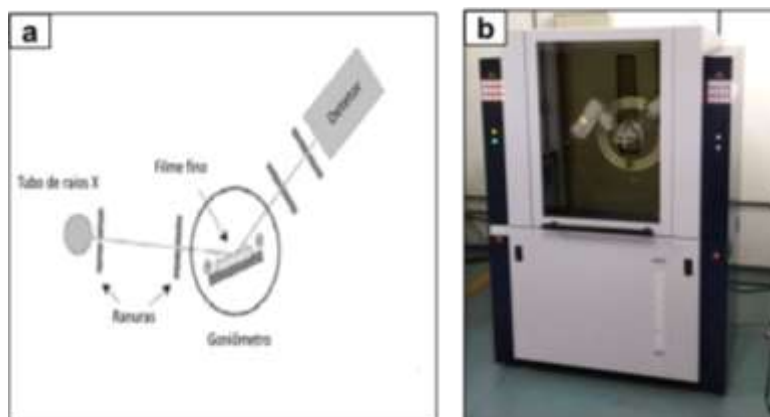


Figura 4.4.1.1. a) Esquema geral de um difratômetro de raios X em configuração Bragg-Brentano. b) Fotografia do difratômetro de raios X instalado no LCE/DEMa/UFSCar.

A interação do feixe incidente com a rede cristalina do material tem como resultado o espalhamento do feixe, onde cada átomo é um centro de espalhamento, e a contribuição de todos os feixes espalhados pela rede cristalina periódica gera um padrão de difração que está associado à periodicidade da rede e à sua simetria.

A Figura 4.4.1.2 é um esquema que representa a interação de um feixe de raios X com um sólido cristalino, no qual pode-se observar os pontos e planos (linhas que unem os pontos) de uma rede cristalina, onde os planos estão separados pela distância interplanar  $d$ . Quando o feixe incidente atinge a amostra, o ângulo  $\theta$  é formado entre o feixe incidente e os planos cristalográficos da rede cristalina da amostra. Haverá um feixe de raios X difratados para os ângulos  $\theta$  que obedecem a lei de Bragg, expressa pela seguinte equação [154]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta_{hkl}$$



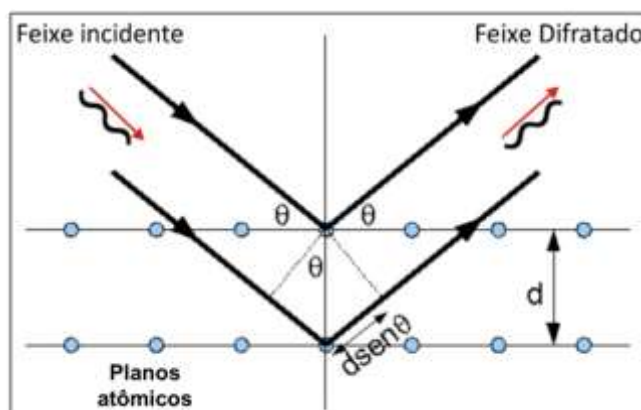


Figura 4.4.1.2. Representação esquemática da lei de Bragg para a difração de raios X gerada pelos planos cristalográficos numa rede cristalina.

A expressão diz que os feixes espalhados interferem construtivamente, ou seja, com um máximo de intensidade se a diferença de caminho percorrida pelos fótons for um múltiplo inteiro não nulo do comprimento de onda  $\lambda$  do feixe incidente ( $n$ ). Como na maioria dos casos utiliza-se a difração de primeira ordem, deve-se adotar  $n = 1$  de tal maneira que se obtenham máximos de intensidade para diferentes ângulos  $\theta$  para cada família de planos que nessa rede cristalina obedecem a lei de Bragg. Cada plano numa rede cristalina periódica é representado pelos índices de Miller  $h, k, l$ . Cada família de planos tem uma distância perpendicular entre eles ( $d_{hkl}$ ) e um correspondente ângulo  $\theta_{hkl}$ .

O equipamento usado nas medidas foi um difratômetro modelo Bruker modelo D8 Advance ECO, instalado no Laboratório de Caracterização Estrutural LCE/DEMa/UFSCar no modo Bragg-Bentano ( $\theta/2\theta$ ) para as ligas fundidas e no modo incidência rasante (GIXRD) para os recobrimentos, radiação  $K\alpha$  de Cu ( $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ ), uma voltagem de aceleração de 40 kV e uma corrente de 20 mA. A indexação dos picos foi feita com ajuda da base de dados ICSD (“Inorganic Crystal Structure Database”) para as fases do titânio.

#### 4.4.2. Microscopia eletrônica

A microscopia eletrônica é uma técnica que emprega elétrons para interagir com a matéria de tal forma que seja possível obter informação de alta qualidade dos sólidos e com resoluções que não são obtidas com o uso de fótons ou luz visível (microscopia ótica). Um microscópio eletrônico funciona com um feixe de elétrons o qual é gerado por um canhão de elétrons; esses elétrons são acelerados por uma alta voltagem aplicada e focalizados por lentes eletromagnéticas numa coluna de alto vácuo que garante a mobilidade dos elétrons. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, diversas emissões ocorrem, tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons transmitidos, raios X característicos, elétrons de Auger, fótons, etc. Essas radiações podem fornecer diversas informações sobre a amostra, tais como: morfologia e topografia da superfície, composição química, cristalografia, etc. (Figura 4.4.2.1). Dependendo do tipo e da preparação da amostra, pode-se atingir resolução de até 3 Ångstrons. Existem 2 tipos de microscópios eletrônicos: de varredura, designados pelas siglas MEV ou SEM- *Scanning Electron Microscope*, e o microscópio eletrônico de transmissão (MET ou TEM - *Transmission Electron Microscopy*).

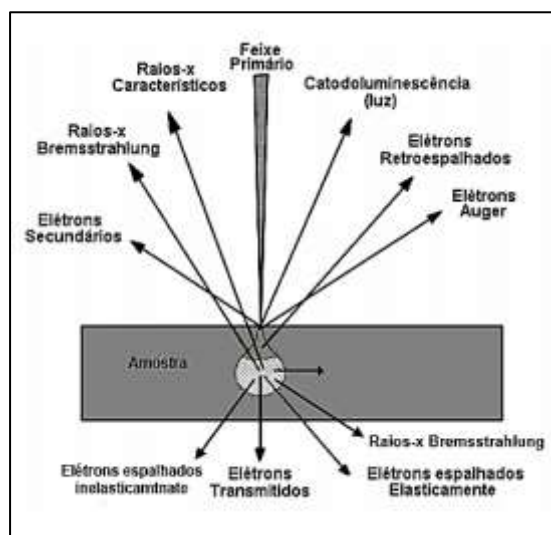


Figura 4.4.2.1. Interações entre o feixe de elétrons e a amostra num microscópio eletrônico [155].

#### 4.4.2.1. Microscopia eletrônica de varredura (SEM ou MEV)

A microscopia eletrônica de varredura utiliza a informação resultante da interação do feixe de elétrons de alta energia (10 keV – 40 keV) que incide sobre uma amostra, a qual é varrida numa área escolhida. A incidência do feixe de elétrons gera elétrons secundários e retroespalhados. Os elétrons secundários provêm das camadas superficiais da amostra (alguns poucos nanômetros), causados pelas colisões inelásticas dos elétrons incidentes com a amostra. Os elétrons retroespalhados são aqueles elétrons incidentes que foram espalhados de maneira elástica da amostra (espalhamento *Rutherford*) e que na sua trajetória final abandonam a amostra na direção oposta à de incidência. Um detector que mede a quantidade de elétrons emitidos pela amostra como resultado dessas interações (colisões), sendo capaz de gerar imagens em 3 dimensões, as quais são projetadas numa imagem na tela do computador. Sua resolução fica entre 3 e 20 nanômetros, dependendo do tipo de microscópio.

Na caracterização morfológica tanto das ligas fundidas como para os recobrimentos das ligas de Ti-Nb-X foi empregada a microscopia eletrônica de varredura para se observar a microestrutura das ligas, assim como a superfície das amostras depois dos ensaios de riscamento e crescimento celular.

As análises microestruturais foram feitas empregando-se dois microscópios: um modelo Philips XL-30 FEG e outro modelo FEI Inspect S50, ambos instalados no LCE/DEMa/UFSCar (Figura 4.4.2.1.1).

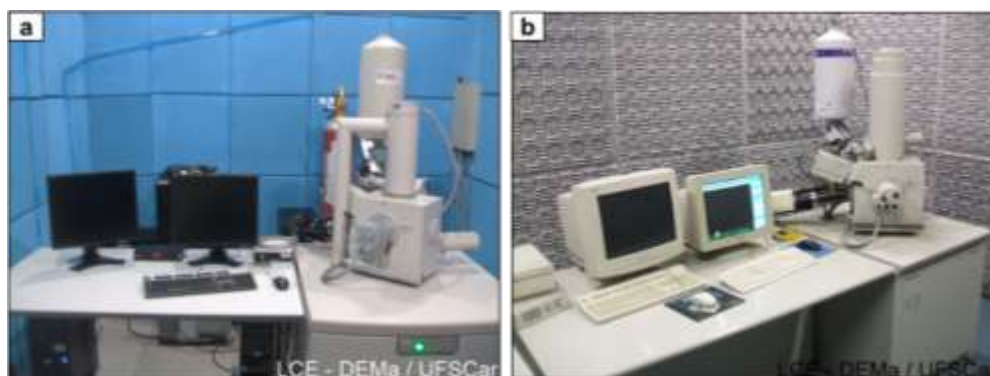


Figura 4.4.2.1.1.1. a) Microscópio eletrônico FEI Inspect S50 e b) Philips XL-30 FEG instalados no LCE/DEMa/UFSCar.

#### 4.4.2.2. Difração de elétrons retroespalhados (EBSD)

A técnica de EBSD (*Electron Back-Scattering Diffraction*) é utilizada para o estudo das orientações cristalográficas presentes na superfície do material. A técnica é baseada na análise de padrões de difração conhecidos como linhas, bandas ou padrões de Kikuchi (Figura 4.4.2.2.1), as quais estão diretamente relacionadas com a estrutura reticular da rede cristalina do material analisado. Estas bandas de alta intensidade resultam quando a superfície do material de estudo é impactada pelo feixe de elétrons, os quais interagem com os átomos da rede sofrendo difração de acordo com lei de Bragg [156]. A informação fornecida pelos elétrons retroespalhados é coletada por um detector espacial e analisada para gerar a informação cristalográfica do material.

Para a realização desta análise, as amostras foram preparadas através do polimento com papel abrasivo de carvão de silício entre 1000-2000. Posteriormente foram polidas usando-se um pano metalográfico e pasta de diamante de 3, 1, e  $\frac{1}{4}$   $\mu\text{m}$  e finalmente foi realizado um polimento vibratório utilizando uma polidora de vibração da marca Bühler VibroMet 2, e sílica coloidal OP-S NonDry durante 6 horas (Figura 4.4.2.2.3).

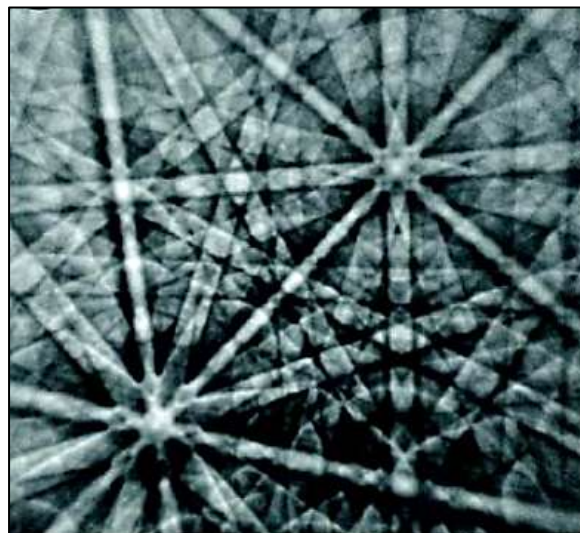


Figura 4.4.2.2.1. Linhas de Kikuchi visíveis no material devido a difração de elétrons [156].



Figura 4.4.2.2.2. Microscópio electrónico Zeiss FEG AURIGA Compact localizado no centro de microscopia eletrônica da Universitat Politècnica de València.



Figura 4.4.2.2.1.3. a) polidora de vibração Bühler VibroMet 2 e b) sílica coloidal OP-S NonDry.

As orientações dos grãos, dendritas e as fases microscópicas presentes nas ligas fundidas foram analisadas utilizando um microscópio Zeiss FEG AURIGA Compact equipado com um detector EBSD da marca Oxford Instruments localizado no centro de microscopia eletrônica da Universitat Politècnica de València (UPV) em Valência, Espanha (Figura 4.4.2.2.2). Os resultados foram processados utilizando o programa AZTEC da empresa Oxford Instruments.

#### **4.4.2.3. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM ou MET)**

Nesta técnica de microscopia um feixe de elétrons atravessa a amostra gerando elétrons transmitidos e difratados, os quais chegam aos distintos detectores, criando imagens de transmissão convencionais nos modos de campo claro (BF), campo escuro (DF), alta resolução (HRTEM) e varredura e transmissão (STEM), revelando a estrutura interna da amostra, tamanho e distribuição de partículas ou fases, rede cristalina e defeitos pontuais. Os raios X gerados são utilizados para estudar a composição química, podendo analisar isoladamente regiões de poucos micrômetros e inclusões nanométricas.

Por meio da difração de elétrons (SAD), podem-se fazer estudos cristalográficos detalhados e da textura do material analisado.

Para as análises de microscopia de transmissão na seção transversal dos recobrimentos das ligas de Ti-Nb-X sobre o aço inoxidável 316L, foi utilizado um microscópio FEI, modelo Tecnai G2 F20 (TEM/STEM), com uma potência de 200 KV, feixe por emissão de campo (FEG) acoplado a um dispositivo de análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) (Figura 4.4.2.3.1), instalado no LCE/DEMa/UFSCar, com o qual foram feitas análises de microscopia de transmissão convencional (CTEM), análises de STEM, análises de composição química (EDS) e análises cristalográficas com o modo de difração de elétrons (SAD).



Figura 4.4.2.3.1. Microscópio FEI, modelo Tecnai G2 F20 instalado no LCE/DEMa/UFSCar.

As amostras finas foram preparadas utilizando-se um feixe de íons focalizados de Ga (FIB) *in-situ* através do método *lift-out*, usando um equipamento Dual Beam Zeiss FEG AURIGA Compact, instalado no centro de microscopia eletrônica da UPV.

O procedimento realizado consistiu em:

1. Deposição de um filme de Pt com dimensões de  $2 \times 20 \mu\text{m}^2$  (camada protetora de Pt) em três fases (Figura 4.4.2.3.2):
  - a. Eletro-platina (e-Pt) protetora: voltagem do feixe (V) 20 kV, densidade de corrente (I) 6 nA e 200 nm de espessura, com o fim de limpar e proteger a superfície do desbaste iônico.
  - b. Platina iônica (I-Pt): V = 30 kV, I = 0.1 nA e 500 nm de espessura.
  - c. I-Pt: V= 30 kV, I=0.3 nA e 1.2  $\mu\text{m}$  de espessura.

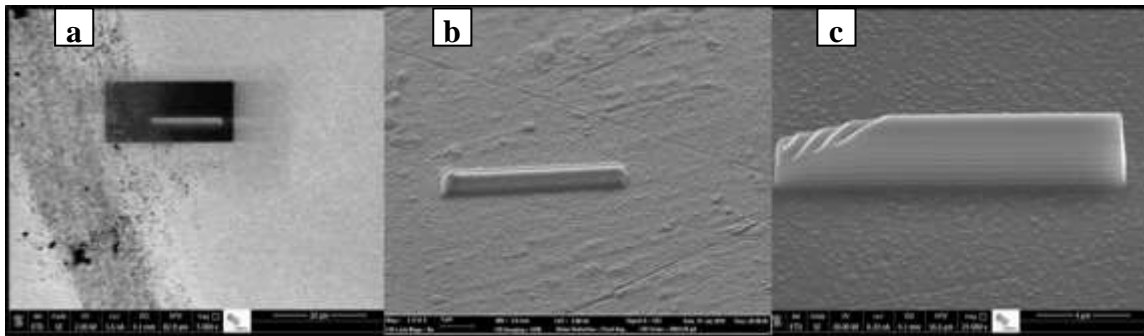


Figura 4.4.2.3.2. Imagens de HRSEM descrevendo a etapa 1 do processo de preparação de amostra FIB: a) eletro platina, b) platina iônica e c) camada de platina 1.2  $\mu\text{m}$ .

2. Desbaste iônico do “buraco” nos dois lados da barreira protetora de Pt em três fases (Figura 4.4.2.3.3):
  - a. Desbaste de 2 regiões de  $23 \times 4 \mu\text{m}^2$  e 1  $\mu\text{m}$  de profundidade,  $V=30$  kV,  $I= 7$  nA.
  - b. Corte inferior:  $V= 30$  kV,  $I= 1$  nA e área de  $23 \times 1 \mu\text{m}^2$ .
  - c. Corte lateral: área de  $1 \times 7 \mu\text{m}^2$ ,  $V=30$  kV,  $I= 1$  nA.
  
3. Soldagem da nanossonda (Figura 4.4.2.3.4):
  - a. Posicionamento da sonda de tungstênio.
  - b. Geração da solda de i-Pt:  $V=30$  kV,  $I=0.1$  nA.

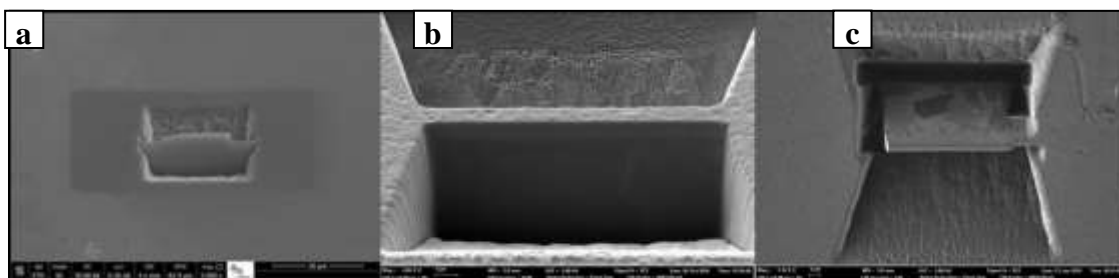


Figura 4.4.2.3.3. Imagens de HRSEM descrevendo a etapa 2 do processo de preparação de amostra FIB: a) desbaste, b) corte inferior e c) corte lateral.



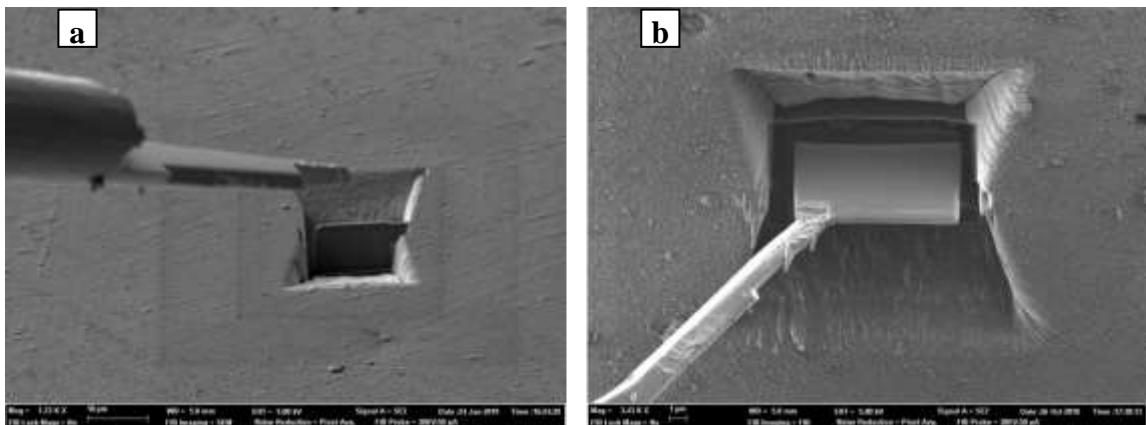


Figura 4.4.2.3.4. Imagens de HRSEM descrevendo a etapa 3 do processo de preparação de amostra FIB: a) eletro platina e b) geração da solda de Pt.

**4.** Desbaste final e montagem na agulha de cobre (porta amostras) (Figura 4.4.2.3.5 e 4.4.2.3.6):

- a. Retira-se a amostra e a posiciona na agulha de cobre.
- b. A amostra é soldada no porta amostras utilizando-se íons de platina em ambos lados;  $I\text{-Pt}$ :  $V=30\text{ kV}$ ,  $I=0.1\text{ nA}$ .
- c. Afinamento final;  $V=20\text{ kV}$ ,  $I=1\text{ nA}$ .
- d. Finalmente é retirada a nanossonda desbastando a soldadura com  $V=30\text{ kV}$ ,  $I=1\text{ nA}$ , e observa-se a amostra no modo STEM.



Figura 4.4.2.3.5. Imagens de HRSEM descrevendo a etapa 4 do processo de preparação de amostra FIB: a) retirada da amostra, b) soldagem na agulha de cobre e c) afinamento inicial.

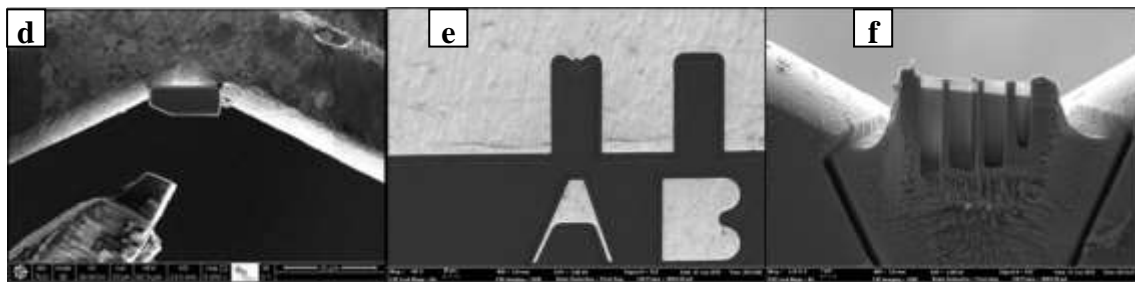


Figura 4.4.2.3.6. Imagens de HRSEM descrevendo a etapa 4 do processo de preparação de amostra FIB: a) retirada da sonda de W, b) imagem geral da amostra na agulha de cobre e c) imagem da área fina final da amostra.

#### 4.1.1 . Mapeamento de orientação cristalográfica automático (ACOM)

O mapeamento de orientação cristalográfica automático (ACOM) é uma ferramenta que usa a mesma abordagem que o EBSD, porém, em escalas menores, ou seja, utilizando microscópios de transmissão. Ao usar o padrão de ponto de Bragg em vez das linhas de Kikuchi, o padrão TEM é muito mais sensível aos parâmetros da rede do que o equivalente SEM. Conseqüentemente, este método é eficiente para orientação, mas também para mapeamento de fases [157]. Foi utilizado um sistema ACOM da marca ASTAR-Nanomegas acoplado a um microscópio eletrônico de transmissão FEI, modelo Tecnai G2 F20 localizado no LCE/DEMa/UFSCar com o fim de observar o efeito da variação nos teores de elemento de liga na formação de fases assim como nas texturas dos recobrimentos realizados, utilizando-se um passo de 5 nm com base em uma grade retangular (600 × 400 pixels).

#### 4.1.2 . Espectroscopia dispersiva de energia de raios X (EDS)

Esta técnica mede a intensidade de raios X emitidos pelos átomos que compõem a amostra quando esta é bombardeada por um feixe de elétrons incidentes de alta energia.

Esta técnica vem incorporada normalmente nos microscópios eletrônicos (MEV e MET). Uma vez que os raios X emitidos são característicos de cada átomo constituinte da amostra, pois quando um elétron de uma camada mais externa decai a um nível de menor energia, ele libera uma quantidade de energia igual à diferença de energia entre os orbitais. Este excesso de energia, o qual é único para cada transição atômica, será emitido pelo átomo na forma de um fóton de raios X. A radiação X vem do volume da amostra que foi excitada pelo feixe dos elétrons incidentes, podendo ter alguns micrômetros de profundidade. A análise por EDS dos recobrimentos foi efetuada no modo de área selecionada e no modo de mapeamento químico, para se analisar a distribuição dos elementos na interface e medir os teores dos elementos das ligas para fins comparativos com a análise por XPS. Os sistemas de EDS usados estão acoplados a todos os microscópios eletrônicos anteriormente mencionados.

#### **4.1.3. Microscopia de força atômica (AFM)**

A microscopia de força atômica (AFM) é baseada nos desvios da posição de equilíbrio que sofre um *cantilever* (Figura 4.4.5.1 a) quando uma ponta muito fina (alguns micrômetros de comprimento e um raio de curvatura da ordem de dezenas de nanômetros) situada no extremo se aproxima da superfície de uma amostra às distâncias nas quais atuam forças de Van der Waals (Figura 4.4.5.1 b).

Portanto é possível obter imagens medindo-se o desvio do *cantilever* quando a ponta se movimenta sobre a superfície da amostra e os sensores de desvio são sensíveis à posição [116]. A técnica de AFM permite a obtenção de imagens com resoluções da ordem de Ångstrons (Å). Esta técnica tem a vantagem de poder analisar superfícies isolantes. Um esquema do princípio de funcionamento de um microscópio de força atômica é apresentado na Figura 4.4.5.1 a, com o qual é possível obter imagens topográficas e de atrito, dependendo do modo de operação.

Os microscópios de força atômica trabalham em diferentes modos de operação: **modo contato**, no qual a ponta se aproxima a uma distância interatômica da superfície da amostra e experimenta forças de repulsão e atração atômicas, e o **modo não contato**, no qual a ponta vibra numa frequência específica e à medida em que interage com os átomos da superfície muda sua frequência de vibração.

O equipamento empregado nas medidas foi um AFM Bruker Nanoscope V Multimode com *scan assist*, instalado no LCE/DEMa/UFSCar (Figura 4.4.5.1 c), no modo não contato (*peak force*) foram obtidas imagens de áreas de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  e  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ . Por meio do programa *NanoScopeAnalysis* foi possível obter os valores da área superficial e tamanho de grão.

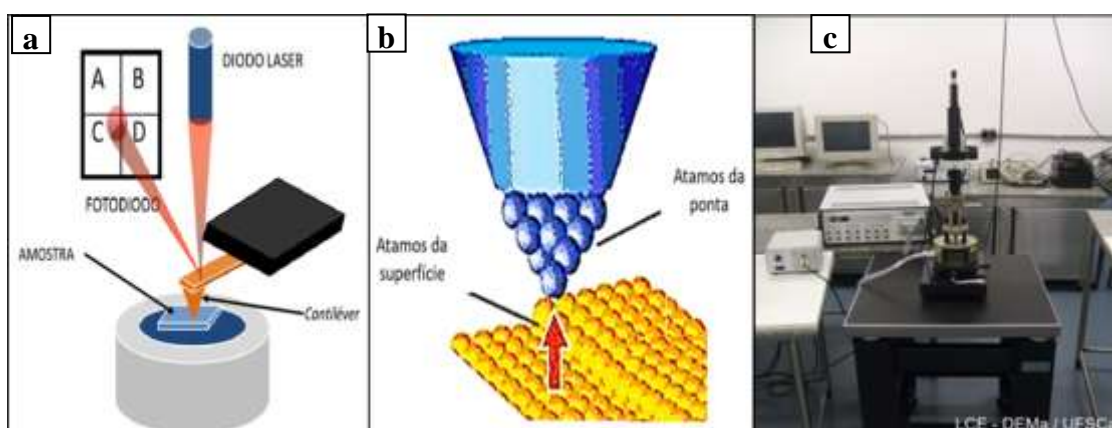


Figura 4.1.3.1. Imagens (a) do esquema do microscópio de força atômica e (b) da ponta do AFM, mostrando a interação com a amostra e (c) microscópio de AFM da Bruker instalado no LCE/DEMa/UFSCar.

## 4.5. Caracterização mecânica

### 4.5.1 . Microdureza Vickers

A dureza está bastante relacionada com a resistência mecânica do material, e também representa bem o módulo elástico do material. Por meio de ensaios de microdureza Vickers (ASTM E384), no qual, um indentador com geometria piramidal de base quadrada e um ângulo entre as faces de 136° penetra a amostra com uma determinada carga e um tempo constante.

Uma vez que o indentador é retirado, é possível, determinar a dureza do material em função carga aplicada  $F$  (Kgf) e a média dos comprimentos das diagonais da impressão  $D$  (mm) de acordo com a equação 4.5.1.1:

$$HV = \frac{1,8544F}{D^2} \quad \text{eq. 4.5.1.1}$$

O equipamento utilizado nas medidas foi um microdurômetro Shimadzu, modelo HMV-G 20ST, do Laboratório de Solidificação, pertencente ao Grupo de Microestruturas e Propriedades em Processos de Solidificação (M2PS), do DEMa/UFSCar (Figura 4.5.1.1). A carga aplicada foi de 500 grama-força (gf) e o tempo de aplicação de carga foi padronizado em 15 s.



Figura 4.5.1.1. Microdurômetro Shimadzu, modelo HMV-G 20ST localizado no laboratório do grupo M2PS/DEMa/UFSCar.

#### 4.5.2. Módulo de elasticidade via excitação por Impulso

A técnica consiste em produzir um impulso de vibração no corpo de prova, através do impacto de um martelo sobre esta, e a captação por um transdutor do sinal sonoro gerado pela vibração. O sinal de vibração é processado por um software dedicado. O som emitido é dependente da massa, dimensões e propriedades elásticas da amostra. A atenuação da vibração e as frequências presentes nesta resposta acústica permitem a determinação precisa dos módulos elásticos e do amortecimento.

Esta técnica tem a vantagem de ser um ensaio não destrutivo, e que pode ser realizada em amostras de pequenas dimensões e geometrias, desde que respeitando as dimensões mínimas de cada geometria estabelecida pelo equipamento.

As medidas de módulo elástico das amostras foram avaliadas de acordo com a norma ASTM E1876 utilizando um equipamento ATCP Sonelastic localizado no M2PS/DEMa/UFSCar, com um porta-amostra adequado às amostras de pequeno porte, conectado a um computador com software dedicado para processamento do sinal do fabricante (Figura 4.5.2.1).

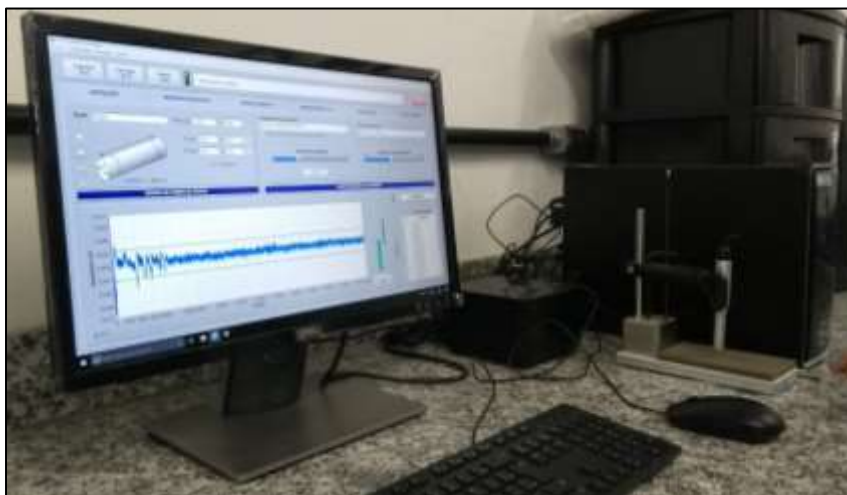


Figura 4.5.2.1. ATCP Sonelastic localizado no M2PS/DEMa/UFSCar.

### 4.5.3. Nanoindentação

A técnica consiste na utilização de um penetrador tipo Berkovich para penetrar a superfície da amostra com uma carga contínua e crescente até um valor cuja penetração seja inferior a 10 % da espessura total do recobrimento, para que o substrato não tenha um efeito sobre a medida [158]. Esta carga máxima é sustentada por um tempo determinado e posteriormente é retirada com aproximadamente a mesma taxa com que foi aplicada.

A partir deste ensaio se obtém uma curva de carga-descarga (Figura 4.5.3.1 a) com a qual se determinam as propriedades mecânicas do recobrimento usando o modelo de Oliver e Pharr, o qual leva em conta os parâmetros tanto intrínsecos como extrínsecos que influenciam durante a realização do ensaio, tais como o tipo de penetrador, a conformidade, o desvio térmico e a área de contato [159].

A análise de nanoindentação no presente trabalho foi efetuada com um nanoindentador Hystron Ti Premier, com ponta de diamante tipo Berkovich, que está instalado no Laboratório Van der Graaff da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio) (Figura 4.5.3.1 b e c). Foram feitas curvas de carga e descarga com uma carga máxima aplicada de 10  $\mu\text{N}$ .

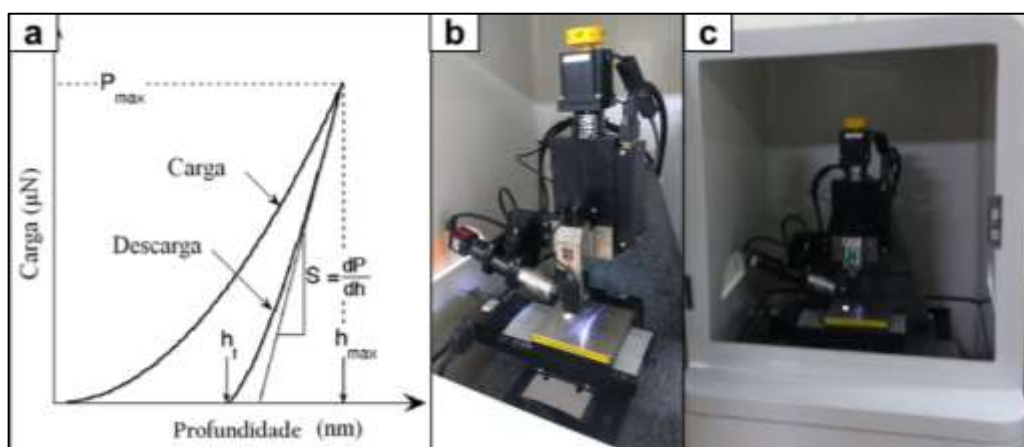


Figura 4.5.3.1. a) Curva carga-descarga para o ensaio de nanoindentação. (Modificada de [159], b),c) Hystron Ti Premier localizado no laboratório de Van der Graaff, PUC-Rio.

#### 4.5.4. Ensaio de riscamento (“scratch test”) e nanodesgaste.

A adesão é definida como o estado no qual duas superfícies são mantidas juntas devido a forças interfaciais que podem ser forças secundárias, forças de ligação ou ambas. Os fatores que afetam a adesão devem dividir-se em: fatores intrínsecos da medida, como a taxa de aplicação da carga, a velocidade, o tipo de penetrador e o seu desgaste, entre outros elementos dependentes do equipamento; e fatores intrínsecos do material, como as propriedades mecânicas do filme, do substrato (dureza, módulo de elasticidade e resistência à deformação plástica), a força e o coeficiente de atrito e a condição da superfície (rugosidade) [160].

A técnica mais usada para se obter uma medida da adesão é o ensaio de riscamento, o qual consiste em riscar de maneira controlada com um penetrador de geometria Rockwell C ou Vickers, enquanto a amostra ou o penetrador se movimenta numa direção, mantendo em todo momento a ponta do penetrador em contato com a amostra.

Este ensaio pode ser realizado com uma carga constante durante toda a pista de riscamento, ou aumentando-se a carga conforme o penetrador avança até que o sulco de deformação no substrato ocasione tensões as quais resultem em falhas do recobrimento. A menor carga na qual o recobrimento falha de maneira coesiva ou adesiva se chama carga crítica ( $L_c$ ), mas deve-se ter em conta as suas diferenças para se compreender melhor o comportamento do filme a analisar. Uma carga crítica por coesão é a aquela que se manifesta no corpo do recobrimento ou em sua superfície, não chegando a atingir a interface recobrimento/substrato e, enquanto que uma carga crítica por adesão se determina a partir da separação entre o recobrimento e o substrato [161]. Estas cargas podem ser determinadas por emissão acústica, pelo coeficiente de atrito ou pelo perfil de penetração.

Uma vez determinadas as cargas críticas, deve-se completar a análise com a observação do canal de desgaste e fazer uma comparação com os tipos de falha conhecidos para o tipo de superfície recoberta, portanto as microscopias ótica e eletrônica são ferramentas que, unidas à análise da curva de coeficiente



de arraste-carga normal versus distância, permitem descrever completamente o comportamento da adesão de recobrimentos.

A Figura 4.5.4.1 a) mostra um esquema do ensaio de riscamento. Para cargas pequenas o coeficiente de arraste (não se deve chamar de coeficiente de atrito porque a carga é variável e esse coeficiente por definição é obtido para cargas estáticas [161]) corresponde ao recobrimento e conforme aumenta a carga o arraste começa a aumentar e são geradas falhas no filme.

A Figura 4.5.4.1 b) mostra a curva de arraste do penetrador–carga normal versus distância de riscamento. Considera-se que se apresentam falhas no recobrimento quando acontece uma mudança na inclinação da curva do coeficiente de arraste vs distância. A intersecção subsequente com a linha de carga determina a carga crítica.

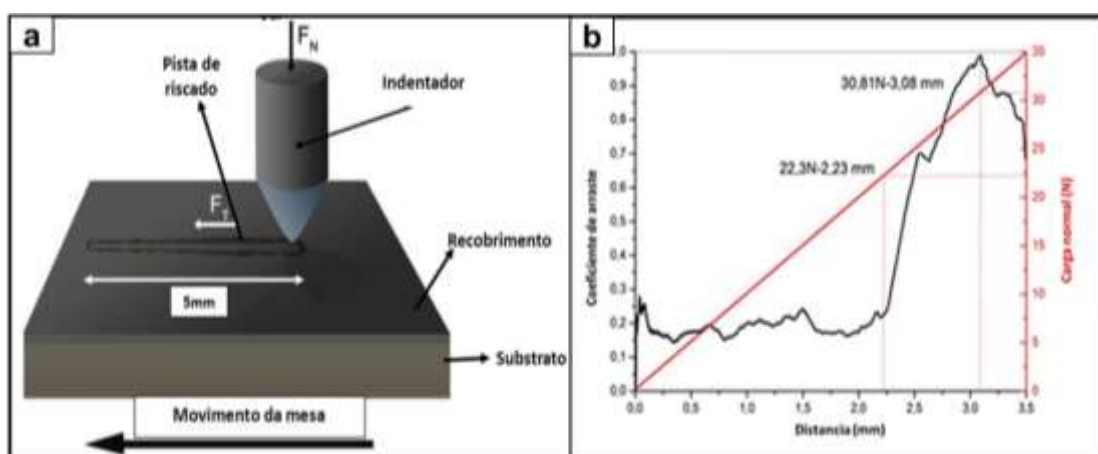


Figura 4.5.4.1 Representação esquemática do ensaio de riscamento.

O ensaio de riscamento foi realizado empregando-se um equipamento da marca CETR-UMT-2 (Figura 4.5.4,2) instalado no Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica (LabMicro) do Departamento de Engenharia Metalurgia e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (PMC/Poli/USP). Foi utilizado um penetrador tipo Rockwell C de 200  $\mu\text{m}$  de raio, carga variável de 0 a 60 N, velocidade de aplicação da carga de 1N/s, distância de 6 mm e velocidade de deslocamento de 4.5 mm/min. O *software* do equipamento gera um gráfico de coeficiente de fricção (COF) vs carga ou

distância, o qual é utilizado junto com a microscopia (óptica ou eletrônica) para se calcular a carga crítica ( $L_c$ ) para a qual o recobrimento falha, determinando o tipo de falha (adesiva ou coesiva).



Figura 4.5.4.2. Tribometro CETR-UMT-2 localizado no LabMicro/ PMC/Poli/USP.

Também foi avaliado o comportamento ao desgaste na superfície dos recobrimentos utilizando um Tribometro Bruker Inc. modelo Ti950 (Figura 4.5.4.3) localizado no Laboratório de Fenômenos de Superfície da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (LFS/Poli/USP), seguindo a metodologia apresentada por Broitman e Flores-Ruiz [27]. Segundo essa metodologia, um indentador esférico de diamante com um diâmetro de ponta de  $10\ \mu\text{m}$  é usado para riscar a superfície em um movimento cíclico. O comprimento total do curso foi de  $10\ \mu\text{m}$  e foram testadas 3 cargas normais ( $1\text{mN}$ ,  $2\text{mN}$  e  $4\text{mN}$ ). Foram realizados 30 ciclos, nos quais foram feitas medições de perfil de  $16\ \mu\text{m}$  de comprimento após o 1º, 10º, 20º e 30º ciclos, conforme ilustrado na Figura 4.5.4.4.



Figura 4.5.4.3. Tribometro Ti 950 localizado no LFS/Poli/USP.

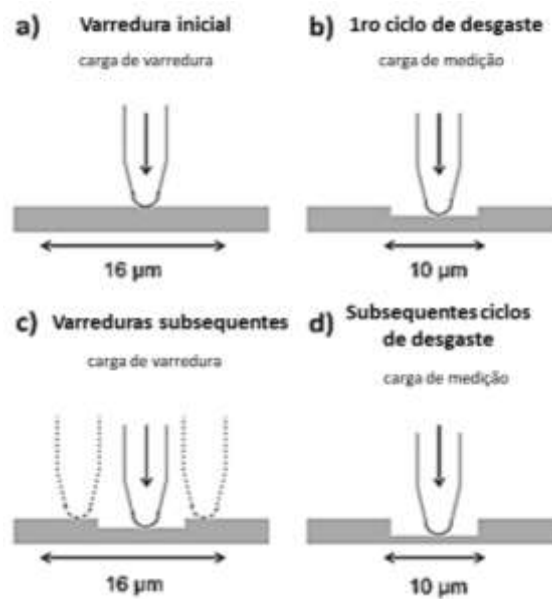


Figura 4.5.4.4. Procedimento de teste de nanodesgaste: a) varredura inicial da superfície; b) primeiro ciclo de desgaste; c) varreduras subsequentes da topografia da superfície (após o 1º, 10º, 20º e 30º ciclos) e d) ciclos de desgaste subsequentes (Adaptado de [162]).

## 4.6. Caracterização química e biológica

### 4.6.1 . Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (*X-ray photoelectron spectroscopy* - XPS) é uma técnica de análise de superfícies que consegue identificar quais elementos estão na superfície, além de seus estados químicos e suas quantidades [116]. A superfície de um sólido é o meio pelo qual o material se relaciona com a vizinhança e, portanto, suas características são muito importantes. O princípio básico desta técnica é a incidência de raios X sobre a amostra em estudo, a fim de ejetar elétrons. Esses elétrons são emitidos como resultado de dois fenômenos físicos: efeito fotoelétrico e emissão de elétrons de Auger. Geralmente usa-se a radiação  $K\alpha$  de Al e  $K\alpha$  de Mg ( $h\nu=1486,6$  e  $1253,6$  eV, respectivamente). Os elétrons de baixa energia emitidos (de 10 a 1500 eV) possuem caminhos livres médios da ordem de apenas algumas camadas atômicas, restringindo-se apenas à superfície da amostra. Faz-se necessário o uso de ultra alto vácuo no interior da câmara de análise para evitar a contaminação superficial da amostra [163].

Como a energia dos elétrons é quantizada, os fotoelétrons aparecem no espectro de XPS com uma distribuição de picos discretos de energia. Este espectro é geralmente apresentado na forma de intensidade (geralmente contagens ou contagens por segundo) versus energia de ligação. A Figura 4.6.1.1 mostra um esquema do funcionamento de um equipamento de XPS. As posições exatas dos picos fotoelétricos indicam os estados químicos dos átomos emissores. Um pico fotoelétrico consiste geralmente de um conjunto com vários componentes contribuindo para sua forma, que são oriundos dos deslocamentos químicos, e identificam o estado de oxidação. Com o auxílio de funções gaussianas e/ou lorentzianas é possível decompor e ajustar os picos experimentais usando rotinas de mínimos quadrados [116].

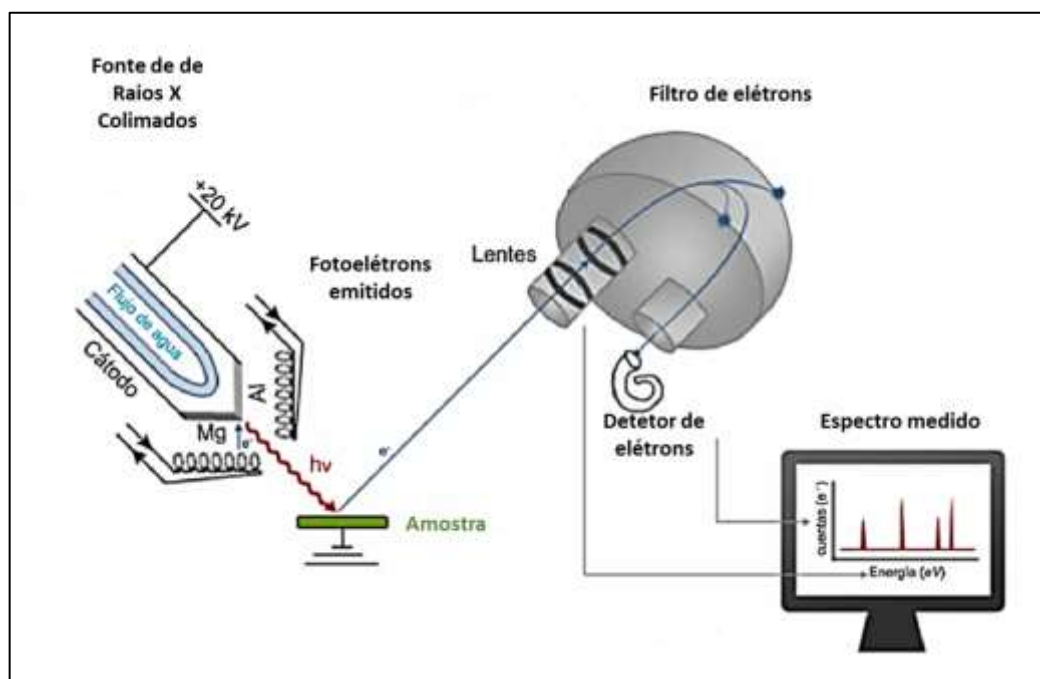


Figura 4.6.1.1. Esquema básico da técnica XPS.

As análises de XPS foram realizadas sob ultra alto vácuo ( $10^{-7}$  Pa) empregando-se um espectrômetro Esca + (Omicron-Scienta) com uma fonte monocromática de raios X de  $K\alpha$  de Al ( $h\nu = 1486,6$  eV), instalado no Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (IFSC/USP) (Figura 4.6.1.2).

O espectrômetro foi calibrado com as energias de ligação de referência (BEs) das amostras de Cu (Cu  $2p_{3/2}$  a 932,6 eV), Ag (Ag  $3d_{5/2}$  a 368,2 eV) e Au (Au  $4f_{7/2}$  a 84,0 eV). A área analisada tinha um diâmetro de cerca de 500  $\mu\text{m}$ . Os espectros foram adquiridos a um ângulo de  $27,4^\circ$ .

Além do espectro exploratório, foram obtidos também os espectros de alta resolução de: C 1s, O 1s, Ti 2p, Zr 3d, Mg 2s e Nb 3d. Os efeitos de carregamento eletrostático na superfície foram corrigidos utilizando-se o pico de C 1s do carbono adventício do ambiente rico em hidrocarbonetos como padrão a uma energia de ligação de 284.8 eV. As análises dos dados foram realizadas empregando-se o programa CasaXPS ©.

A erosão iônica realizada nas amostras foi feita com íons de argônio sobre uma área de  $2 \times 2 \text{ mm}^2$  (pressão parcial de  $8 \times 10^{-5}$  Pa).



Figura 4.6.1.2. Espectrômetro K-Alpha (Omicron-Scienta) instalado no IFSC/USP.

#### 4.6.2. Testes biológicos

Os testes biológicos são usados para determinar o comportamento do material e sua interação com organismos vivos. Dentro dos métodos mais utilizados se encontram os testes *in-vitro* que são realizados para avaliar os materiais e identificar aqueles que apresentam comportamento citotóxico. Desta maneira, é possível selecionar apenas os materiais mais adequados para a aplicação *in-vivo*, minimizando assim o número de testes posteriores. Estes testes apresentam vantagens em relação aos *in-vivo* tais como poder limitar o número de variáveis experimentais, obter dados significativos mais facilmente além do período de teste ser mais curto.

Os testes *In-vitro* para a valoração do crescimento celular foram realizados no Laboratório de Tecnologia de Cultura Celular (LATECC), localizado no Departamento de Engenharia Química (DEQ) da UFSCar utilizando o método de ANOVA simples com triplicata.

#### 4.6.2.1. Células

Nos experimentos de cultivo com as placas dos materiais testados, foram usadas células estromais mesenquimais (CEMs) humanas primárias derivadas de cordão umbilical (CEMs-CU), obtidos pelo LATECC/DEQ/UFSCar, a partir de um banco reservado no Hemocentro de Ribeirão Preto (HCRP nº 14906/2010), estabelecido no Laboratório de Terapia Celular, com o número de processo 920/2009, e aprovado pelo comitê de ética.

#### 4.6.2.2. Meios de cultura e congelamento

O meio de cultura básico  $\alpha$ -MEM (*Minimum Essential Medium*) (Cultilab, Brasil) foi utilizado para a expansão das CEMs, suplementado com 10 % v/v de soro fetal bovino (SFB) (HyClone, GE Healthcare Life Sciences, USA), antibiótico penicilina (10000 U/mL)/estreptomicina (10000  $\mu$ g/mL) (Gibco, Life Technologies, USA), glicose (SIGMA-ALDRICH, EUA), glutamina (SIGMA-ALDRICH, EUA), arginina (SIGMA-ALDRICH, EUA), hepes (SIGMA-ALDRICH, EUA) e bicarbonato de sódio (SIGMA-ALDRICH, EUA).

Na Tabela 4.6.2.2.1 estão especificadas as quantidades presentes de cada componente. Após a mistura dos componentes, o meio foi esterilizado por filtração em membranas estéreis de celulose mista de 0,22  $\mu$ m (Millipore, Massachusetts, EUA).

O meio de congelamento utilizado na criopreservação das CEMs, foi preparado com a composição de 90% de Soro Fetal Bovino (SFB) e 10% de Metil sulfóxido (DMSO 99,85 % extra puro, Across Organics, New Jersey, EUA), também esterilizado através do processo de filtração com membranas de 0,22  $\mu$ m (Millipore, Massachusetts, EUA).

Tabela 4.6.2.2.1. Composição do meio de cultivo usado durante os procedimentos de expansão das CEMs.

COMPOSIÇÃO	QUANTIDADE
Meio em pó $\alpha$ -MEM	10 g
Soro Fetal Bovino	0,10-0,150 L
Arginina	0,43 g
Glicose	1.000 g
Glutamina	0,36 g
Bicarbonato	2,2 g
Hepes (1M)	2,6 g
Penicilina e Streptomicina	0,01 L
Água purificada tipo 1 (no Milli-Q)	0,85-0,9 L

#### 4.6.2.3. Procedimento padrão seguido nos experimentos de cultivos das CEMs nas placas

##### 4.6.2.3.1. Ativação das células e preparação do inóculo

As CEMs mantidas em tubos criogênicos submersos em nitrogênio líquido a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  foram retiradas e descongeladas em um banho termostático a  $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Após o descongelamento completo, as CEMs foram transferidas para um tubo *Falcon* contendo 9 mL de meio de cultivo  $\alpha$ -MEM (suplementado de acordo com a Tabela 1), para posterior centrifugação (Excelsa Baby I, modelo 206, FANEM, Brasil) a 400 g por 5 minutos.

Em seguida, após a retirada do sobrenadante, as CEMs foram ressuspensas em 2 mL de meio e inoculadas nos frascos T de  $75\text{ cm}^2$ , com superfícies tratadas para adesão (Kasvi, Brasil), contendo uma quantidade de meio de cultura tal que o volume final completou 15 mL. Após a inoculação das células, os frascos T foram levados a uma incubadora (Thermo Forma Series II Water Jacket  $\text{CO}_2$  Incubator, Massachusetts, EUA), para manter condições estáveis de  $37\text{ }^{\circ}\text{C}$  e 5% de  $\text{CO}_2$ . O meio de cultivo foi trocado a cada três dias para evitar a depleção de nutrientes e acúmulo de metabólitos tóxicos.



Após atingir uma confluência celular de 80-90 % nos frascos T, as CEMs foram lavadas com 10 mL de PBS (Tabela 4.6.2.3.1.1) para a retirada de resíduos de células mortas e matriz extracelular. Em seguida, um volume de 4 mL da enzima de dissociação TrypLE®Select (1X) (GIBCO, Massachusetts, EUA), foi adicionado e mantida por 5 minutos a 37 °C, para facilitar a quebra das uniões entre as células e destas com a superfície dos frascos. A ação enzimática foi atenuada pela adição de 6 mL de meio de cultivo. Esta solução foi transferida para um *Falcon* para posterior centrifugação a 400 g por 5 minutos.

O sobrenadante foi descartado e as células foram ressuspensas em 3 mL de meio de cultura. Desta suspensão foi retirada uma alíquota de 0,5 mL para a determinação da densidade, realizada pelo método de coloração com solução aquosa de azul de tripan 0,4% v/v (GIBCO, Massachusetts, EUA).

Tabela 4.6.2.3.1.1. Composição da solução de PBS usado durante os experimentos.

Componente	Quantidade
<b>NaCl</b>	8 g
<b>KCl</b>	0,2 g
<b>NaHPO<sub>4</sub></b>	1,15 g
<b>K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub></b>	0,2 g
<b>Água purificada tipo 1 (no Mili-Q)</b>	1 L

A contagem foi realizada com uma câmara de Neubauer (hemacitômetro, LO-Laboroptik, Lancing, Inglaterra) e um microscópio BX51 (Olympus, Japão). O corante azul de tripan 0,4% v/v permitiu a contagem diferencial de células vivas e mortas, sendo estas últimas permeáveis ao corante adquirindo uma cor azulada. A média e o desvio padrão das medidas de densidade celular foi determinada considerando entre 4 e 8 eventos de contagem, sendo cada evento representado pela contagem de oito quadrantes, utilizando o software Microsoft Excel 2010. Todos os procedimentos envolvendo manipulação das células asséptica foram realizados na câmara de biossegurança Sterilgard III advance, classe II modelo SG403/SG603 (Baker Company, Maine, EUA).

#### 4.6.2.3.2. Inoculação nas amostras

Após a quantificação da densidade celular, foram utilizadas placas de 24 poços TPP (Sigma-Aldrich, Missouri, EUA) (Figura 4.6.3.2.1), nas quais foram colocadas as amostras e sobre elas uma gota com  $1,9 \times 10^3$  células por poço; foram inoculadas e deixadas na incubadora a  $37^\circ\text{C}$  e 5% de  $\text{CO}_2$  junto com os controles positivos (somente a células no meio) e um controle negativo (amostra de PVC). Nas amostras sem recobrimento, após 20 horas, 1 mL de meio de cultivo foi adicionado nos poços. Nas amostras com recobrimento, o meio das gotas era substituído a cada 24 h, e a solução entrando em contato só na fase recoberta.

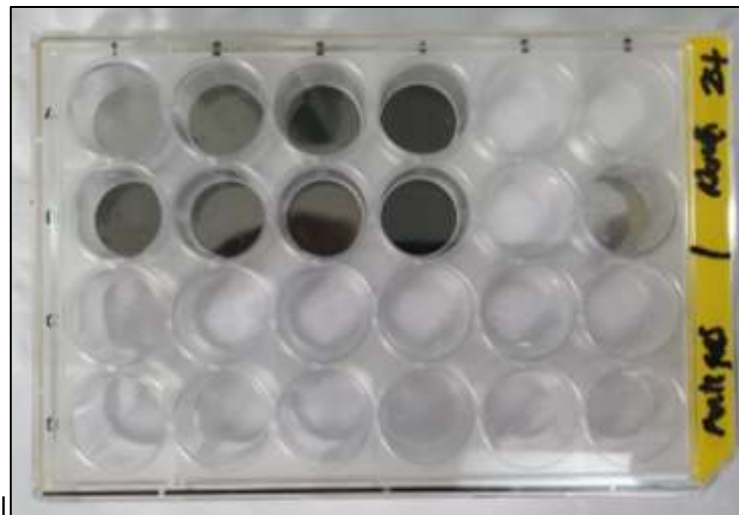


Figura 4.6.2.3.2.1. Placa de poços TTP.

#### 4.6.2.4. Avaliação do crescimento celular sobre as amostras

A avaliação do crescimento celular foi realizada usando o método colorimétrico do MTT com o kit toxicológico *in vitro* (Sigma-Aldrich, Missouri, EUA), fundamentado na reação da enzima mitocondrial desidrogenase, que reduz o Brometo 3-[4,5-dimetiltiazol-2-il]-2,5-difeniltetrazólio (MTT) (amarelo) ao formazan (azul escuro), ocorrendo em células metabolicamente ativas. Para a reação, foi retirado o meio de cultivo dos poços e, em seguida, foi adicionado 20  $\mu\text{L}$  da solução MTT.

Posteriormente, os poços foram levados à incubadora de CO<sub>2</sub> para ser mantidos por 4 horas a 37 °C. Após esse período, 200 µL de uma solução ácida de isopropanol foi adicionada para a solubilização do cristal de formazan.

Em seguida, a solução foi homogeneizada e uma alíquota de cada uma foi analisada, em duplicata, no espectrofotômetro (Multiskan FC, Thermo Scientific). Os dados de absorbância foram obtidos no comprimento de onda de 590 nm.

#### **4.6.2.5. Fixação de células para análises por MEV**

A verificação das células aderidas aos microcarregadores e formação de agregados durante o cultivo também foi evidenciada através de MEV. O tratamento das amostras foi iniciado com a lavagem dos microcarregadores/agregados com PBS a 37°C, colocados previamente em uma placa de 24 poços. Em seguida, as células foram fixadas com uma solução contendo 2% (v/v) de glutaraldeído 50 % (Anidrol, Brasil), 0,1 M de cacodilato de Na<sup>+</sup> (Sigma-Aldrich, Missouri, EUA) e 0,1 M de sacarose (Labsynth, Brasil), a 4°C por 12 horas. Posteriormente, as amostras foram lavadas exaustivamente (aproximadamente 6 vezes) com uma solução de 0,1 M de cacodilato de Na<sup>+</sup> (Sigma-Aldrich, Missouri, EUA). Em seguida, 2 mL de uma solução de 1% de tetraóxido de Ósmio (Thermo Fisher Scientific, New Jersey, EUA) e 0,1 M de cacodilato de sódio, foi adicionada a cada poço e deixada por 1 hora. Após esse período, esta solução foi substituída por uma solução contendo 1% (v/v) de ácido tânico (Neon comercial, Brasil) e 0,1 M de cacodilato de sódio, que foi deixada por 1 hora. Em seguida, as amostras foram desidratadas com uma série de lavagens de soluções de etanol 30, 50, 70, 80, 90 e 100% (v/v) a temperatura ambiente, ficando em contato com cada solução por 10 minutos, repetindo o último passo, com a solução 100 % de etanol, 3 vezes. Em seguida o álcool foi retirado dos poços e foi adicionado 2 mL de hexametildisilazano (Thermo Fisher Scientific, New Jersey, US) por 3 minutos. Após o tempo, o excesso foi retirado e as amostras foram secas totalmente, para finalmente serem revestidas com ouro e examinadas por MEV, conforme especificado anteriormente.



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

No presente capítulo são apresentados os resultados experimentais da presente tese. Primeiramente, fazendo um estudo preliminar das ligas em sua forma densa ou *bulk* e observando o efeito na variação dos elementos de liga e da taxa de resfriamento nas propriedades microestruturais, na dureza e no módulo de elasticidade. Posteriormente, tendo esses resultados como referência, foi analisado o efeito do teor destes elementos (Zr, Mg) nas propriedades físico-químicas e no comportamento celular das ligas na forma de recobrimentos para sua possível aplicação como tratamento superficial de peças de aço AISI 316L para aplicações biomédicas. Assim, os resultados serão apresentados em dois conjuntos: (1) comportamento físico e mecânico das ligas fundidas e dos recobrimentos e (2) comportamento biológico das ligas densas e dos recobrimentos.

### 5.1. Ligas fundidas

Como foi descrito na seção 4.3.1, foram feitas ligas de Ti-Nb-Zr com as composições descritas (Ti-Nb<sub>20</sub>Zr<sub>x</sub>, X= 5, 20, 30, 40 % at.). No caso das ligas Ti-Nb-Mg, não foi possível obter um lingote devido à baixa solubilidade, às grandes diferenças de temperatura de fusão dos elementos, entre outros fatores que impedem ter os dois elementos em estado líquido. As tentativas realizadas (Figura 5.1.1) não mostraram porcentagens de Mg nem por EDS nem por fluorescência de raios X (XRF) (Tabela 5.1.1), confirmado que os processos fora de equilíbrio são os mais adequados para este tipo de liga.

Tabela 5.1.1. Quantificação por fluorescência de raios X do lingote Ti-Nb-Mg.

Resultado quantitativo	
Elemento	% em peso
Ti	65,7
Nb	34,1
Mg	0,0073



Figura 5.1.1. Lingote de Ti-Nb-Mg.

Para as ligas de Ti-Nb-Zr, utilizaram-se as previsões teóricas, apresentadas na seção 3.3, obtendo-se os valores dos parâmetros  $\bar{B}_o$  e  $\bar{M}_d$ , os quais são mostrados na Tabela 5.1.2.

Tabela 5.1.2. Lista dos valores de  $\bar{B}_o$  e  $\bar{M}_d$  para as ligas Ti-Nb-Zr.

Liga	$\bar{B}_o$	$\bar{M}_d$
<b>Ti<sub>75</sub>Nb<sub>20</sub>Zr<sub>5</sub></b>	2,8666	2,46675
<b>Ti<sub>60</sub>Nb<sub>20</sub>Zr<sub>20</sub></b>	2,911	2,5398
<b>Ti<sub>50</sub>Nb<sub>20</sub>Zr<sub>30</sub></b>	2,9406	2,5885
<b>Ti<sub>40</sub>Nb<sub>20</sub>Zr<sub>40</sub></b>	2,9702	2,6372

Com base na tabela 5.1.2, foi possível posicionar as ligas estudadas no diagrama de estabilidade  $\bar{B}_o$ - $\bar{M}_d$ , mostrado na Figura 5.1.2, e, assim, ter uma estimativa do comportamento mecânico. Porém, é importante destacar que os processos de fabricação das amostras ocorreram num curto período de tempo (solidificação) e que o molde de cobre possibilita taxas de resfriamento que poderiam ser consideradas elevadas, dependendo da sensibilidade térmica da liga. Isto permitiria obter microestruturas constituídas por fases metaestáveis. Vale também salientar que em tal processo o resfriamento ocorre sem a presença e interferência de oxigênio ou outros elementos intersticiais, portanto, as fases formadas, assim como as propriedades obtidas, serão influenciadas principalmente pelo teor dos elementos de liga e das taxas de resfriamento.

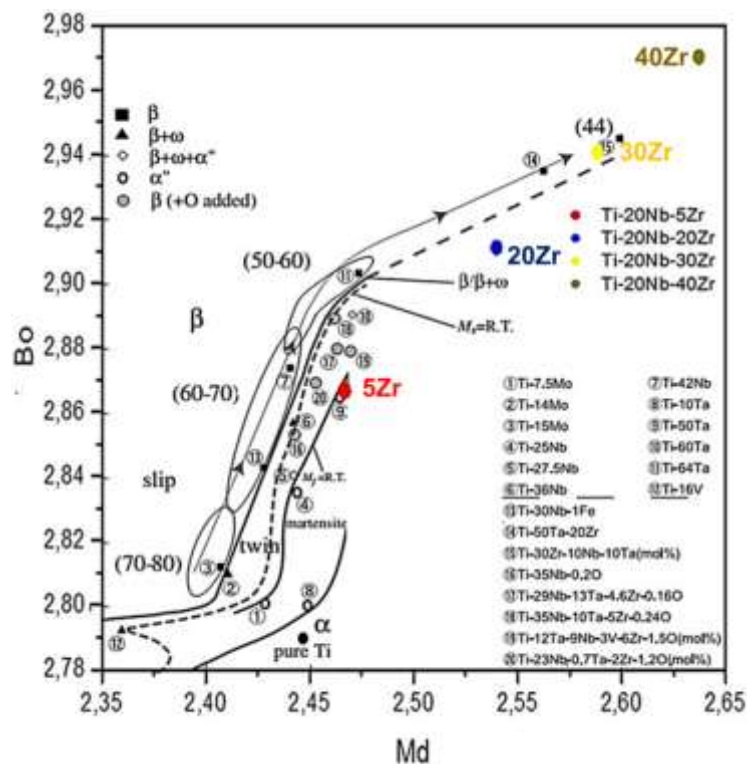


Figura 5.1.2. Diagrama de estabilidade  $\bar{B}_o$ - $\bar{M}_d$  mostrando a localização das ligas Ti-Nb-Zr (adaptada de [59]).

### 5.1.1. Caracterização dos lingotes

Estudar profundamente a morfologia e a estrutura cristalina dos materiais é de vital importância devido ao fato que as propriedades físicas dependem de tais características, portanto o conhecimento destas permitirá prever e correlacionar seu comportamento numa aplicação. Com esse fim, foram utilizadas as técnicas de DRX, MEV e EBSD no caso das cunhas de solidificação rápida.

A Figura 5.1.1.1 mostra os difratogramas das ligas Ti-Nb-Zr para os diferentes teores de Zr. É possível observar a presença da fase Ti- $\beta$ , caracterizada pelos picos relacionados aos planos cristalográficos (110), (200), (211) e (220), que coincidem com a carta ICSD.

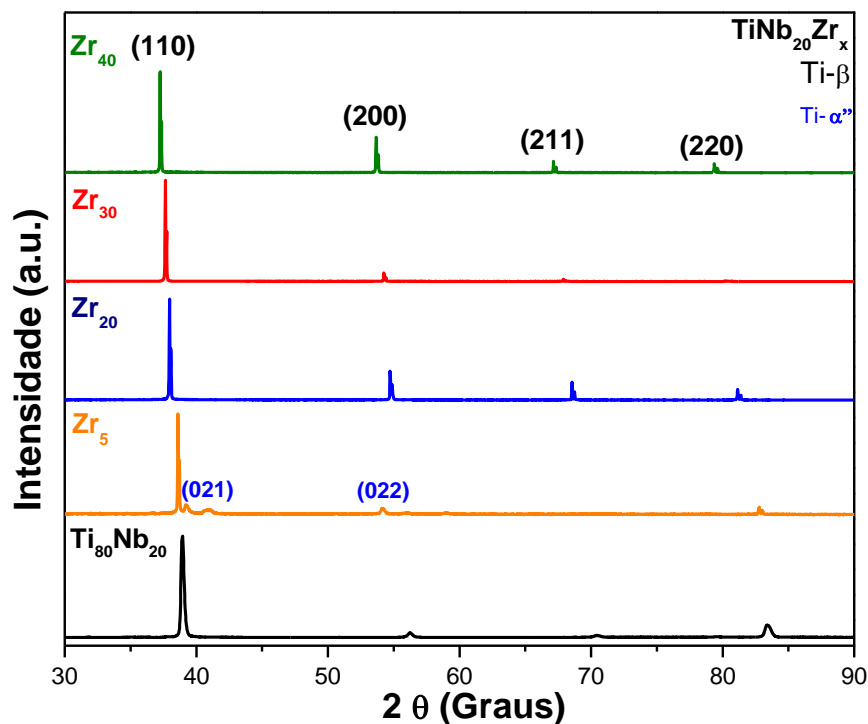


Figura 5.1.1.1. Difratogramas das ligas Ti-Nb-Zr com as diferentes adições de zircônio.

Também foi detectada a presença da fase martensítica Ti-α' para a liga Ti<sub>75</sub>Nb<sub>20</sub>Zr<sub>5</sub>, com os picos relacionados aos planos (021) e (022), a qual é suprimida com o aumento de Zr. No caso da amostra de Ti<sub>80</sub>Nb<sub>20</sub>, observamos um aumento da largura do pico principal (110), assim como do pico (200), até posições de picos da fase Ti-α', o que poderia indicar a presença da fase martensítica. Isto foi corroborado por análises de microscopia eletrônica. Também foi possível observar um deslocamento nos picos das fases presentes com o aumento do teor de Zr, o qual é devido a uma variação do parâmetro de rede [164]. A Figura 5.1.1.2 evidencia este fenômeno.



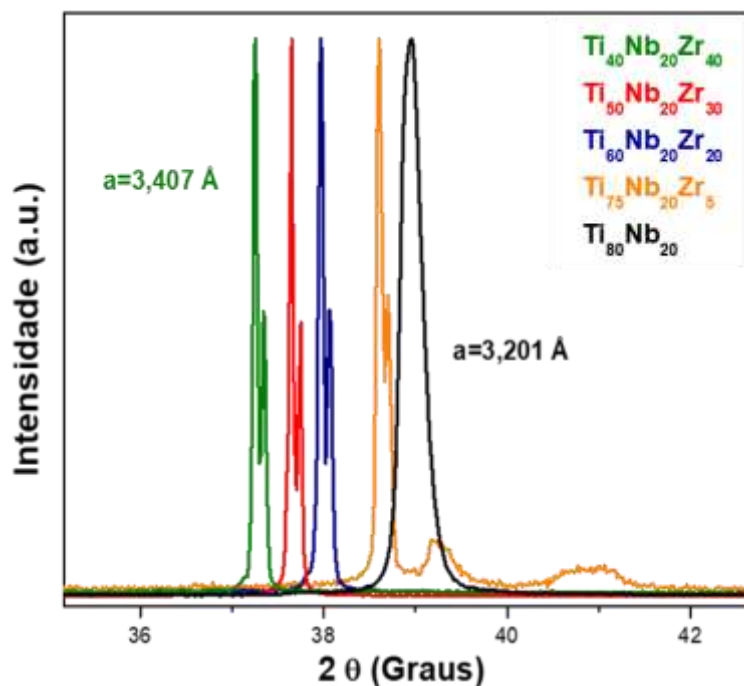


Figura 5.1.1.2. Difratomogramas das ligas Ti-Nb-Zr evidenciando o deslocamento dos picos em função do teor de Zr.

A microestrutura apresenta um comportamento similar ao resultado obtido por DRX, como pode ser observado na Figura 5.1.1.3. A liga  $Ti_{80}Nb_{20}$  apresenta uma estrutura dendrítica da fase  $\beta$  (centro do lingote), que com o aumento da taxa de resfriamento (grãos orientados na direção de extração de calor) leva a superar o limite da transformação martensítica, ocasionando a formação desta fase dentro da matriz de  $\beta$  (Figura 5.1.1.3 a). Estes resultados são consistentes com os reportados na literatura apontando que o aumento na taxa de resfriamento favorece o crescimento da fases martensíticas em ligas de Ti-Nb [165]. Também é possível observar os picos correspondentes a radiação  $K_{\beta}$  em todos os difratogramas das ligas estudadas, os quais poderiam ser devidos a problemas no monocromador do equipamento.

Com a adição de Zr observamos que tanto as fases formadas como a sensibilidade térmica das ligas são afetadas. Para a amostra com 5% de Zr, observamos uma diminuição dos grãos orientados na direção de extração de calor e o surgimento de grãos equiaxiais da fase  $\alpha''$  ao redor dos grãos da fase  $\beta$ .

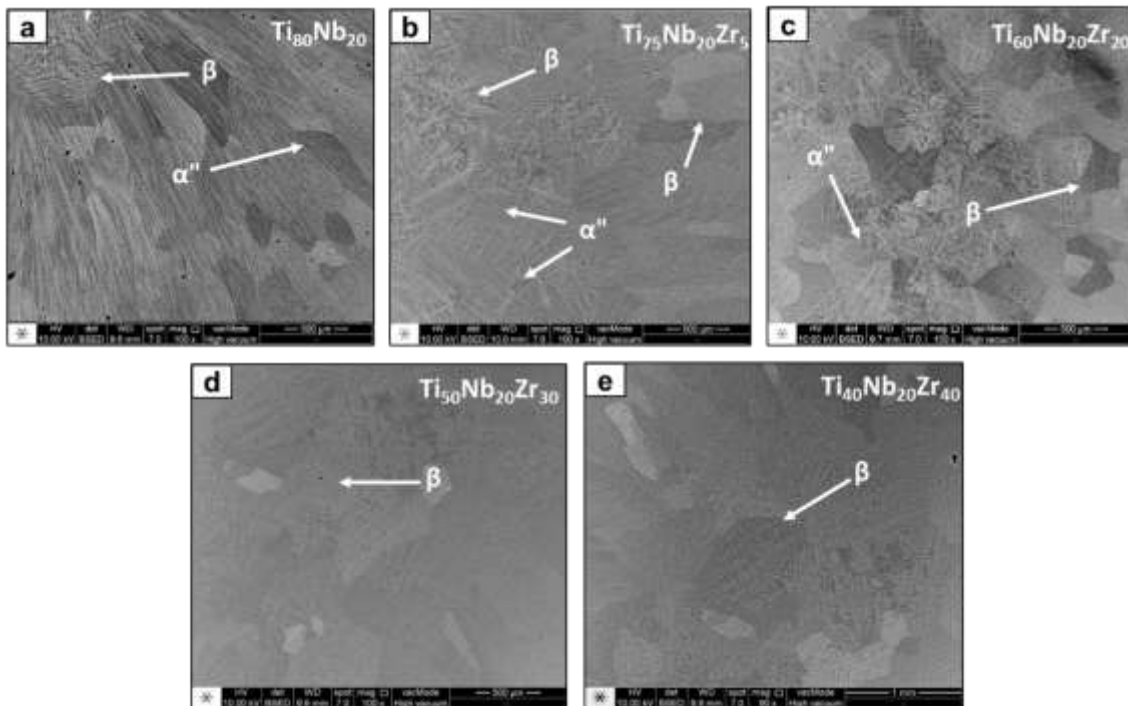


Figura 5.1.1.3. Imagens de MEV das diferentes ligas fundidas de Ti-Nb-Zr.

Para as amostras com 20, 30, e 40 % de Zr, observamos a supressão da fase martensítica com o aumento do teor de Zr, em conjunto com a diminuição dos grãos orientados na direção de extração de calor e o aumento do tamanho dos grãos da fase  $\beta$  (Figura 5.1.1.3 c, d, e). Para nenhuma das amostras analisadas foi observada a presença da fase  $\omega$ .

Da mesma forma, os resultados da liga  $Ti_{80}Nb_{20}$  são condizentes com os reportados na literatura em termos do efeito na supressão das fases martensíticas, assim como da fase  $\omega$ , com o aumento do teor de zircônio [81,82,166–168].

Com a finalidade de se obter uma maior compreensão da evolução da microestrutura com a composição sob altas taxa de resfriamento, amostras em formato de cunha foram fundidas nas composições  $Ti_{80}Nb_{20}$ ,  $Ti_{75}Nb_{20}Zr_5$ ,  $Ti_{60}Nb_{20}Zr_{20}$ ,  $Ti_{40}Nb_{20}Zr_{40}$ , conforme descrito na secção 3.3.1. Após as análises das cunhas, estas foram seccionadas e divididas em 3 regiões, conforme mostra a Figura 5.1.1.4.a.

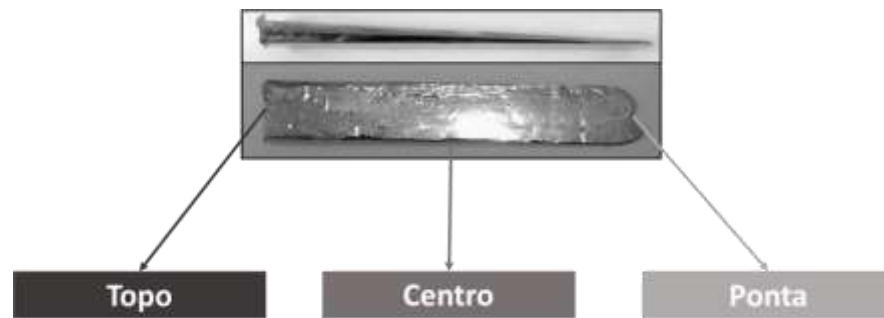


Figura 5.1.1.4. Distribuição das regiões analisadas nas cunhas solidificadas rapidamente.

A alteração da morfologia com o teor de Zr para altas taxas de resfriamento (ponta) é observada na Figura 5.1.1.5. Na amostra  $Ti_{80}Nb_{20}$  (Figura 5.1.1.5 a) é possível observar um crescimento dendrítico da fase  $\beta$  com a região interdendrítica mais pobre em Nb do que os braços dendríticos. Isto pode estar associado ao coeficiente de distribuição de soluto que exibe o sistema Ti-Nb, o qual é maior que a unidade ( $k > 1$ ) (Figura 5.1.1.6).

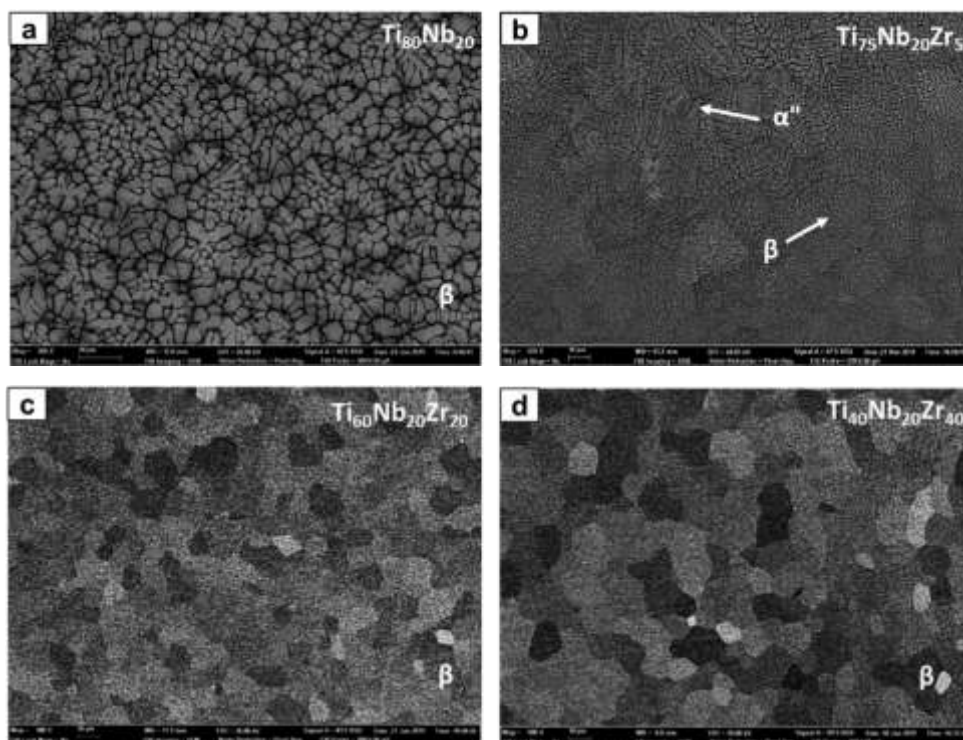


Figura 5.1.1.5. Imagens de MEV das diferentes ligas de Ti-Nb-Zr solidificadas rapidamente (região da ponta).

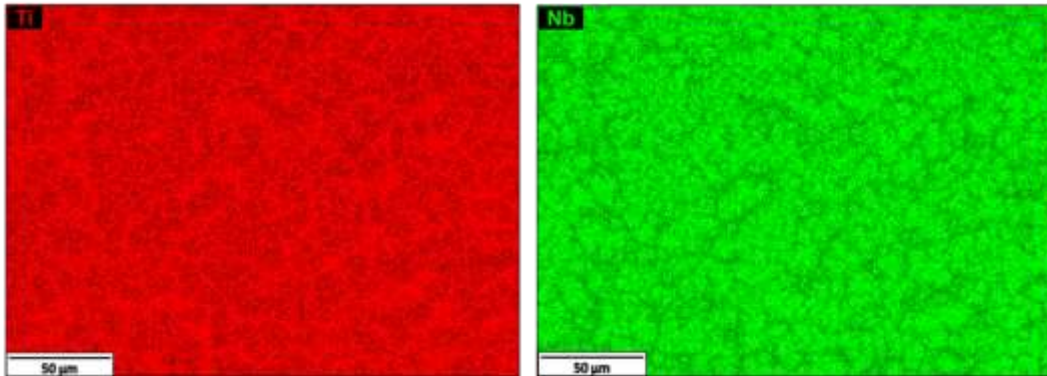


Figura 5.1.1.6. Mapas químicos da liga  $Ti_{80}Nb_{20}$  solidificada rapidamente (região da ponta) evidenciando a segregação de Nb.

Embora outros pesquisadores indiquem que as regiões pobres em nióbio apresentam a formação de  $\alpha''$  [81,169], esta fase não foi detectada através de microscopia eletrônica, o que pode indicar que para alta taxas de resfriamento não é atingida a região de  $M_s$  ou a sua porcentagem é mínima. Com a adição de zircônio, ocorre uma diminuição do espaçamento interdendrítico (Figura 5.1.1.5 b, c, d), assim como desaparecimento da fase martensítica. O Zr é considerado um elemento  $\beta$ -estabilizador secundário, apresentando um coeficiente de distribuição no Ti muito próximo à unidade, resultando numa distribuição homogênea deste elemento, diminuindo a segregação e ocasionando a redução da fase martensítica [61,80–82].

O comportamento cristalográfico para as diferentes amostras pode ser observado nas Figuras 5.1.1.7, 5.1.1.8, 5.1.1.9 e 5.1.1.10.

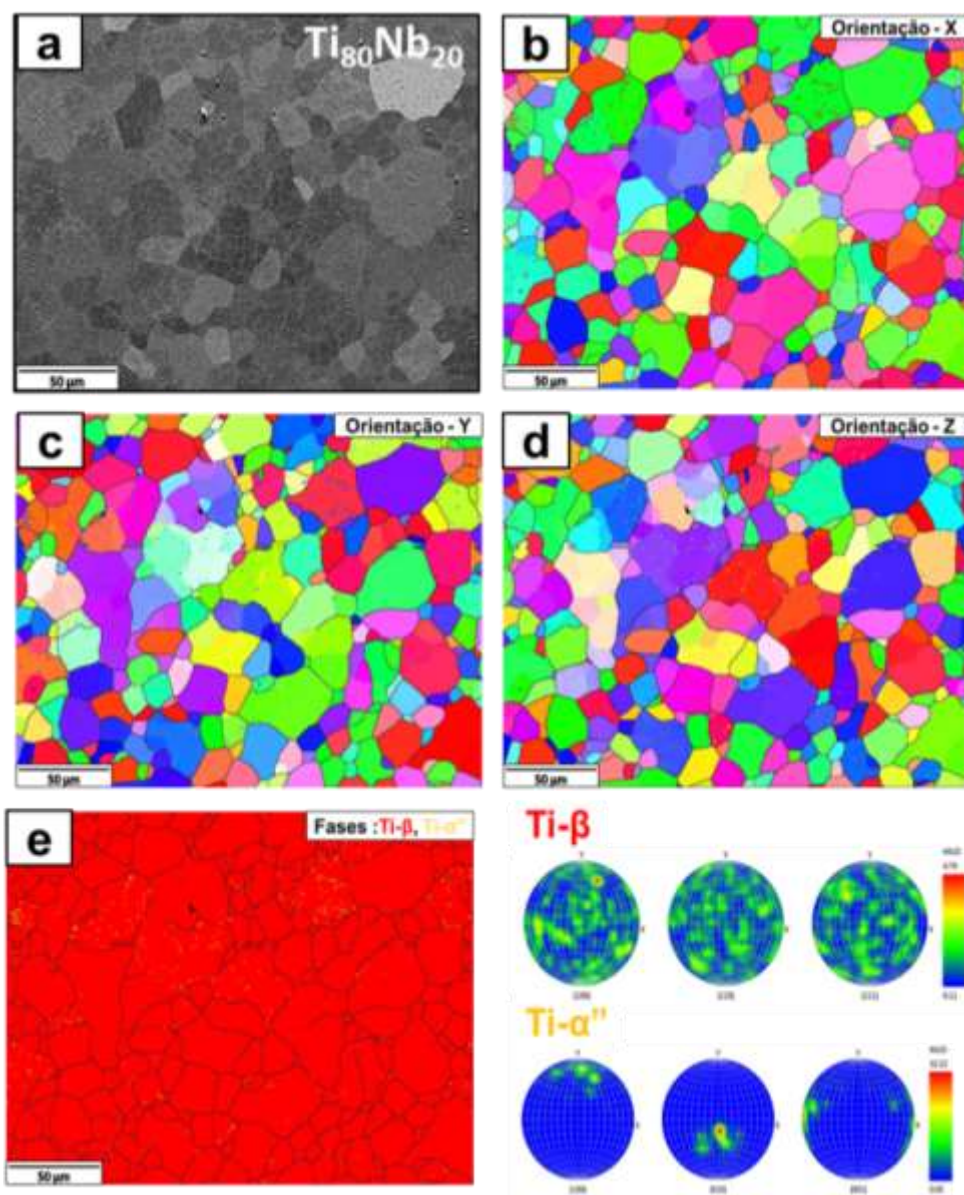


Figura 5.1.1.7. Mapas de orientação cristalográfica obtidos por EBSD da liga  $Ti_{80}Nb_{20}$ , mostrando: a) Microestrutura obtida por MEV, b) Figura inversa de polo (IPF) com coloração para o eixo X, c) IPF com coloração para o eixo Y, d) IPF com coloração para o eixo Z e e) IPF das fases presentes e diagramas de polo mostrando a distribuição da textura dos grãos nos diferentes eixos.



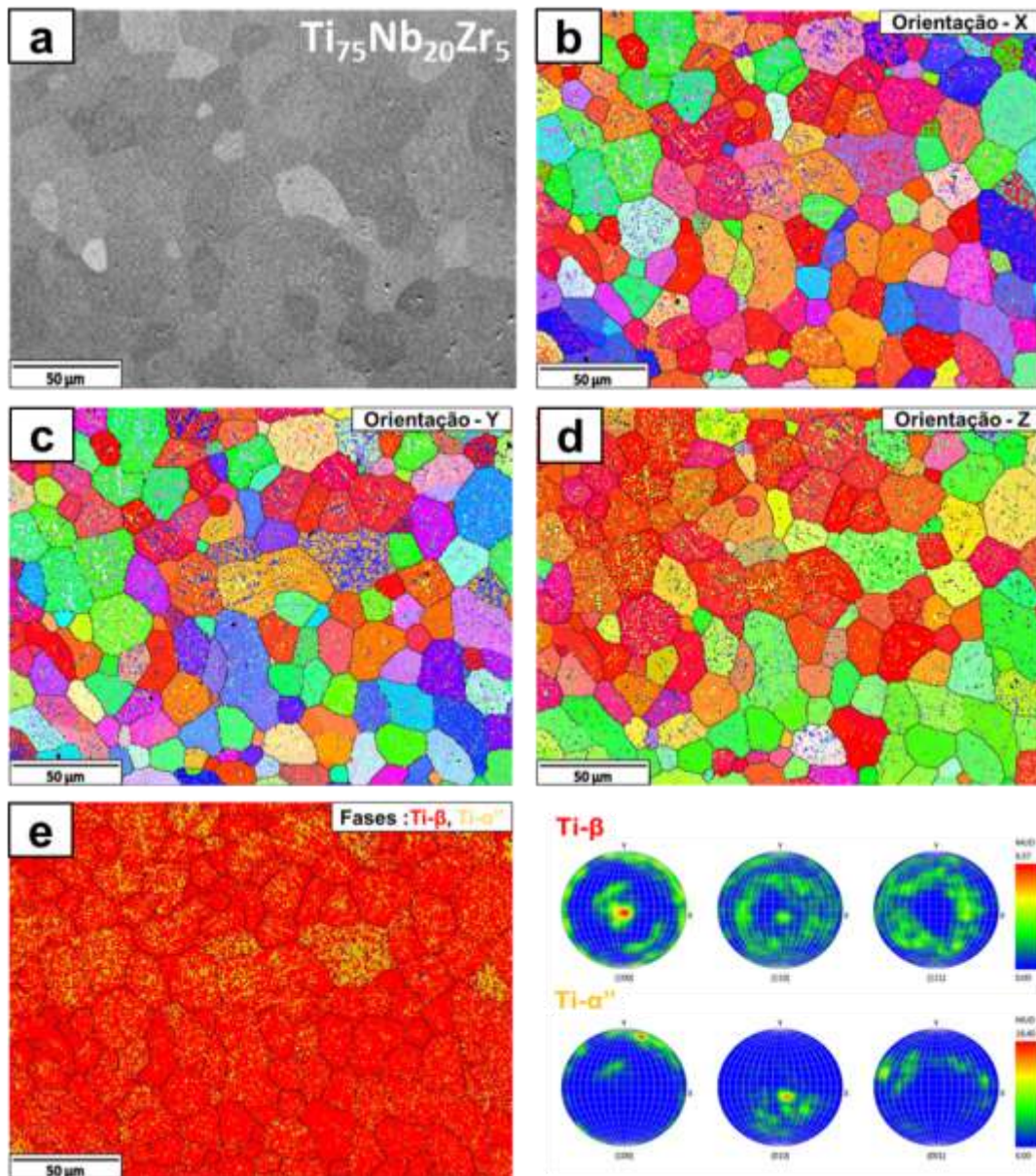


Figura 5.1.1.8. Mapas de orientação cristalográfica obtidos por EBSD da liga  $Ti_{75}Nb_{20}Zr_5$ , mostrando: a) Microestrutura obtida por MEV, b) Figura inversa de polo (IPF) com coloração para o eixo X, c) IPF com coloração para o eixo Y, d) IPF com coloração para o eixo Z e e) IPF das fases presentes e diagramas de polo mostrando a distribuição da textura dos grãos nos diferentes eixos.

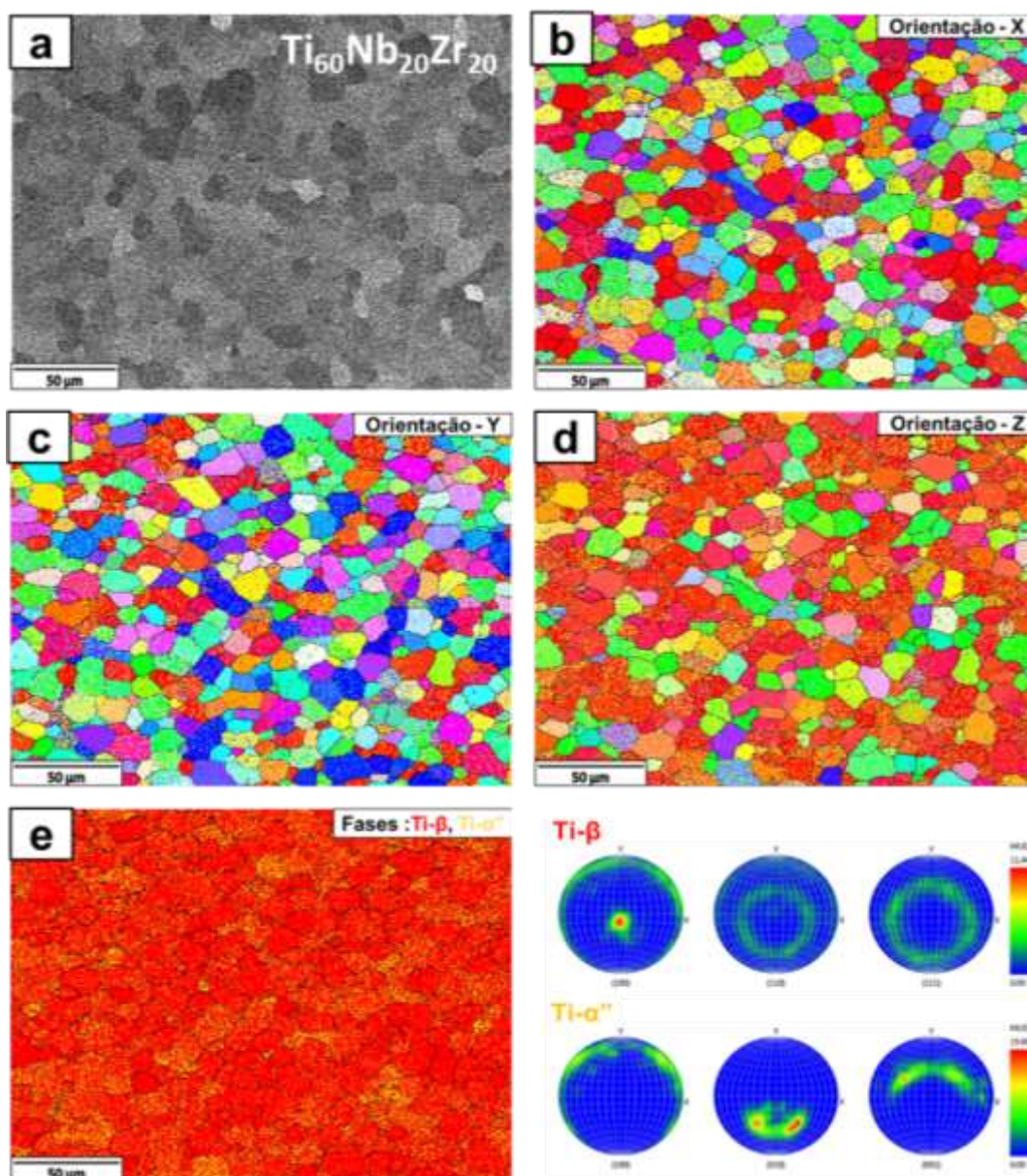


Figura 5.1.1.9. Mapas de orientação cristalográfica obtidos por EBSD da liga  $Ti_{60}Nb_{20}Zr_{20}$ , mostrando: a) Microestrutura obtida por MEV, b) Figura inversa de polo (IPF) com coloração para o eixo X, c) IPF com coloração para o eixo Y, d) IPF com coloração para o eixo Z, e) IPF das fases presentes e diagramas de polo mostrando a distribuição da textura dos grãos nos diferentes eixos.



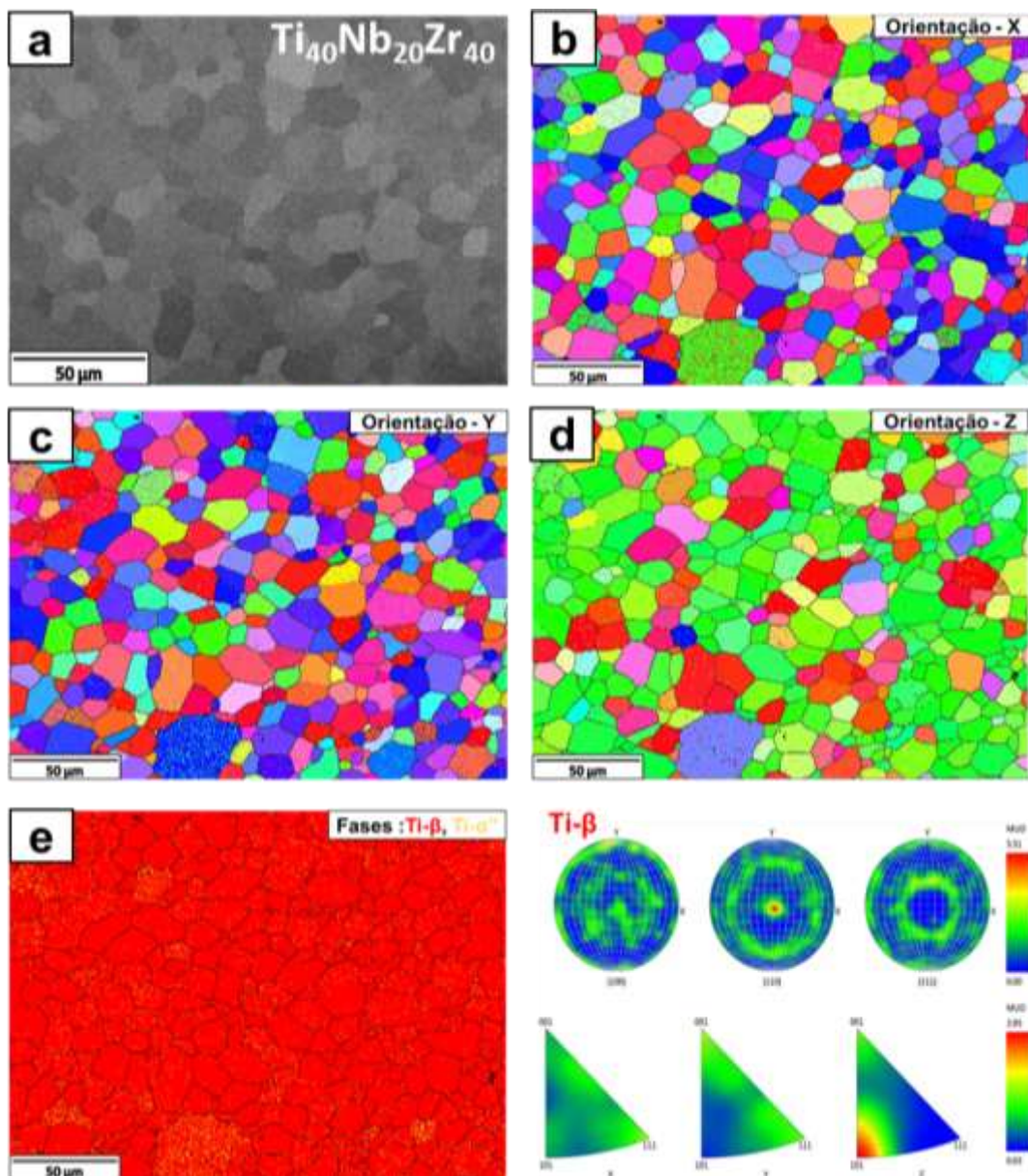


Figura 5.1.1.10. Mapas de orientação cristalográfica obtidos por EBSD da liga  $Ti_{40}Nb_{20}Zr_{40}$ , mostrando: a) Microestrutura obtida por MEV, b) Figura inversa de polo (IPF) com coloração para o eixo X, c) IPF com coloração para o eixo Y, d) IPF com coloração para o eixo Z e e) IPF das fase presentes e diagramas de polo mostrando a distribuição da textura dos grãos nos diferentes eixos.



Conforme mostrado nas figuras anteriores, podemos observar que para a amostra  $Ti_{80}Nb_{20}$  não é gerada textura com uma alta taxa de resfriamento, obtendo-se uma distribuição de grãos equiaxiais de fase  $\beta$ .

Para a amostra com 5% de Zr, temos o surgimento da fase  $\alpha''$  no interior dos grãos da fase  $\beta$ , os quais apresentam textura em  $\{100\}$  e  $\{010\}$  para  $\alpha''$  na direção da extração de calor. A liga com 20% de zircônio apresentou um comportamento similar à amostra com 5% de Zr e uma transição na orientação de  $\alpha''$  entre  $\{010\}$  e  $\{001\}$ . A amostra com 40% de Zr exibe uma textura em  $\{110\}$  da fase  $\beta$ . Assim, podemos ver que a adição de Zr nas ligas gera uma mudança da textura tanto para a fase  $\beta$  como para  $\alpha''$ . Com relação ao tamanho de grão, todas as amostras apresentaram um tamanho médio entre 13 e 16  $\mu m$ .

A Tabela 5.1.1.1 apresenta a quantificação das fases para as diferentes ligas, mostrando que a adição de Zr gera o surgimento da fase  $\alpha''$  para valores entre 5 e 20% de Zr em proporções similares e uma supressão da mesma para valores acima deste.

Tabela 5.1.1.1. Porcentagem de fases de ligas Ti-Nb-Zr solidificadas rapidamente (região da ponta).

Liga	% $\beta$	% $\alpha''$
$Ti_{80}Nb_{20}$	99	1
$Ti_{75}Nb_{20}Zr_5$	81	19
$Ti_{60}Nb_{20}Zr_{20}$	83	17
$Ti_{40}Nb_{20}Zr_{40}$	98	2

As mesmas análises foram realizadas em amostras retiradas no centro da cunha (amostras com taxa de resfriamento menores), e foram observados os resultados mostrados na Figura 5.1.1.11.

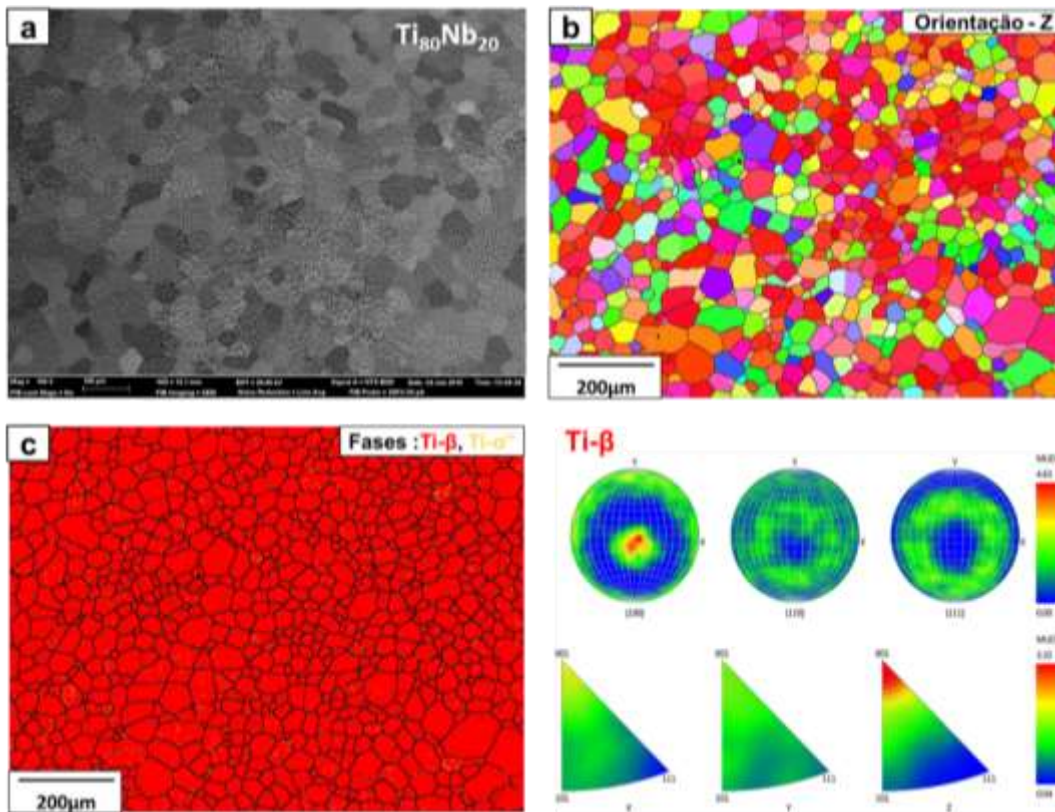


Figura 5.1.1.11. Mapas de orientação cristalográfica obtidos por EBSD da liga  $Ti_{80}Nb_{20}$  (médio), mostrando: a) Microestrutura obtida por MEV, b) figura inversa de polo (IPF) com coloração para o eixo Z e c) IPF das fases presentes e diagramas de polo mostrando a distribuição da textura dos grãos nos diferentes eixos.

A análise cristalográfica da região central da cunha para a liga  $Ti_{80}Nb_{20}$  evidencia a formação de textura em  $\{100\}$  na direção de extração de calor e, da mesma forma que a região da ponta, a presença unicamente da fase  $\beta$ . Para a liga  $Ti_{80}Nb_{20}Zr_5$  (Figura 5.1.1.12) foi observado um aumento na quantidade e tamanho da fase  $\alpha''$ , dificultando a indexação devido ao fato que essa fase se encontra no interior dos grãos da matriz de  $\beta$  (Figura 5.1.1.12 b, c). Também a região apresenta textura em  $\{100\}$  para  $\beta$ , mas com textura entre  $\{100\}$  e  $\{010\}$  para  $\alpha''$ .

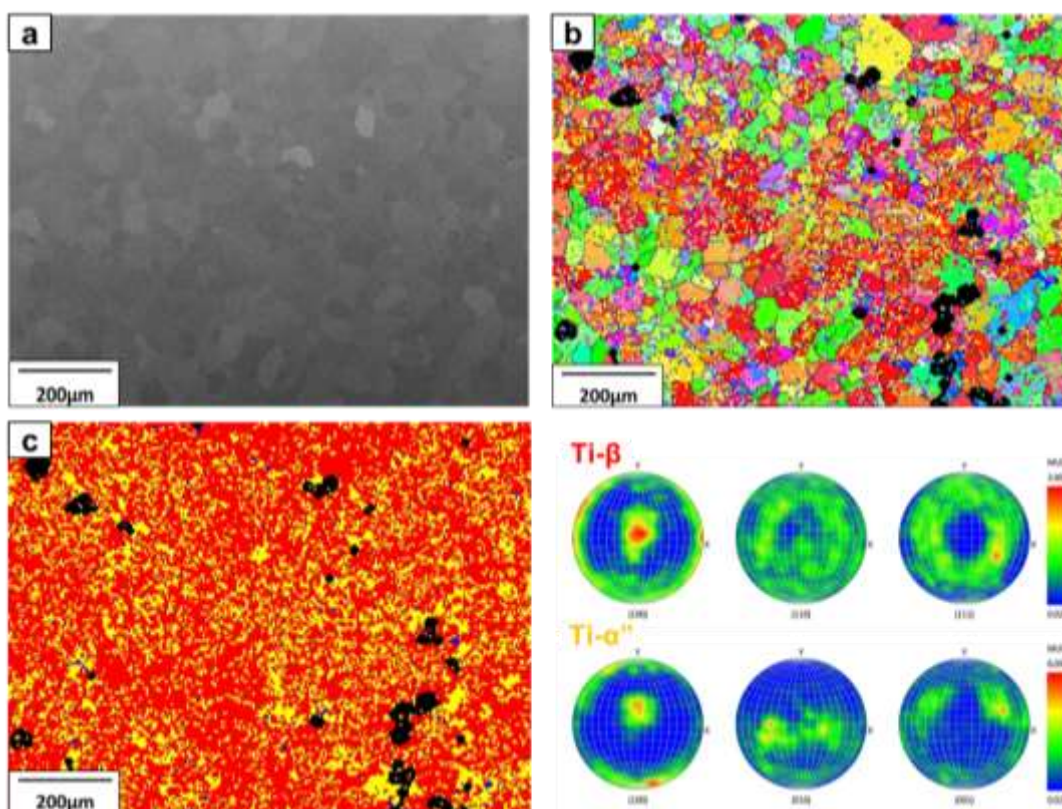
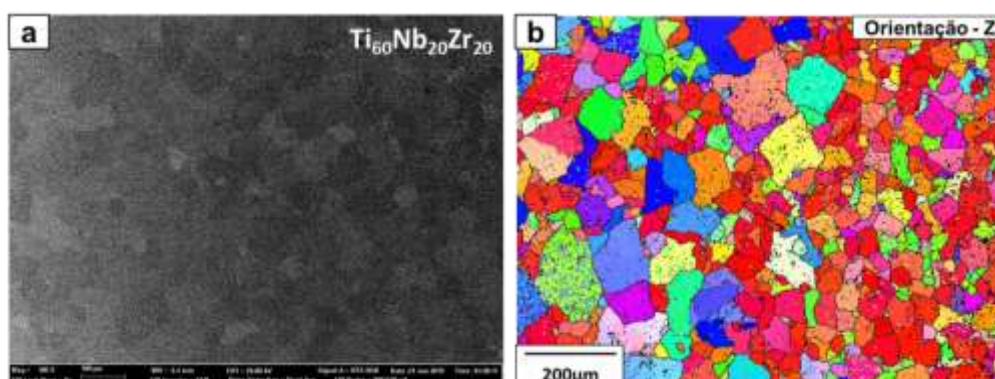


Figura 5.1.1.12. Mapas de orientação cristalográfica obtidos por EBSD da liga Ti<sub>75</sub>Nb<sub>20</sub>Zr<sub>5</sub> (médio), mostrando: a) Microestrutura obtida por MEV, b) figura inversa de polo (IPF) com coloração para o eixo Z e c) IPF das fases presentes e diagramas de polo mostrando a distribuição da textura dos grãos nos diferentes eixos.

A liga Ti<sub>60</sub>Nb<sub>20</sub>Zr<sub>20</sub> apresenta uma região de transição com aumento no tamanho de grão e o início do que poderia ser uma perda da textura com a diminuição da taxa de resfriamento (Figura 5.1.1.13). Porém, as análises mostram ainda uma textura em {100} para β e {010} para α".



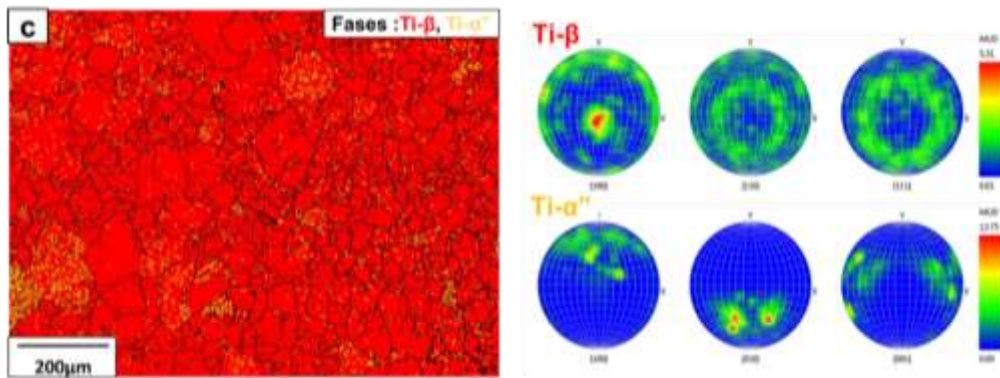


Figura 5.1.1.13. Mapas de orientação cristalográfica obtidos por EBSD da liga  $Ti_{60}Nb_{20}Zr_{20}$  (médio), mostrando: a) Microestrutura obtida através do MEV, b) figura inversa de polo (IPF) com coloração para o eixo Z e c) IPF das fases presentes e diagramas de polo mostrando a distribuição da textura dos grãos nos diferentes eixos.

A liga com 40% Zr (Figura 5.1.1.14) apresenta uma mudança na textura relacionada com a região da ponta passando de uma textura em  $\{110\}$  para  $\{100\}$  da fase  $\beta$  com a diminuição da taxa de resfriamento.

As porcentagens de fase para cada uma das ligas foram quantificadas e são apresentadas na tabela 5.1.1.2.

Tabela 5.1.1.2. Porcentagem de fases de ligas Ti-Nb-Zr solidificadas rapidamente (centro da amostra).

Liga	% $\beta$	% $\alpha''$
$Ti_{80}Nb_{20}$	99	1
$Ti_{75}Nb_{20}Zr_5$	65	35
$Ti_{60}Nb_{20}Zr_{20}$	89	11
$Ti_{40}Nb_{20}Zr_{40}$	97	3



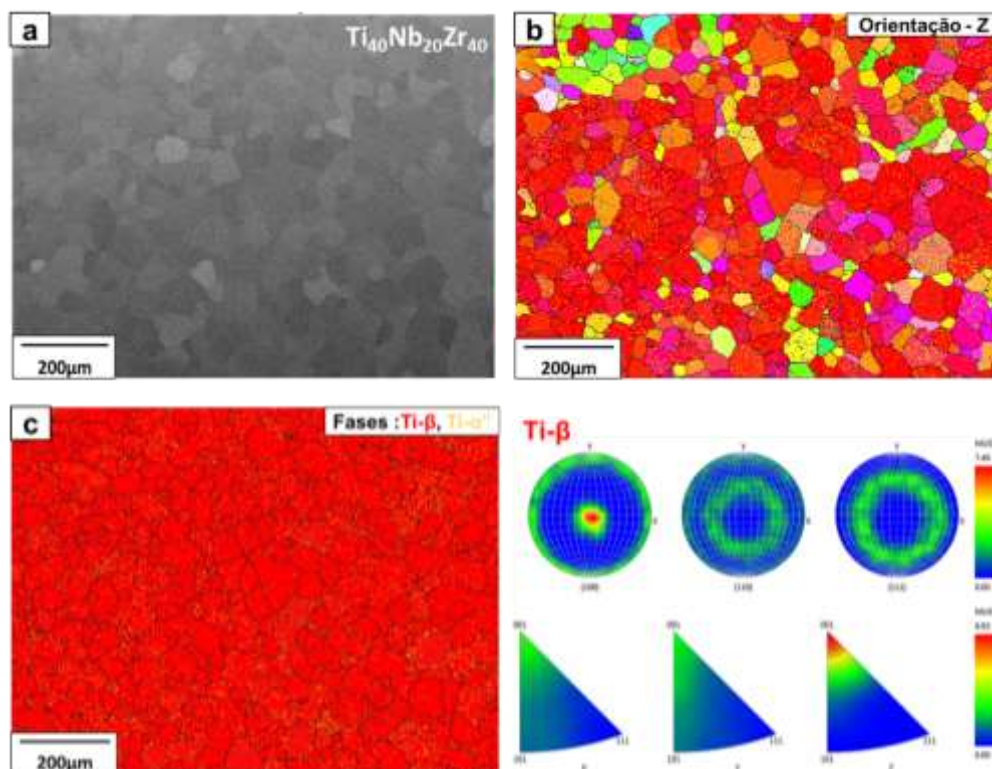


Figura 5.1.1.14. Mapas de orientação cristalográfica obtidos por EBSD da liga  $Ti_{40}Nb_{20}Zr_{40}$  (centro), mostrando: a) Microestrutura obtida através do MEV, b) figura inversa de polo (IPF) com coloração para o eixo Z e c) IPF das fases presentes e diagramas de polo mostrando a distribuição da textura dos grãos nos diferentes eixos.

Os resultados evidenciam que a porcentagem da fase martensítica é favorecida com a diminuição da taxa de resfriamento para a liga de 5% Zr, mas diminui para a liga com 20% Zr. As ligas  $Ti_{80}Nb_{20}$  e  $Ti_{40}Nb_{20}Zr_{40}$  apresentam a fase  $\beta$  com pequenas porcentagens ( $\leq 3\%$ ) da fase  $\alpha''$ . Todas as amostras apresentaram um tamanho de grão médio entre 50 e 70  $\mu m$ .

Baseado nos resultados para as regiões de ponta e centro das amostras, para o caso da liga  $Ti_{80}Nb_{20}$ , é possível evitar a transformação martensítica (Ms), obtendo ligas com a presença única de fase  $\beta$ , embora alguns autores reportem que o aumento da taxa de resfriamento favorece o crescimento da fase  $\alpha''$  [9,165]. Também a diminuição da taxa de resfriamento gera a formação de textura em  $\{100\}$  e o aumento de tamanho de grão.

Assim, mesmo que a adição de 5 a 20% at. de Zr favoreça o crescimento da fase martensítica para altas taxas de resfriamento, com a diminuição da taxa de resfriamento (centro) o efeito é alterado, suprimindo o crescimento da transformação para valores acima de 20 % Zr. Em termos de textura, a adição de Zr favorece a textura da fase  $\beta$  em  $\{100\}$  para todas as ligas estudadas, com exceção da liga de 40%, a qual muda de  $\{110\}$  para  $\{100\}$  com a diminuição da taxa de resfriamento.

### 5.1.2 Dureza e módulo de elasticidade das ligas fundidas

A evolução na dureza e no módulo de elasticidade com o aumento do teor de Zr é mostrado na Tabela 5.1.2.1 e na Figura 5.1.2.1. Em termos gerais, a adição de zircônio diminui tanto o módulo de elasticidade como a dureza, de acordo com a literatura e com os valores projetados [48,59,61,170,171]; porém, diferentes mecanismos são apresentados nestes estudos. Ocorre uma diminuição do módulo de elasticidade devido à transformação da fase martensítica em  $\beta$  (5 e 20% at. Zr ) com um leve aumento devido ao endurecimento por solução sólida provocado pelo Zr. No caso da dureza, ocorre um comportamento similar, mas neste caso a fase martensítica ocasiona uma diminuição da dureza menor do que as amostras com fase  $\beta$ , que poderia ser explicado pelas características de superelasticidade e superplasticidade que apresentam as ligas com esta fase [48,86,164,172,173].

Tabela 5.1.2.1. Valores de dureza e módulo de elasticidade para as ligas TiNbZr fundidas em molde de cobre.

Ligas	Módulo (GPa)	Dureza (Hv)
Ti <sub>80</sub> Nb <sub>20</sub>	61 ± 1	304 ± 8
Ti <sub>75</sub> Nb <sub>20</sub> Zr <sub>5</sub>	51 ± 1	200 ± 15
Ti <sub>60</sub> Nb <sub>20</sub> Zr <sub>20</sub>	47 ± 1	230 ± 10
Ti <sub>50</sub> Nb <sub>20</sub> Zr <sub>30</sub>	52 ± 1	252 ± 11
Ti <sub>40</sub> Nb <sub>20</sub> Zr <sub>40</sub>	50 ± 1	248 ± 13

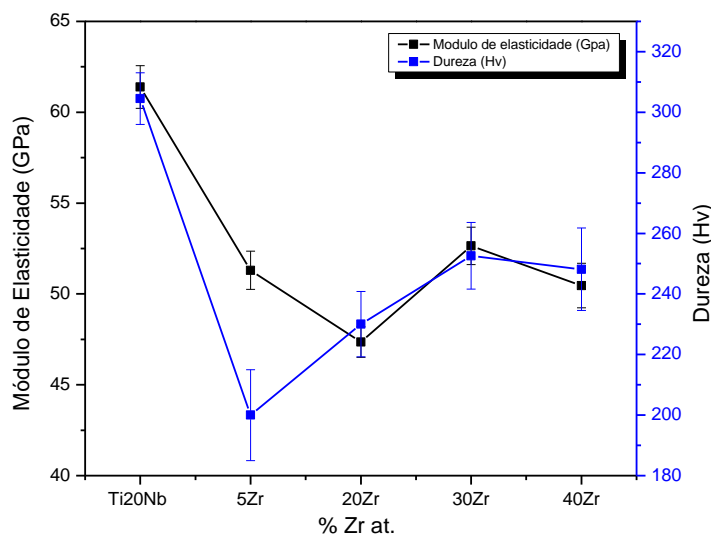


Figura 5.1.2.1. Variação do módulo de elasticidade e da dureza em função do teor de zircônio das ligas TiNbZr fundidas em molde de cobre.

Nas amostras obtidas em forma de cunha também foi observado o efeito da adição de zircônio para altas taxas de resfriamento (ponta ou extremidade e centro), conforme mostra as Tabelas 5.1.2.2 e 5.1.2.3 e as Figuras 5.1.2.2 e 5.1.2.3. Foi observado nas amostras do centro da cunha um comportamento similar aos lingotes, sendo que a adição de Zr permitiu a supressão gradativa das fases martensíticas, diminuindo a dureza e o módulo de elasticidade, sendo a liga com maior porcentagem de fase martensítica apresenta a menor dureza. Para as ligas com maior taxa de resfriamento (ponta ou extremidade), foi evidenciado o desaparecimento do efeito de endurecimento por solução sólida do Zr, mostrando a diminuição gradativa tanto do módulo de elasticidade como da dureza com a adição de zircônio, chegando a valores muito próximos do osso [62].

Este fenômeno poderia ser atribuído à mudança na textura das ligas pela variação no teor de zircônio. Existem estudos que corroboram que o módulo de elasticidade medido na direção  $\{110\}$  é um dos mais baixos para ligas de titânio com estrutura CCC [147,174,175].

Tabela 5.1.2.2. Valores de dureza e módulo de elasticidade para as ligas TiNbZr fundidas em molde de cobre com sistema de sucção (centro da cunha).

Centro		
Ligas	Modulo (GPa)	Dureza (GPa)
Ti80Nb20	62 ± 2	3 ± 0,1
Ti75Nb20Zr5	58 ± 4	2,1 ± 0,3
Ti60Nb20Zr20	54 ± 2	2,6 ± 0,1
Ti50Nb20Zr30	51 ± 3	2,7 ± 0,3
Ti40Nb20Zr40	45 ± 2	2,4 ± 0,2

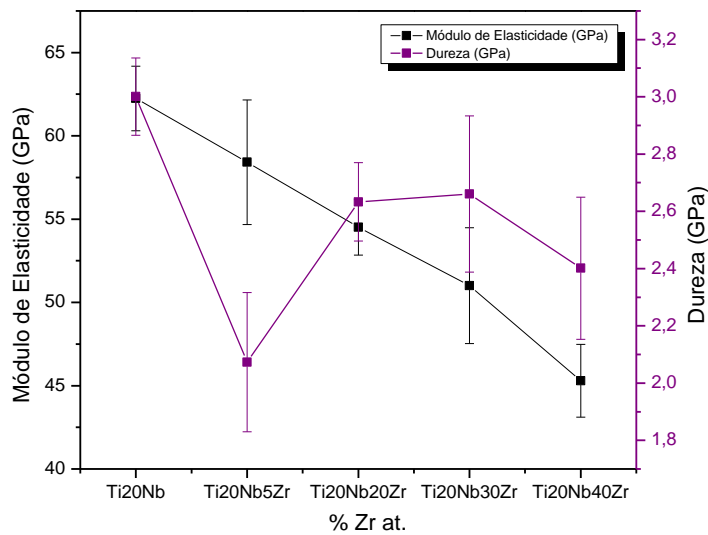


Figura 5.1.2.2. Variação do módulo de elasticidade e da dureza em função do teor de zircônio das ligas TiNbZr solidificadas em molde de cobre com sistema de sucção (centro da cunha).

Tabela 5.1.2.3. Valores de dureza e módulo de elasticidade para as ligas TiNbZr fundidas em molde de cobre com sistema de sucção (ponta ou extremidade da cunha).

Ponta		
Ligas	Modulo (GPa)	Dureza (GPa)
Ti80Nb20	50,6 ± 0,3	2,8 ± 0,1
Ti75Nb20Zr5	49 ± 2	2,5 ± 0,2
Ti60Nb20Zr20	46 ± 2	2 ± 0,1
Ti50Nb20Zr30	42 ± 1	1,8 ± 0,1
Ti40Nb20Zr40	35 ± 1	1,6 ± 0,1



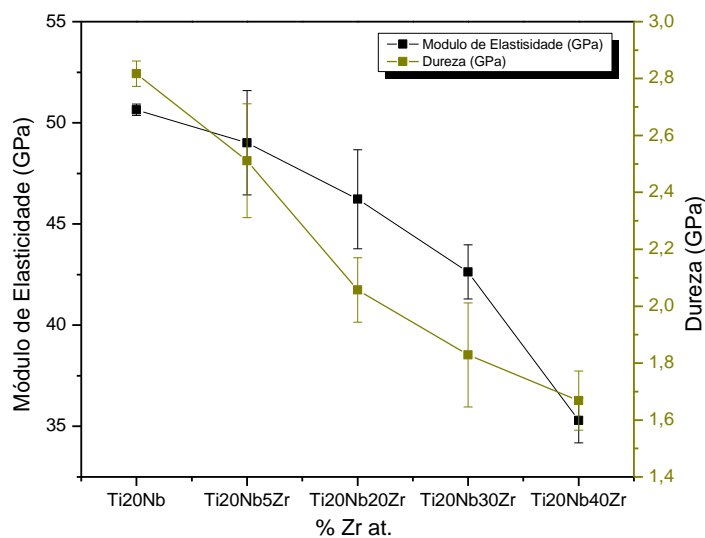


Figura 5.1.2.3. Variação do módulo de elasticidade e da dureza em função do teor de zircônio das ligas TiNbZr solidificadas em molde por sucção (ponta ou extremidade da cunha).

## 5.2. Recobrimentos

A partir dos resultados obtidos em termos de fases e propriedades das ligas fundidas, foram analisados o efeito da adição de zircônio em filmes finos das ligas TiNbZr, assim como o efeito da adição de magnésio nas ligas TiNbMg, suas propriedades de recobrimento através das sínteses e da caracterização, conforme proposto na metodologia (capítulo 4). Da mesma forma, os resultados foram divididos em dois grupos: 1) os recobrimentos com adição de zircônio e 2) os recobrimentos com adição de magnésio.

### 5.2.1 Caracterização estrutural e morfológica dos recobrimentos de TiNbZr.

A Figura 5.2.1.1 apresenta os difratogramas dos recobrimentos das ligas Ti-Nb-Zr para as diferentes concentrações propostas. Podemos observar a presença de uma única fase:  $\beta$ , caracterizada pelos picos relacionado aos planos cristalográficos (110), (200), (211) e (220), que coincidem com a carta ICSD-44391.

Ao mesmo tempo, um pico de baixa intensidade de Fe- $\gamma$  foi detectado, correspondendo ao substrato de 316L. Isto é uma vantagem para a fabricação de dispositivos biomédicos, já que a fase  $\beta$  é a que apresenta as melhores propriedades mecânicas, como baixos módulos de elasticidade, além da resistência à corrosão e biocompatibilidade, as quais são desejáveis para este tipo aplicações. Também foram percebidas variações na intensidade e na largura dos picos nas diferentes orientações cristalográficas com o aumento do teor de zircônio, indicando mudanças nas orientações preferenciais dos recobrimentos durante o crescimento e uma possível geração de tensões residuais nos filmes, de acordo com relatos de outros autores [176].

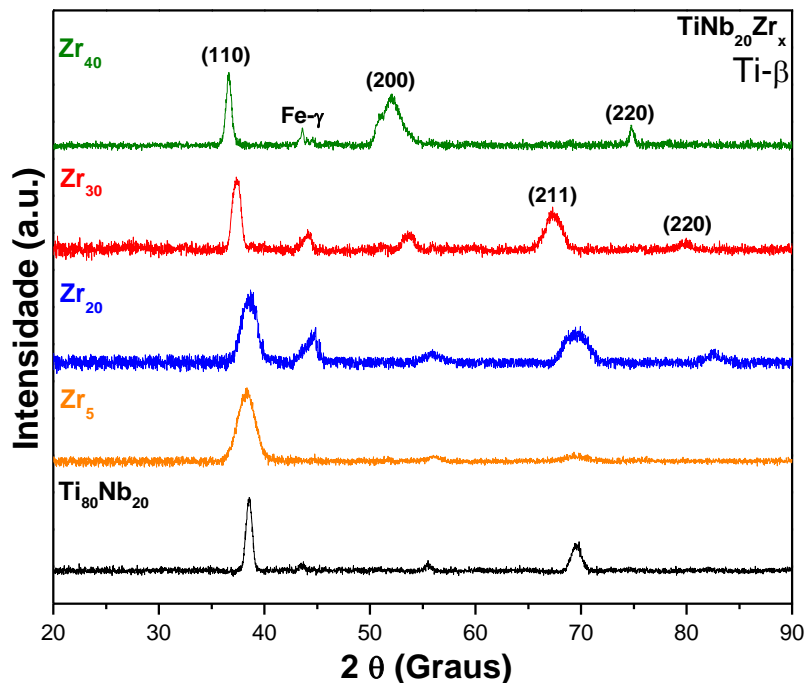


Figura 5.2.1.1. Difratogramas dos recobrimentos de Ti-Nb-Zr para os diferentes teores de Zr.

A adição de zircônio também gerou um deslocamento nos picos de difração da fase  $\beta$  (Figura 5.2.1.2), devido à variação do parâmetro de rede, concordando, assim, com o comportamento reportado pela literatura mencionada anteriormente e pelas ligas fundidas obtidas neste trabalho.

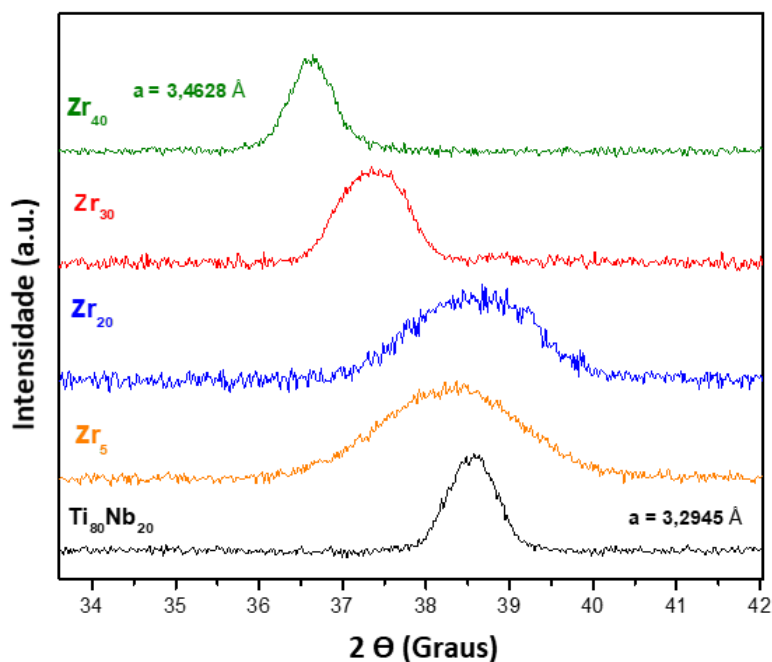


Figura 5.2.1.2. Difratogramas das ligas Ti-Nb-Zr na forma de recobrimentos nanoestruturados mostrando o deslocamento dos picos em função do teor de Zr.

Com objetivo de entender o efeito da adição dos elementos de liga na textura dos filmes, foram feitos mapeamentos cristalográficos nos filmes utilizando ACOM, os quais podem ser observados nas Figuras 5.2.1.3, 5.2.1.4 e 5.2.1.5.

A pulverização magneto-catódica é um processo altamente energético fora do equilíbrio que gera materiais que, na sua maioria, são fortemente orientados, nos quais a textura e a estrutura dependem de fatores como a energia ( $E$ ) fornecida do filme durante o crescimento, a composição elementar do filme e as estruturas cristalinas dos elementos ou compostos do filme. Essa energia, por sua vez, depende do bombardeamento atômico, da mobilidade dos átomos, da energia de deformação e da energia de superfície [130,132,177]. Quando a energia de superfície influi no crescimento, o filme crescerá nas direções de menos energia superficial, que normalmente são os planos mais compactos, dependendo da estrutura cristalina [177,178]. Quando o processo é dominado pela energia de deformação, o crescimento será favorecido nas direções que apresentam as menores energias de deformação elástica [130,177,179]. A energia elástica depende dos módulos elásticos médios que atuam em cada

plano, portanto, é esperado que o aumento na energia de deformação favoreça o crescimento dos planos que seriam mais deformados.

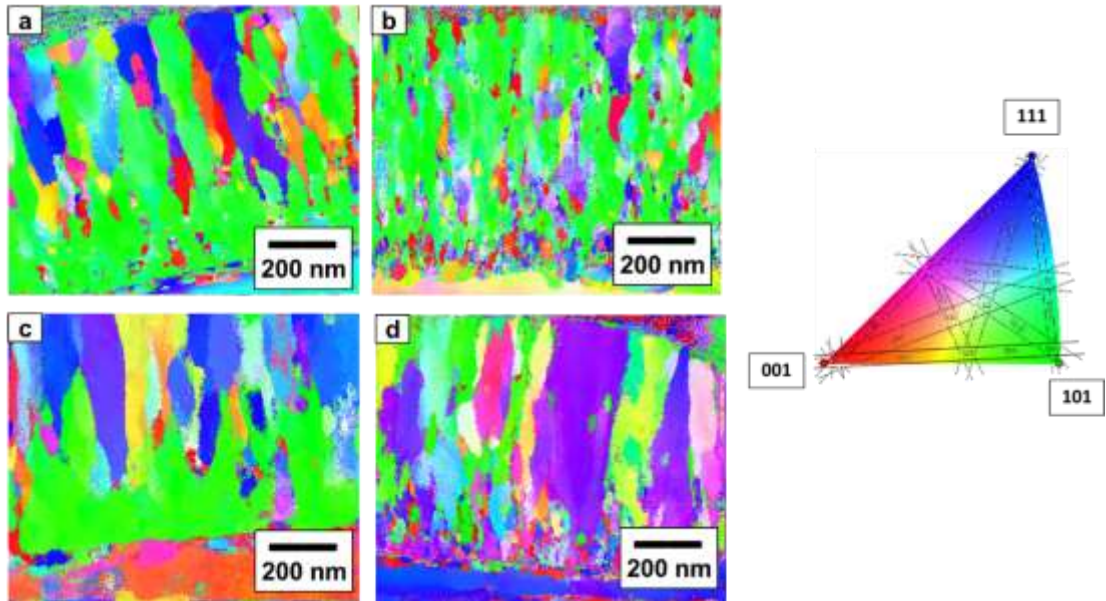


Figura 5.2.1.3. Mapas de orientação cristalográfica obtida por ACOM mostrando as figuras inversas de polo (IPF) da seção transversal dos recobrimentos com coloração para o eixo X: a)  $\text{Ti}_{80}\text{Nb}_{20}$ , b)  $\text{Ti}_{75}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_5$ , c)  $\text{Ti}_{60}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_{20}$  e d)  $\text{Ti}_{40}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_{40}$ .

Neste caso, partimos de uma liga Ti-Nb onde os processos de crescimento são dominados principalmente pelos átomos de Nb, o que favorece o crescimento nas direções mais compactas e nos planos mais deformados para esse tipo de ligas [22,24,147]. Com o aumento do teor de zircônio, a energia proporcionada por estes átomos começa a governar o processo de crescimento, ocasionando um bombardeio mais intenso, mudando a textura nas direções preferenciais deste tipo de ligas no sentido do plasma (Figura 5.2.1.5), o qual, devido ao resfriamento extremamente rápido do material criado, é similar à textura gerada pela solidificação rápida por sucção na direção de extração de calor (Figura 5.1.1.10).

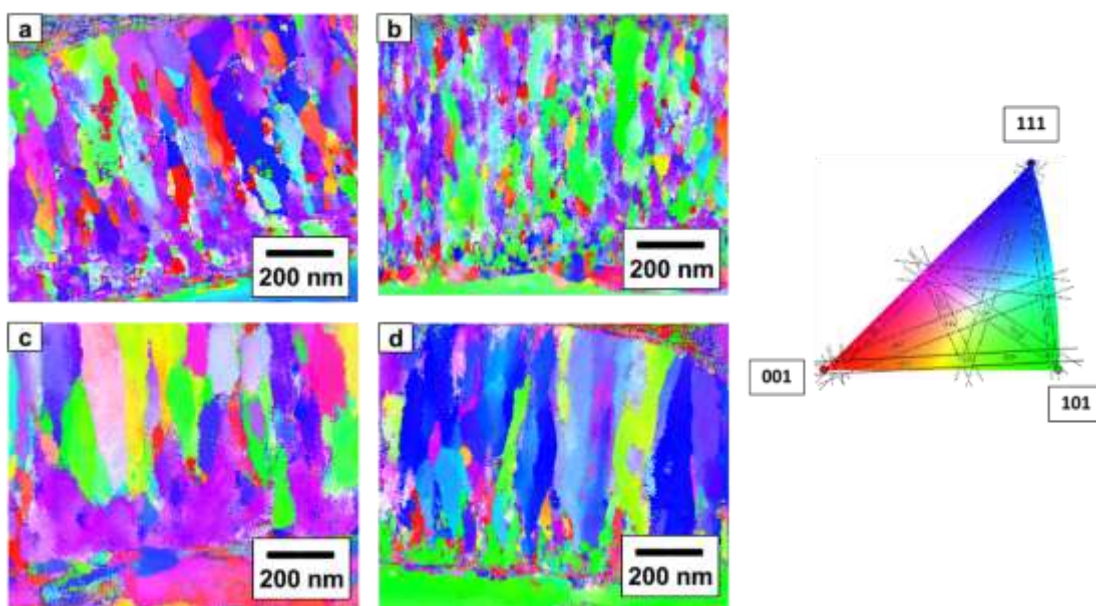


Figura 5.2.1.4. Mapas de orientação cristalográfica obtida por ACOM mostrando as figuras inversas de polo (IPF) da seção transversal dos recobrimentos com coloração para o eixo Y: a)  $Ti_{80}Nb_{20}$ , b)  $Ti_{75}Nb_{20}Zr_5$ , c)  $Ti_{60}Nb_{20}Zr_{20}$  e d)  $Ti_{40}Nb_{20}Zr_{40}$ .

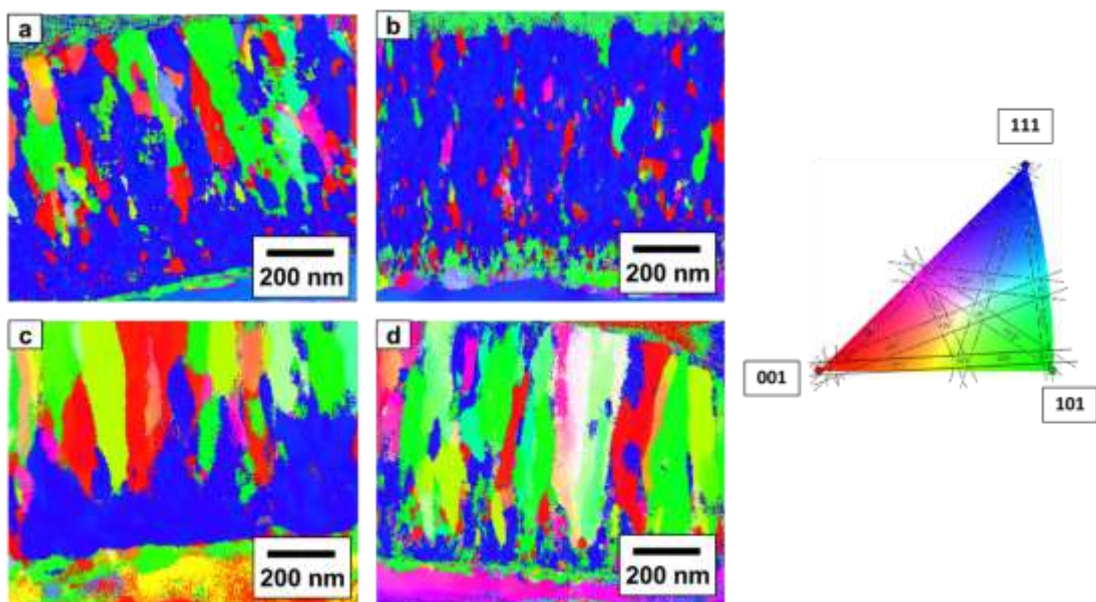


Figura 5.2.1.5. Mapas de orientação cristalográfica obtida por ACOM mostrando as figuras inversas de polo (IPF) da seção transversal dos recobrimentos com coloração para o eixo Z: a)  $Ti_{80}Nb_{20}$ , b)  $Ti_{75}Nb_{20}Zr_5$ , c)  $Ti_{60}Nb_{20}Zr_{20}$  e d)  $Ti_{40}Nb_{20}Zr_{40}$ .



Por último, foi detectada a presença da fase  $\omega$  através da focalização dos *spots* nos pontos difratados não correspondentes da fase Ti- $\beta$  na direção [203], obtendo imagens na região no modo campo escuro e mapeamento de fases utilizando ACOM (Figura 5.2.1.6). Estes resultados são corroborados por outros autores que observaram a presença desta fase para teores de zircônio similares para ligas obtidas por diferentes processos [81,170,180]. Desta forma, pôde-se demonstrar que as técnicas de PVD envolvem processos fora do equilíbrio, permitindo a formação de fases metaestáveis devido às mudanças bruscas nas condições energéticas do sistema [181].

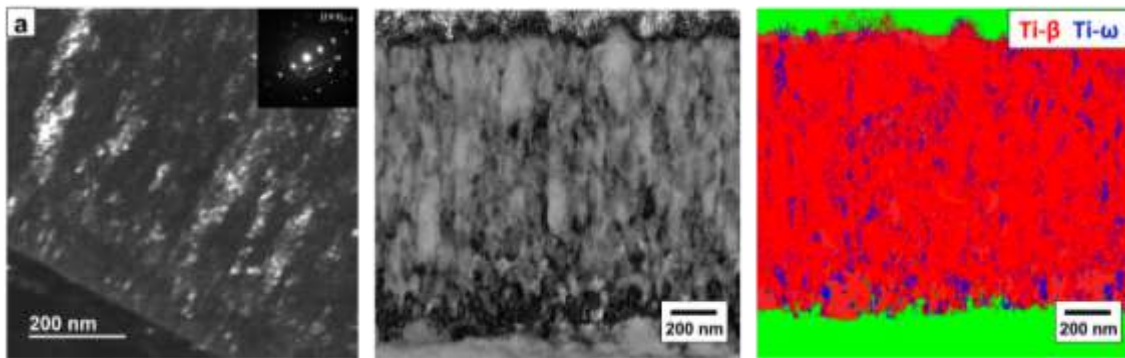


Figura 5.2.1.6. Imagens de MET (a) da amostra preparada por FIB da liga  $Ti_{75}Nb_{30}Zr_5$  (% at.), campo escuro (DF) mostrando precipitados da fase  $\omega$  nanométricos e, em detalhe na parte superior, a respectiva difração de elétrons de área selecionada (SAED) no eixo de zona [2 0 3]  $\beta$  com *spots* da fase  $\omega$ . b) imagem de campo claro virtual (VBF) da região analisada por ACOM, c) mapa da distribuição das fases  $\beta$  e  $\omega$  feitas por ACOM.

Estes fenômenos estão correlacionados com a morfologia do filme durante o crescimento, influenciando na evolução estrutural apresentada pelo recobrimento. A evolução da microestrutura dos filmes com o aumento do teor do elemento de liga é mostrada nas micrografias obtidas por MET. A Figura 5.2.1.7 apresenta imagens da secção transversal do recobrimento da liga  $Ti_{85}Nb_{20}Zr_5$  obtida por MET.

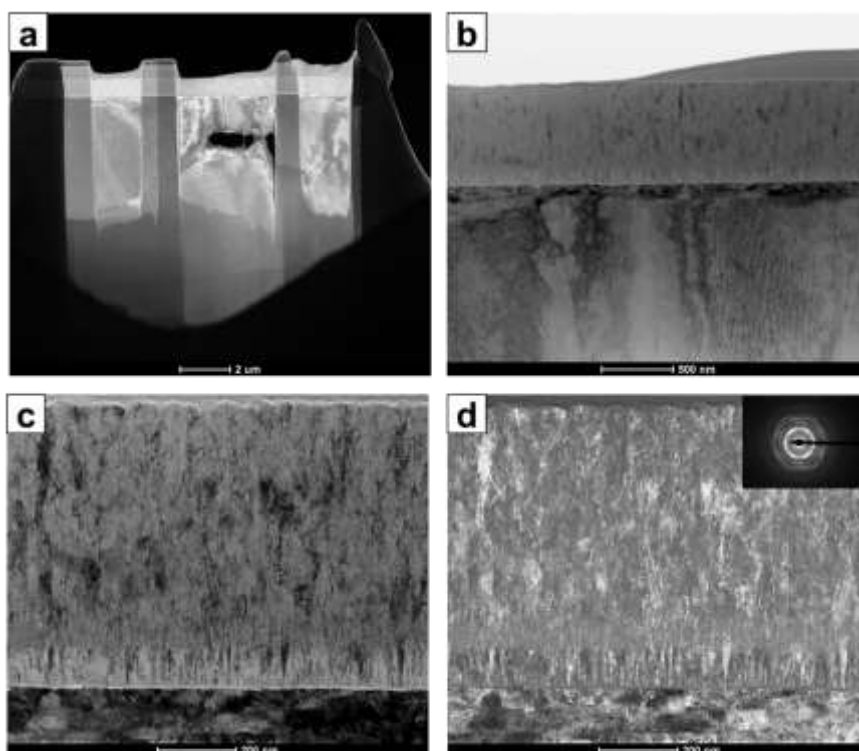


Figura 5.2.1.7. Micrografias obtidas por MET: (a) com baixa ampliação, mostrando a amostra preparada por FIB da liga  $Ti_{85}Nb_{20}Zr_5$ ; micrografias obtidas por STEM-BF-DF (campo claro, campo escuro) mostrando (b) a microestrutura geral do filme fino com o substrato na parte inferior da imagem, (c) e (d) em detalhe com o respectivo padrão de SAED geral do filme mostrando a nanoestrutura de  $\beta$ .

Das micrografias da Fig. 5.3.1.7, pode-se destacar que a área analisada foi muito fina (a, b) o que permitiu mostrar que esta liga apresenta um tipo de crescimento de ilhas tipo colunar correspondente a zona I do diagrama de estrutura de zona (c, d) [130]. Também foi realizada a difração de elétrons de área selecionada (SAED) geral do filme, mostrando o caráter nanocristalino dos recobrimentos.

A amostra com 20% de Zr (Figura 5.2.1.8) apresenta imagens da secção transversal da amostra em diferentes magnificações com uma estrutura composta por um crescimento tipo colunar onde pode-se ver regiões características da zona T do diagrama de estrutura de zona (SZD) [130].

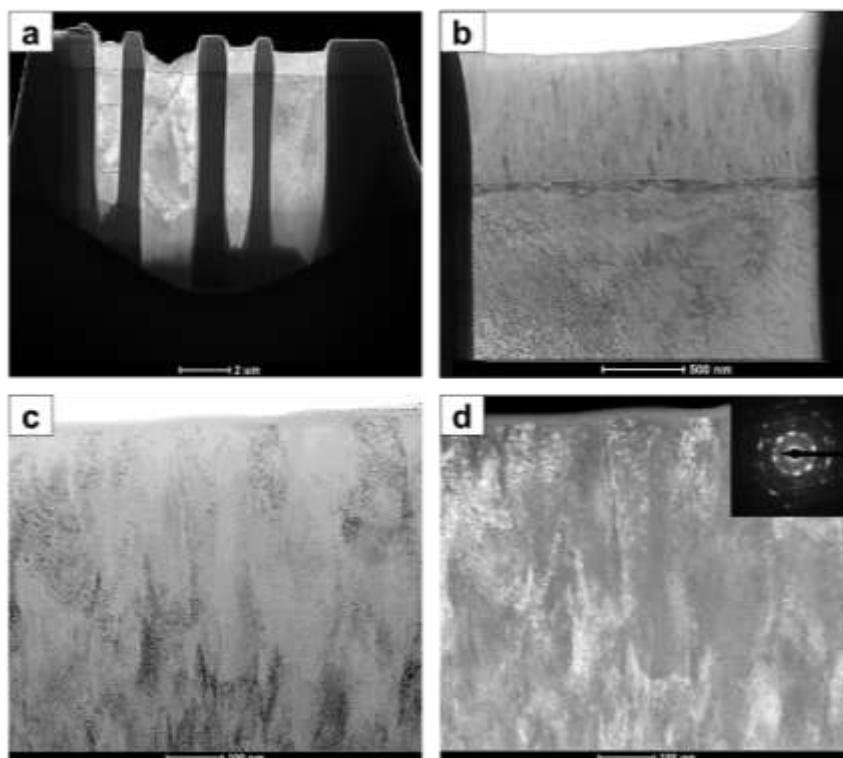


Figura 5.2.1.8. Micrografias obtidas por MET: (a) com baixa ampliação, mostrando a amostra preparada por FIB da liga  $Ti_{60}Nb_{20}Zr_{20}$ ; micrografias obtidas por STEM-BF-DF (campo claro, campo obscuro) mostrando (b) a microestrutura geral do filme fino com o substrato na parte inferior da imagem, (c) e (d) em detalhe com o respectivo padrão de SAED geral do filme mostrando a nanoestrutura de  $\beta$ .

Por último, a Figura 5.2.1.9 apresenta a morfologia da liga  $Ti_{60}Nb_{20}Zr_{40}$  na qual podemos observar uma estrutura definida da zona T de acordo com o diagrama de estrutura de zona, com um aumento no tamanho de grão colunar relacionado a amostra anterior.



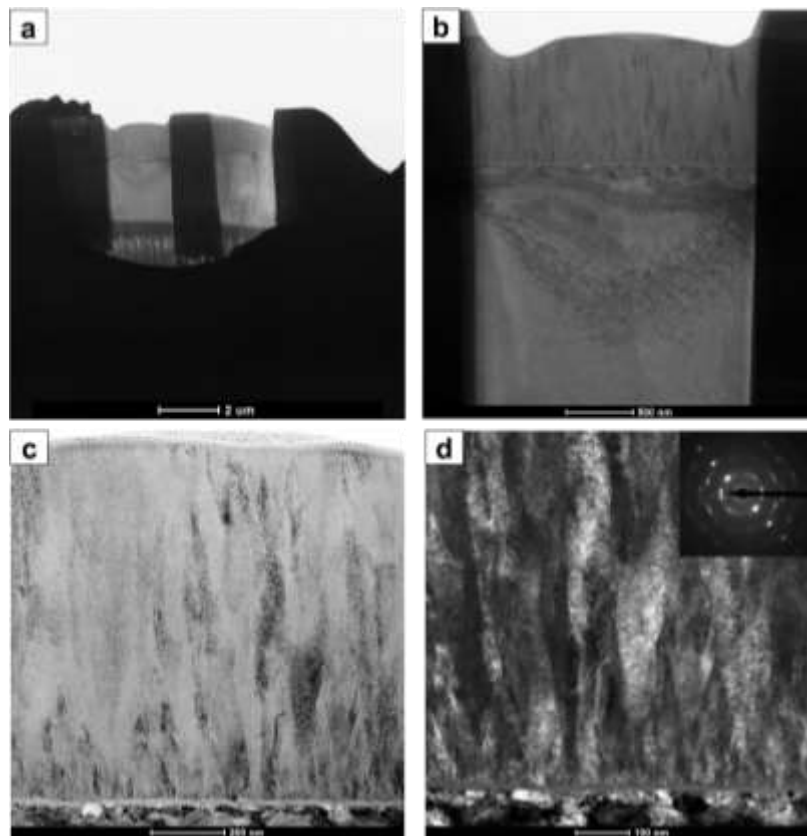


Figura 5.2.1.9. Micrografias obtidas por TEM: (a) com baixa ampliação, mostrando a amostra preparada por FIB da liga  $\text{Ti}_{60}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_{40}$ ; micrografias obtidas por STEM-BF-DF (campo claro, campo obscuro) mostrando (b) a microestrutura geral do filme fino com o substrato na parte inferior da imagem, (c) e (d) em detalhe com o respectivo padrão de SAED geral do filme mostrando a nanoestrutura de  $\beta$ .

Os resultados observados anteriormente ratificam o efeito da adição de Zr não apenas na textura, mas também no tipo de crescimento dos recobrimentos. Os processos de nucleação e crescimento dependem da energia de superfície e da energia de deformação. Estas são afetadas por 3 componentes: um componente térmico, em que estão incluídas a relação  $T_h/T_m$  e a temperatura aportada pelas partículas que chegam à superfície, um componente energético, que depende dos fenômenos cinéticos das partículas durante o bombardeio, e um componente  $Z$ , o qual está associado à espessura do filme [128,130,177,182].

Assim, está evidenciado que o sistema é afetado pelo aumento do teor de Zr durante o crescimento do recobrimento, já que, do ponto de vista energético, maior quantidade espécies com massa maior do que o titânio aportam energia ao sistema e favorecem os processos de difusão na superfície, o que modifica a textura e os tipos de crescimento na direção de fluxo do plasma. Na liga com 5% de Zr o processo é dominado principalmente pelas mobilidades dos átomos de nióbio, gerando um crescimento característico da Zona I do SZD. Com o aumento de Zr, o sistema recebe um aporte energético pelas componentes cinética e potencial das espécies de zircônio, o que gera difusão e mobilidade dos átomos na superfície, que predomina sobre os defeitos induzidos pelo bombardeio, produzindo grãos maiores com orientações diferentes aos produzidos pelo efeito dos átomos de nióbio. Isto gera um crescimento competitivo entre os grãos com orientações preferenciais para o nióbio e para o zircônio até um ponto onde o crescimento dominado pelos átomos de Nb é suprimido e a textura é dominada pelos átomos de Zr, ocasionando um crescimento característico da zona T do SZD.

Estas mudanças também foram vistas na morfologia superficial através das medidas de AFM, que mostraram um refinamento e posterior aumento no tamanho de grão com o incremento no teor de Zr (Figura 5.2.1.10). A amostra  $Ti_{80}Nb_{20}$  apresenta um tamanho de grão médio de  $193 \pm 80$  nm, o qual é ocasionado pela morfologia de crescimento dominada pelos átomos de nióbio. A adição de Zr altera a dinâmica de crescimento, gerando uma redução no tamanho de grão médio de quase 40% para a amostra com 5% de Zr ( $80 \pm 16$  nm). Da mesma forma, o aumento no teor de elemento de liga favorece o crescimento dos grãos com orientações favoráveis para o zircônio devido ao aporte energético dos átomos que deriva num aumento do tamanho de grão ( $Ti_{60}Nb_{20}Zr_{20} = 98 \pm 19$  nm,  $Ti_{50}Nb_{20}Zr_{30} = 128 \pm 41$  nm,  $Ti_{40}Nb_{20}Zr_{40} = 136 \pm 50$  nm).

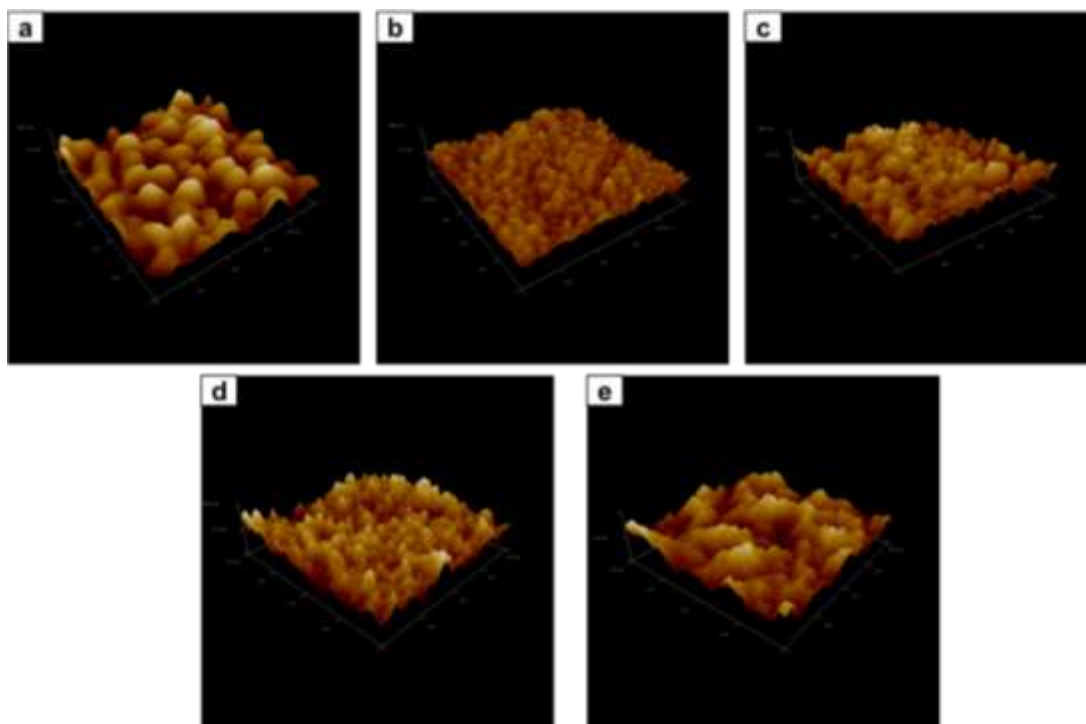


Figura 5.2.1.10. Imagens 3D de AFM para o recobrimento: (a)  $Ti_{80}Nb_{20}$ , (b)  $Ti_{75}Nb_{20}Zr_5$ , (c)  $Ti_{60}Nb_{20}Zr_{20}$ , (d)  $Ti_{50}Nb_{20}Zr_{30}$  e (e)  $Ti_{40}Nb_{40}Zr_{40}$ .

Estas mudanças foram estudadas anteriormente por outros autores, que relataram que podem ser causadas por alterações no processo de crescimento e que a inclusão de elementos de liga, impurezas ou elementos reagentes podem afetar o tamanho de grão, aumentando ou diminuindo este dependendo da estrutura do material a ser crescido [132,177,183]. Para aplicações ortopédicas, estudos mostraram que superfícies nanoestruturadas possuem maior afinidade com os osteoblastos, favorecendo a formação dos ossos a partir das células em contato com os implantes [184] [185].

### 5.2.2 . Caraterização mecânica dos recobrimentos de TiNbZr

O efeito da adição de Zr na dureza e no módulo de elasticidade dos recobrimentos de Ti-Nb-Zr são apresentados na Tabela 5.2.2.1 e na Figura 5.2.2.1.

Os resultados mostram que o aumento de Zr leva a diminuição tanto do módulo de elasticidade como da dureza, com a exceção da liga com 5% Zr, a qual apresentou um aumento em suas propriedades devido à presença da fase  $\omega$ .

Estes resultados estão de acordo com o comportamento projetado teoricamente, já que o zircônio afeta as forças de ligação interatômicas, o que se vê refletido tanto nos valores de  $B_0$  e  $M_d$ , como no parâmetro de rede diminuindo o módulo [59,147,176]. Do mesmo modo, estes resultados apresentam um comportamento similar às ligas solidificadas rapidamente por sucção, em que a textura e o aumento do teor de Zr levaram a valores de módulo e dureza significativamente baixos.

Tabela 5.2.2.1. Valores de módulo de elasticidade e dureza para os recobrimentos das ligas TiNbZr.

Ligas	Modulo (GPa)	Dureza (GPa)
Ti <sub>80</sub> Nb <sub>20</sub>	94 ± 4	3,3 ± 0,2
Ti <sub>75</sub> Nb <sub>20</sub> Zr <sub>5</sub>	113 ± 3	5,3 ± 0,4
Ti <sub>60</sub> Nb <sub>20</sub> Zr <sub>20</sub>	91 ± 5	4,5 ± 0,5
Ti <sub>50</sub> Nb <sub>20</sub> Zr <sub>30</sub>	86 ± 5	4,5 ± 0,4
Ti <sub>40</sub> Nb <sub>20</sub> Zr <sub>40</sub>	51 ± 3	3,5 ± 0,4

Também foram realizadas medidas de módulo de elasticidade para as amostras recobertas e para o substrato sem recobrimento utilizando a técnica de excitação por impulso. É possível observar uma redução em torno de 6 % quando relacionado ao módulo de elasticidade do aço inoxidável (Tabela 5.2.2.2), o que valida o efeito recobrimento para melhorar as propriedades de implantes estáticos (placas, parafusos, hastes, implantes dentários, etc...).

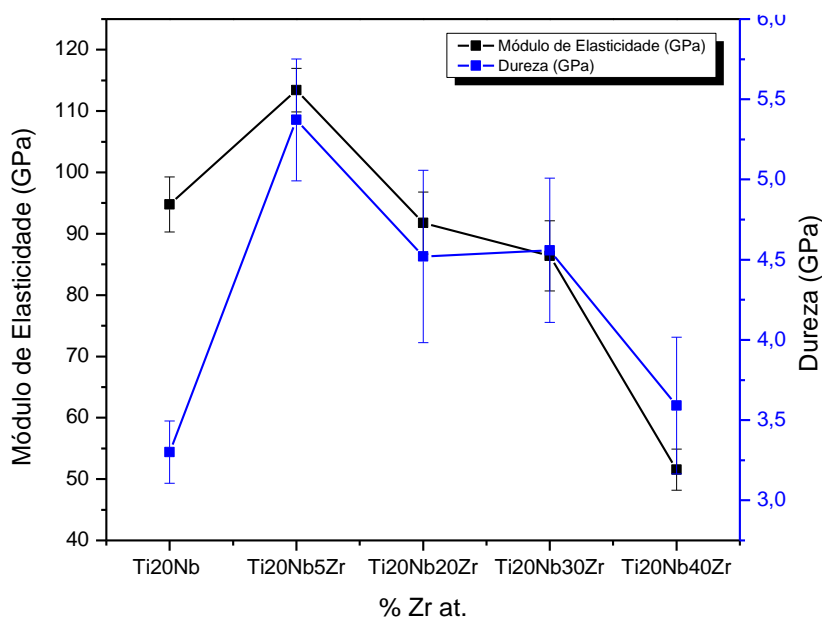


Figura 5.2.2.1. Variação do módulo de elasticidade e da dureza em função do teor de Zr nos recobrimentos Ti-Nb-Zr sobre substrato de aço AISI 316L.

Tabela 5.2.2.2. Módulo de elasticidade para o substrato 316L e para as amostras recobertas com diferentes ligas de TiNbZr.

Ligas	Módulo (GPa)
316L	192 ± 5
Ti <sub>75</sub> Nb <sub>20</sub> Zr <sub>5</sub>	186 ± 5
Ti <sub>60</sub> Nb <sub>20</sub> Zr <sub>20</sub>	182 ± 5
Ti <sub>50</sub> Nb <sub>20</sub> Zr <sub>30</sub>	180 ± 5
Ti <sub>40</sub> Nb <sub>20</sub> Zr <sub>40</sub>	183 ± 5

### 5.2.3 .Aderência

Ensaio de riscamento nos diferentes revestimentos foram realizados com o objetivo de estabelecer uma referência do efeito no aumento de Zr na adesão dos recobrimentos. Devido ao fato que tanto os recobrimentos analisados como o substrato apresentam um comportamento dúctil, a causa principal de falha deste tipo de recobrimentos é a deformação plástica conjunta (sistema substrato-recobrimento) devido ao aumento da carga com o deslizamento do penetrador.

Assim a falha do recobrimento é determinada pelo tipo de defeitos gerados após a riscagem [186]. Os tipos de falhas, além da deformação plástica, são do tipo lascamento (*spallation*), pequenas trincas e do tipo encurvadura (*buckling*) ou do tipo cunha (*wedging*) [186,187]. Estes são produzidos como resultado do campo de esforços de compressão e tensão gerados pelo penetrador em movimento tanto no recobrimento como na interface recobrimento-substrato [119,120].

Além disso, o espalhamento do material recoberto causado pela deformação do sistema forma arcos quase semicirculares que aparecem na frente dos sulcos, os quais, em regiões perto da frente do penetrador, fazem com que as partículas do recobrimento sejam jogadas no fundo do sulco de riscamento, ocasionando a formação de trincas [120]. A figura 5.2.3.1 mostra este tipo de falhas geradas no ensaio de riscamento para as amostras das ligas estudadas no presente trabalho.

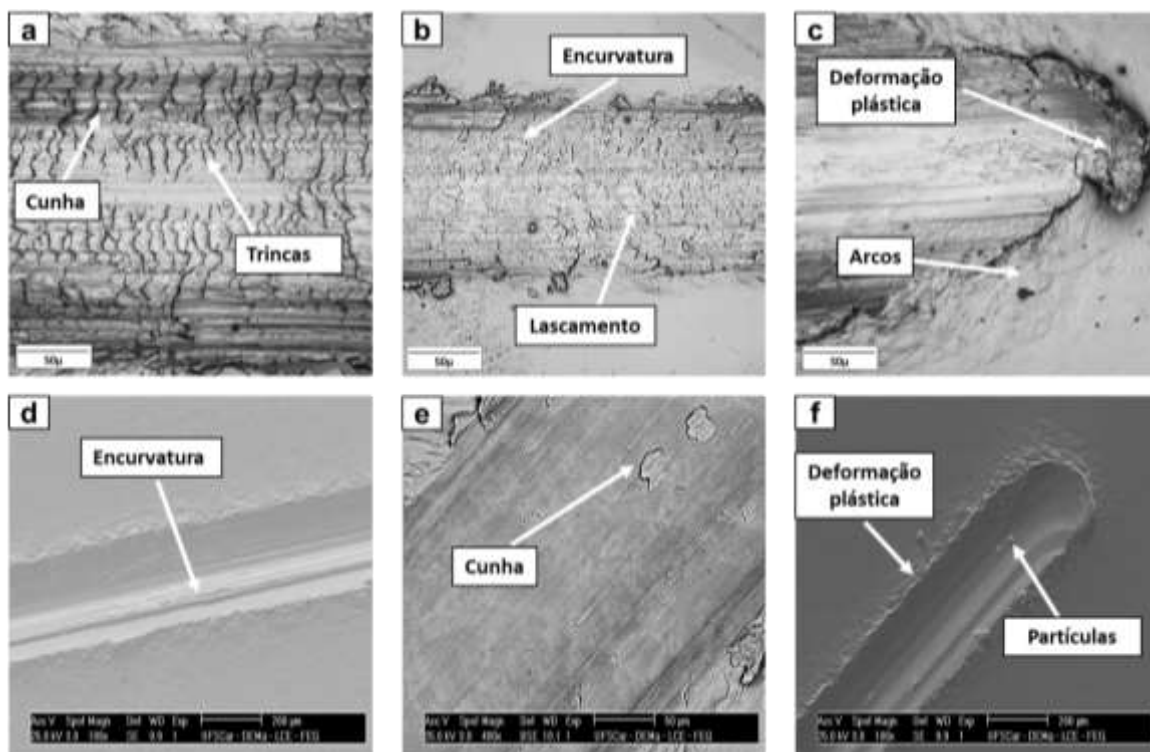


Figura 5.2.3.1. Micrografias de microscopia ótica (a), (b), (c) e de MEV nos modos SE e BSE (d), (e), (f) das trilhas de riscamento para as diferentes ligas titânio nióbio zircônio mostrando os tipos de falha apresentados por estes.

Devido ao caráter semi-quantitativo da medida, as cargas críticas ( $Lc_1$ ,  $Lc_2$ ) foram determinadas a partir da comparação das curvas de coeficiente de arraste versus carga com as imagens das trilhas de riscagem após o ensaio. Na Figura 5.2.3.2 são observadas as cargas críticas para as diferentes ligas de TiNbZr, onde  $Lc_1$  determina a aparição dos defeitos no recobrimento e  $Lc_2$  a delaminação do recobrimento por defeitos pontuais tipo *buckling* ou *wedging* na interface substrato-recobrimento.

Assim é possível evidenciar que com o aumento no teor de zircônio foram obtidos maiores valores de cargas críticas devido a um melhor comportamento plástico. As cargas críticas dos recobrimentos podem ser afetadas por fatores como a dureza e as tensões residuais, já que o recobrimento pode restringir a deformação do substrato, provocando a geração de tensões de corte na interface durante o riscamento.

Estas tensões de cisalhamento interfaciais podem provocar a delaminação do recobrimento durante a prova de riscamento. Portanto, os recobrimentos mais duros podem diminuir as cargas críticas devido às mudanças nos estados de tensão interfaciais e nos níveis de energia elástica armazenada [187].

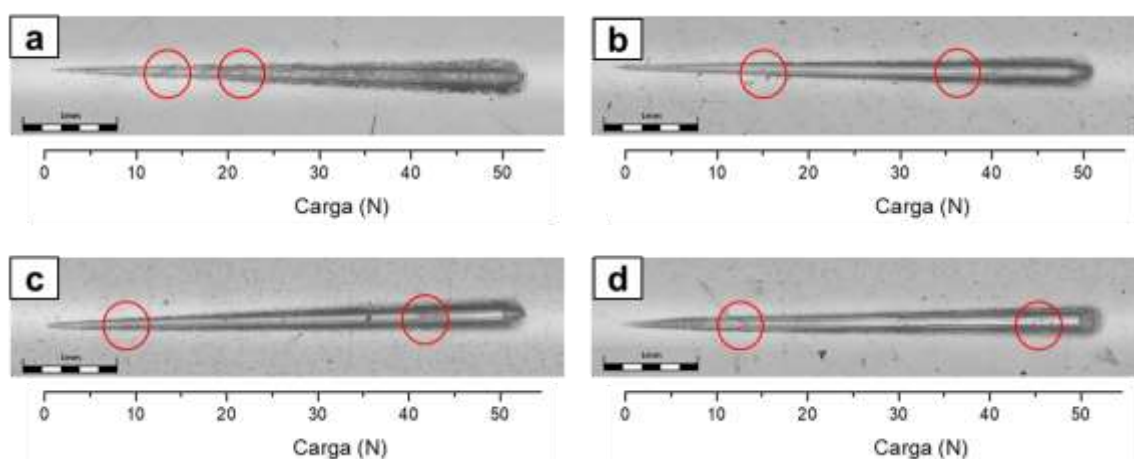


Figura 5.2.3.2. Imagens das trilhas de riscamento para a determinação das cargas críticas dos recobrimentos: (a)  $Ti_{75}Nb_{20}Zr_5$ , (b)  $Ti_{60}Nb_{20}Zr_{20}$ , (c)  $Ti_{50}Nb_{20}Zr_{30}$  e (d)  $Ti_{40}Nb_{40}Zr_{40}$ .

Estes resultados estão de acordo com os reportados na literatura, que indicam que a adição de elementos  $\beta$ -estabilizadores melhoram a adesão de recobrimentos nanoestruturados de ligas de titânio [188]. Também é importante ressaltar que para nenhum dos filmes analisados houve desprendimento do substrato devido à alta deformação plástica conjunta para o sistema recobrimento/substrato, garantido sua integridade. Isso mostra a boa adesão, pois a falha é observada apenas no recobrimento [186], o que valida esses substratos para a sua aplicação biomédica.

Com o objetivo de compreender o comportamento isolado do recobrimento formado, foram realizados ensaios de nanodesgaste, conforme descrito na metodologia (secção 4.5.4). A Figura 5.2.3.3 apresenta uma topografia superficial após o ensaio para as diferentes cargas utilizadas, evidenciando o mecanismo de desgaste adesivo e a deformação plástica característica de materiais dúcteis como os utilizados no presente trabalho.

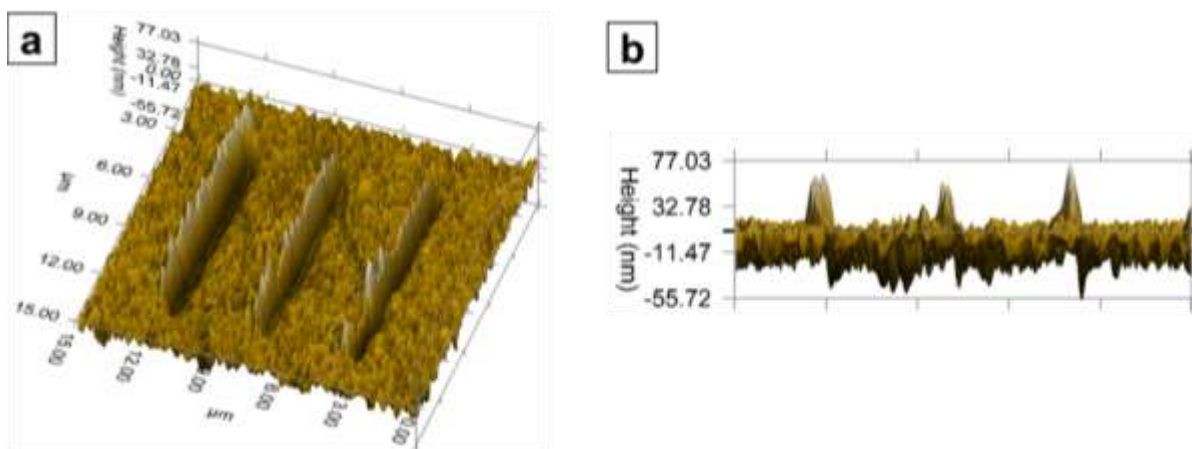


Figura 5.2.3.3. Imagem da superfície do recobrimento de  $\text{Ti}_{60}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_{20}$  que exemplifica o comportamento dos recobrimentos de Ti-Nb-Zr após os testes de nanodesgaste para as diferentes cargas aplicadas (a) vista superior, (b) vista lateral.

As Figuras 5.2.3.4, 5.2.3.5, 5.2.2.6 apresentam o perfil de profundidade para as diferentes cargas utilizadas. A diferença entre o perfil original e cada perfil de ciclagem fornece a avaliação do material removido.



Todos os testes apresentaram comportamento semelhante, no qual os 10 primeiros ciclos, de um total de 30, removeram uma significativa quantidade de material, enquanto os ciclos subsequentes contribuíram pouco para o volume total de massa perdida. Pequenas diferenças em termos de material “ganhado” entre ciclos são apresentados para alguns materiais devido a porções de material aderido no penetrador durante os ciclos. Este material é redepositado na superfície, mas com o endurecimento por deformação acaba sendo retirado no final.

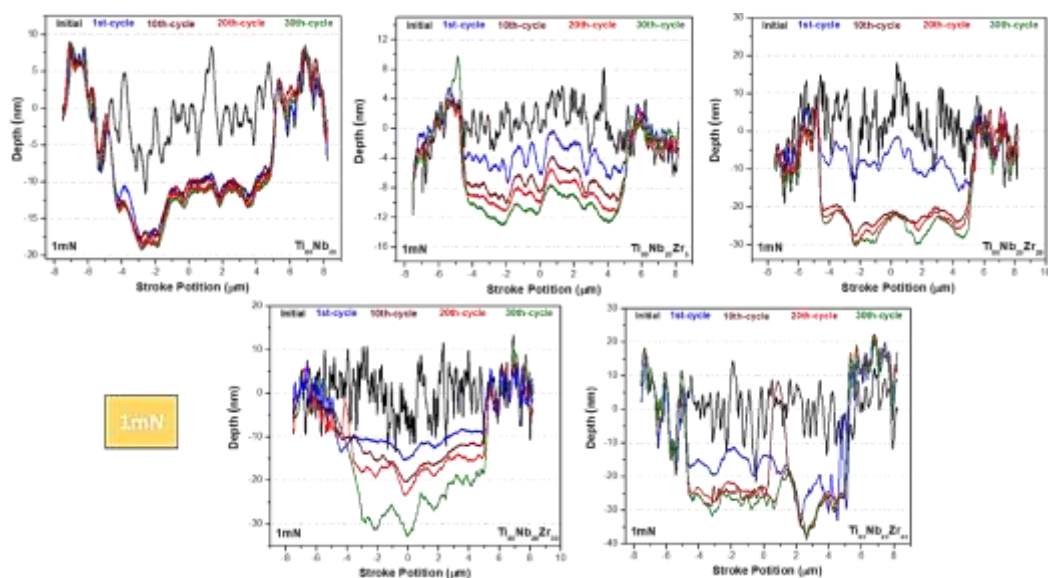


Figura 5.2.3.4. Perfil de profundidade dos diferentes recobrimentos analisados durante o teste de nanodesgaste. O material é removido principalmente pelos 10 primeiros ciclos, nos quais os ciclos subsequentes contribuem pouco para o volume total desgastado.

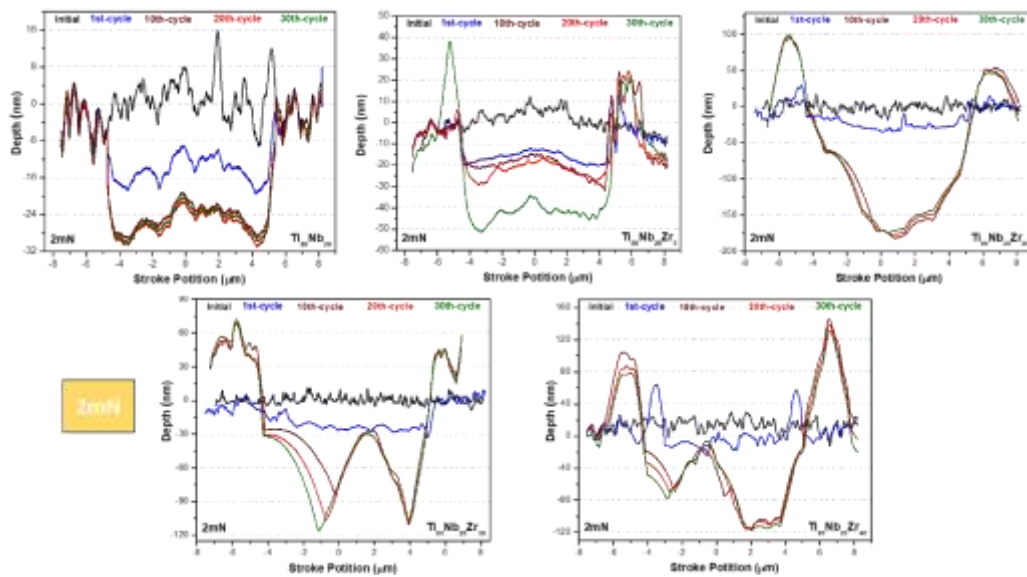


Figura 5.2.3.5. Perfil de profundidade dos diferentes recobrimentos analisados durante o teste de nanodesgaste. O material é removido principalmente pelos 20 primeiros ciclos nos grãos com crescimento preferencial que contribuem com um aumento no volume total desgastado.

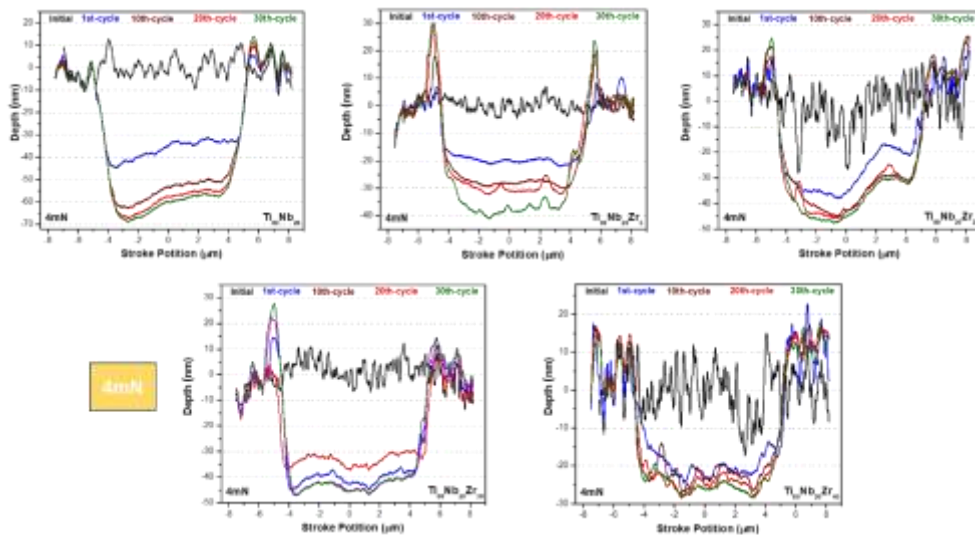


Figura 5.2.3.6. Perfil de profundidade dos diferentes recobrimentos analisados durante o teste de nanodesgaste. O material é removido principalmente pelos 10 primeiros ciclos, nos quais os ciclos subsequentes contribuem pouco para o volume total desgastado.

Nos resultados apresentados para os recobrimentos analisados com 2mN, é possível observar um aumento no volume de massa perdida com o aumento do teor de Zr. O perfil de profundidade observado (Figura 5.2.3.5) mostra que a morfologia da trilha de desgaste apresentada é similar aos grãos em forma de “V” característicos da zona T do diagrama de estrutura de zona (SZD), os quais são gerados com o aumento do teor de Zr (Figuras 5.2.1.8 e 5.2.1.9). Da mesma forma, a mudança na morfologia vem acompanhada com alteração na textura, passando de {111} para {101} com a variação do elemento de liga (Figura 5.2.1.5). Como já foi observado, estes fatores possuem uma influência tanto na dureza como no módulo de elasticidade dos recobrimentos (Figura 4.2.2.1). Como consequência, a mudança na textura poderia favorecer a deformação de grãos nas orientações {101}, aumentando o volume de massa perdida (Figura 5.2.3.7) para uma carga crítica de 2mN. Para valores superiores de carga (4mN), é observado um comportamento de desgaste mais homogêneo com volumes de material desgastado, inclusive menor se comparado com o do substrato de 316L (Figura 5.2.3.7).

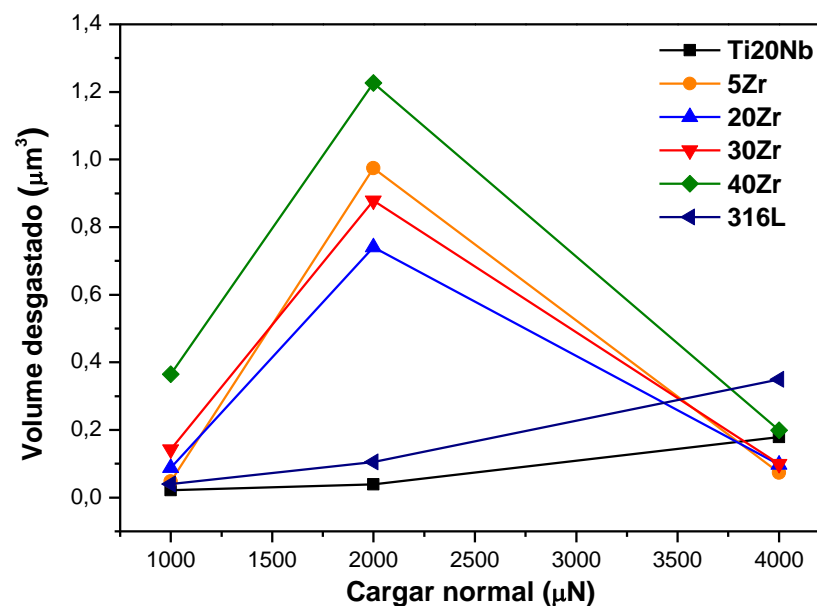


Figura 5.2.3.7 Volume de massa perdida em função da carga normal aplicada.

Também é importante ressaltar que para nenhuma das cargas analisadas uma profundidade superior a 10% da espessura total do recobrimento foi atingida, e um comportamento similar ao substrato confirmando seu potencial como tratamento superficial foi observado.

#### 5.2.4 . Caraterização dos recobrimentos de TiNbMg

#### 5.2.5 . Recobrimentos preliminares

Partindo do fato que o magnésio apresenta baixa solubilidade no titânio e praticamente nula no nióbio, foram depositados recobrimentos com diferentes variáveis de processo (capítulo 4, Tabela 4.3.3.4) com a finalidade de se obter as condições de deposição com a maior solubilidade possível de Mg na matriz de Ti-Nb com uma fase Ti- $\beta$ . As amostras foram denominadas de A1 a A8 conforme o descrito na metodologia. A Tabela 5.2.5.1 apresenta as composições dos diferentes recobrimentos obtidos por EDS.

Tabela 5.2.5.1.Composição dos recobrimentos de TiNbMg para as diferentes condições de deposição.

EDS			
Amostra	Ti % at.	Nb % at.	Mg % at.
A1	61,2	34,5	0,3
A2	58,3	41,6	0,1
A3	71,1	28,6	0,3
A4	66,6	31,9	1,5
A5	70,7	27,5	1,8
A6	70,5	27,5	2
A7	57	21,7	21,3
A8	52,1	18,7	29,2

Pelos resultados obtidos podemos observar que as condições de pouca movimentação (temperatura ambiente, sem BIAS) favorecem o aumento do teor de magnésio na liga. Nos sistemas de pulverização catódica a formação de um recobrimento é um processo termodinamicamente complexo no qual os

fenômenos de nucleação (chegada e formação de átomos em pequenas estruturas ordenadas ou não ordenadas) e seu posterior crescimento depende da energia com que os átomos chegam à superfície [116]. Quando as condições de deposição são de alta mobilidade, os átomos dos elementos mais leves serão acelerados a ponto de serem refletidos pela superfície, evitando a formação de clusters ricos nestes elementos. Pelo contrário, quando as condições de deposição são de pouca mobilidade, os átomos ao chegar na superfície são absorvidos rapidamente, favorecendo a formação de soluções sólidas supersaturadas metaestáveis [150,189,190].

Posteriormente, foram realizadas análises de DRX para os diferentes recobrimentos (Figura 5.2.5.1), sendo que todos eles apresentaram os picos característicos da fase  $\beta$  que coincidem com a carta ICSD-44391.

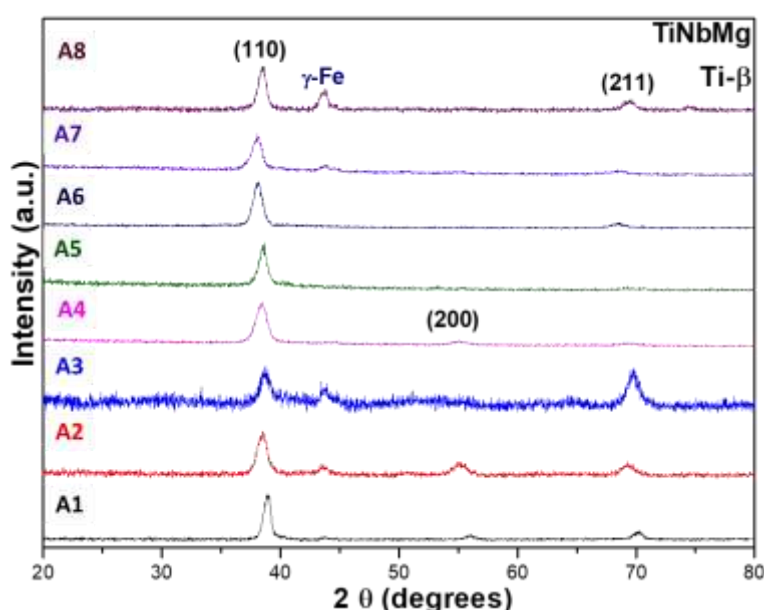


Figura 5.2.5.1. Difratomogramas dos recobrimentos de TiNbMg nas diferentes condições de deposição analisadas.

Partindo dos resultados obtidos para os filmes das ligas TiNbMg nas diferentes condições de deposição (A1-A8), optou-se por trabalhar a uma temperatura ambiente de substrato (RT) e sem tensão de polarização nos substrato (*bias*), já que para estas condições os filmes finos preliminares

apresentaram a maior quantidade de magnésio na liga, assim como uma microestrutura formada por 100 % de fase Ti- $\beta$ .

Isto é uma vantagem na fabricação de dispositivos biomédicos devido ao fato da fase  $\beta$  apresentar melhores propriedades mecânicas, como um baixo módulo de elasticidade, além da resistência à corrosão e biocompatibilidade, características estas que são desejáveis para aplicações em implantes ortopédicos e odontológicos. Na sequência, procedeu-se com as análises do efeito do aumento do teor de Mg nas propriedades dos recobrimentos através das sínteses e caracterizações propostas na metodologia (Tabela 5.3.3.5.). Para corroborar o comportamento cristalográfico dos filmes, foi depositada uma amostra com 25 % at. de magnésio.

#### **5.2.6 . Caraterização dos filmes finais de Ti-Nb-Mg**

A Figura 5.2.6.1 apresenta os difratogramas obtidos por DRX dos recobrimentos das ligas de Ti-Nb-Mg nas diferentes concentrações, nos quais podemos observar a presença das fases hexagonal compacta ( $\alpha$ ) e cúbica de corpo centrado ( $\beta$ ) caracterizadas pelos picos associados aos planos cristalográficos (100) (002) e (101), para  $\alpha$ , e (110), (200), (211), para  $\beta$ , que coincidem com as cartas ICSD-43416 ICSD-44391, respectivamente. Também foi detectada uma variação no parâmetro de rede da fase hexagonal, passando de  $a= 3,20$  para  $a= 2,95 \text{ \AA}$ , assim como o aumento da fase cúbica com o incremento do teor de Mg. Estes resultados podem ser devido ao fato que o aumento energético ocasionado pelo aumento do teor de magnésio no crescimento favorece a formação da fase cúbica ( $\beta$ ).

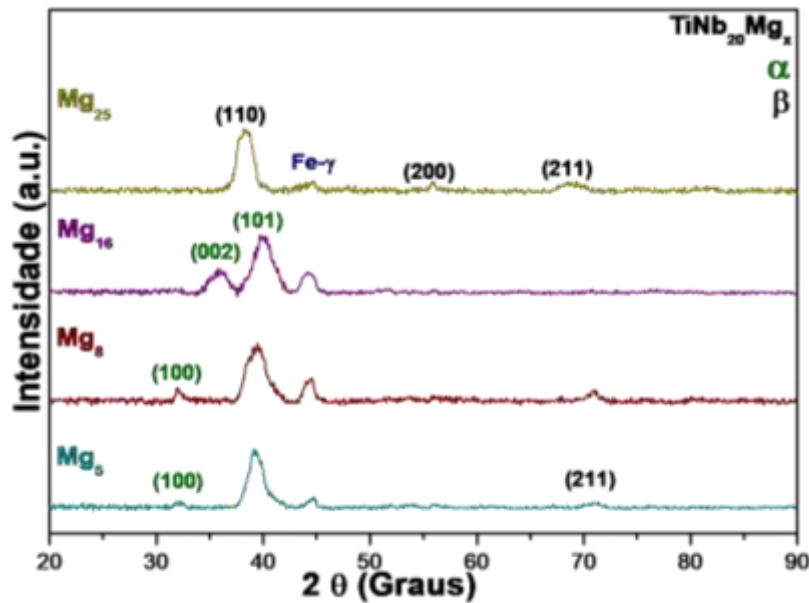


Figura 5.2.6.1. Difractogramas das ligas titânio nióbio magnésio observando o efeito da variação de Mg nas fases.

Como foi mencionado anteriormente, no crescimento de recobrimentos por processo PVD existem três parâmetros básicos que influenciam a estrutura e as propriedades finais: a energia (E) aplicada durante o crescimento, a composição elementar do recobrimento e as estruturas cristalinas dos constituintes e das fases no recobrimento [130,177,191].

Também as condições energéticas durante o crescimento ocasionam mudanças nos limites de solubilidade, assim como na taxa de resfriamento [22,130,188,191]. Neste caso, as condições de deposição são de baixa energia e, portanto, o processo é controlado principalmente pela movimentação dos átomos de magnésio, os quais são os que possuíam maior energia, ocasionando a distorção do parâmetro de rede da fase hexagonal [98,192]. O aumento da potência no alvo de Mg ocasiona um aumento tanto no número de espécies de magnésio na superfície durante o crescimento como um aumento na energia destes. Isto geraria um aporte energético ao sistema, favorecendo a movimentação dos átomos de Ti e de Nb e gerando a formação da fase β pela alinhamento do plano basal (002) [193].

Além disso, a fase  $\beta$  apresenta uma maior solubilidade de Mg em Ti [92]. Estes resultados foram corroborados por ACOM, nos quais foi possível observar a variação da porcentagem de fases de maneira quantitativa (Tabela 5.2.6.1) e qualitativa (Figura 5.2.6.2).

Tabela 5.2.6.1. Porcentagens das fases para os diferentes recobrimentos de TiNbMg.

Liga	% $\alpha$	% $\beta$
Ti <sub>75</sub> Nb <sub>20</sub> Mg <sub>5</sub>	<b>69,2</b>	<b>30,9</b>
Ti <sub>60</sub> Nb <sub>20</sub> Mg <sub>8</sub>	<b>62,1</b>	<b>37,9</b>
Ti <sub>50</sub> Nb <sub>20</sub> Mg <sub>16</sub>	<b>52</b>	<b>48</b>
Ti <sub>40</sub> Nb <sub>20</sub> Mg <sub>25</sub>	<b>1</b>	<b>99</b>

Em termos da textura, a Figura 5.2.6.3 apresenta os mapas de orientação cristalográfica para os diferentes recobrimentos de TiNbMg, nos quais são evidenciadas as texturas em  $\{2-1-1\ 0\}$ , para a fase hexagonal, e em  $\{111\}$ , para a fase CCC, na amostra com 5 % at. de Mg.

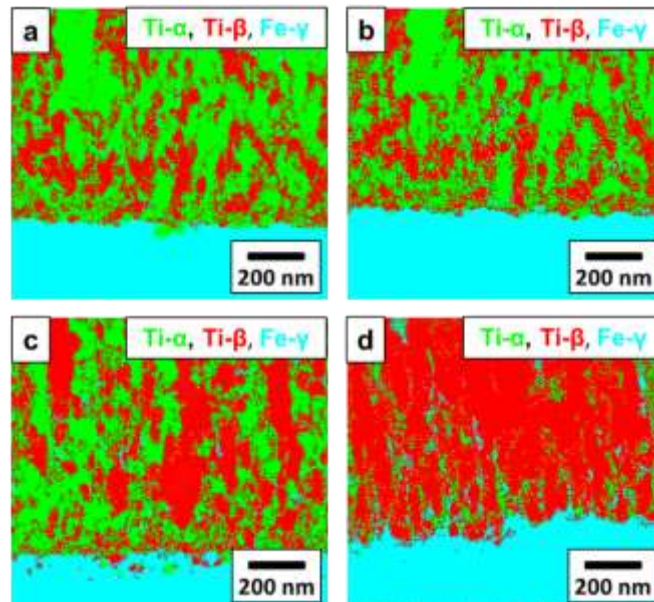


Figura 5.2.6.2. Micrografias obtidas por ACOM da distribuição de fases nos recobrimentos de Ti-Nb-Mg: (a) Ti<sub>75</sub>Nb<sub>20</sub>Mg<sub>5</sub>, (b) Ti<sub>60</sub>Nb<sub>20</sub>Mg<sub>8</sub>, (c) Ti<sub>50</sub>Nb<sub>20</sub>Mg<sub>16</sub> e (d) Ti<sub>40</sub>Nb<sub>20</sub>Mg<sub>25</sub>.



O aumento no teor de magnésio ocasiona uma transformação para um crescimento aleatório, sendo em maior medida na fase  $\alpha$  e, em menor medida, na fase  $\beta$ . A textura do filme pode ser controlada por parâmetros de deposição, como a potência de pulverização, a temperatura do substrato e a pressão de trabalho [130,132,177]. Neste caso, pode ser devido ao fato que o aumento energético ocasionado pelo magnésio favorece a movimentação dos átomos de Ti e Nb, produzindo colunas de grãos aleatórios na direção de crescimento do recobrimento, sendo similar ao que acontece com o aumento de substrato em recobrimentos de ligas  $\alpha+\beta$  [142,193].

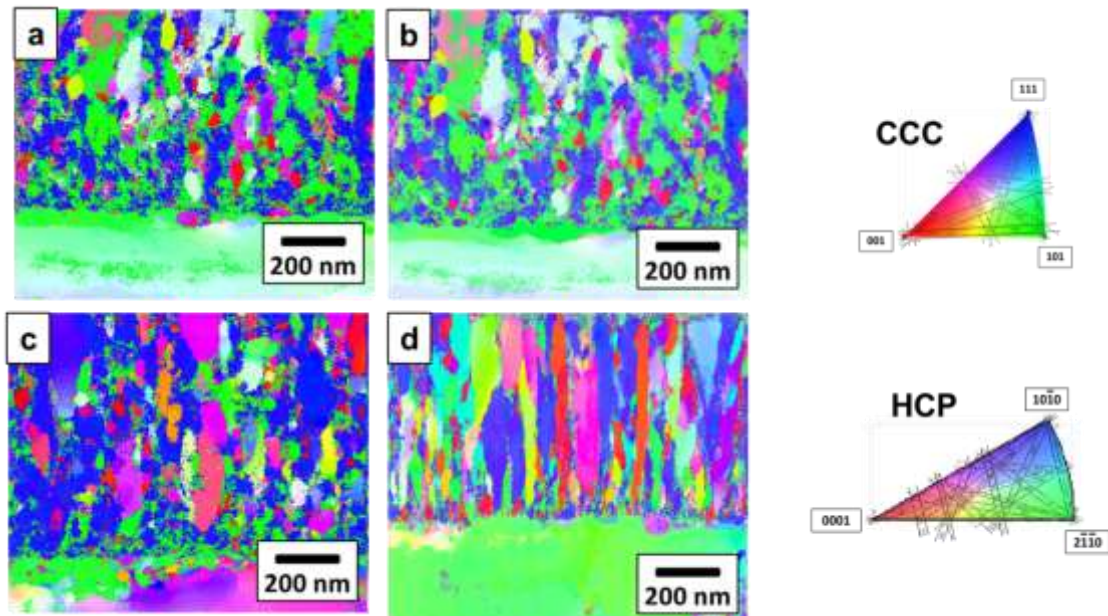


Figura 5.2.6.3. Mapas de orientação cristalográfica obtidos por ACOM mostrando as figuras inversas de polo (IPF) com coloração para o eixo Z: (a)  $\text{Ti}_{80}\text{Nb}_{20}\text{Mg}_5$ , (b)  $\text{Ti}_{75}\text{Nb}_{20}\text{Mg}_8$ , (c)  $\text{Ti}_{60}\text{Nb}_{20}\text{Mg}_{16}$  e d)  $\text{Ti}_{40}\text{Nb}_{20}\text{Mg}_{25}$ .

Foram feitas micrografias no modo transmissão varredura, que são apresentadas na Figura 5.2.6.4, observando um crescimento colunar característico da Zona 1 do diagrama de estrutura de zona. Para este crescimento, nas condições de deposição os adátomos têm baixa energia e quando atingem o substrato apresentam pouca mobilidade superficial, portanto são inibidos o crescimento de grão e a coalescência de ilhas.

É produzido um efeito sombra, já que os pontos mais elevados da superfície impedem a chegada dos adátomos às regiões situadas atrás deles, como consequência as estruturas apresentam morfologias largas e interconectadas, produzindo grande quantidade de defeitos.

Os recobrimentos apresentam dois fenômenos na superfície: a aglomeração de grãos pequenos que formam os grãos que geram a topografia (Figura 5.2.6.5) e uma diminuição no tamanho de grão médio com o aumento do teor de Mg nas ligas (Figura 4.2.6.6), passando de  $164 \pm 57$ , para a amostra com 5 % de Mg, para  $112 \pm 39$ , para a liga com 25 % de Mg.

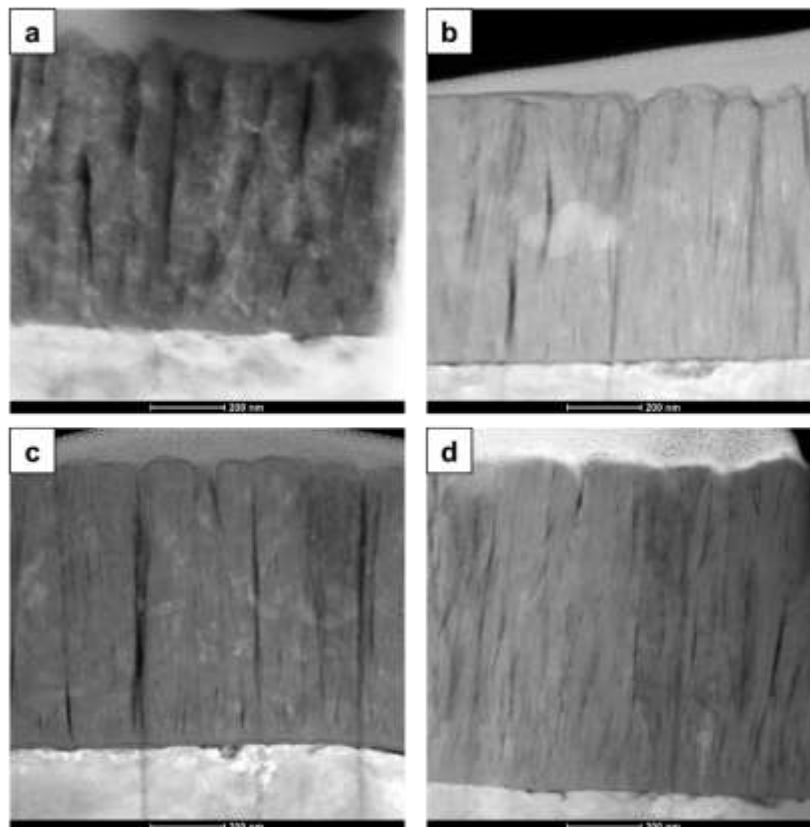


Figura 5.2.6.4. Micrografias obtidas por TEM no modo STEM-ADF mostrando a microestrutura geral dos recobrimentos com diferentes teores de magnésio: (a)  $\text{Ti}_{75}\text{Nb}_{20}\text{Mg}_5$ , (b)  $\text{Ti}_{72}\text{Nb}_{20}\text{Mg}_8$ , (c)  $\text{Ti}_{64}\text{Nb}_{20}\text{Mg}_{16}$  e (d)  $\text{Ti}_{55}\text{Nb}_{20}\text{Mg}_{25}$ .

O comportamento observado pode ser devido ao seguinte: conforme a solubilidade do magnésio na matriz aumenta, a orientação dos cristais e a estrutura da matriz vão se transformando com o aumento da fase cúbica ( $\beta$ ).

Isto tende a retardar o crescimento de grãos e partículas existentes, resultando em uma estrutura de partículas mais fina. Processos similares têm sido observados em filmes finos da liga Ti-Mg em que é aumentada a solubilidade entre eles [98,151].

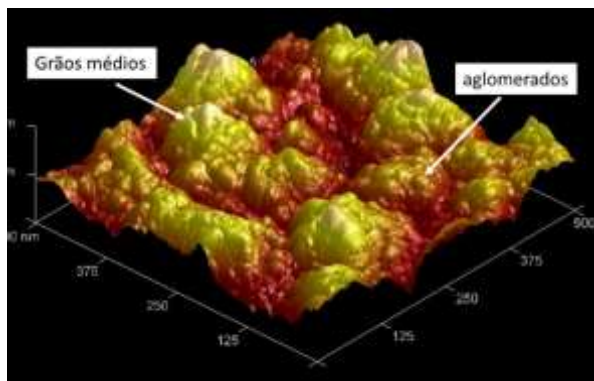


Figura 5.2.6.5. Imagens 3D de AFM de 500 nm<sup>2</sup> do recobrimento de Ti<sub>72</sub>Nb<sub>20</sub>Mg<sub>8</sub> evidenciando os grãos aglomerados devido as variáveis do processo.

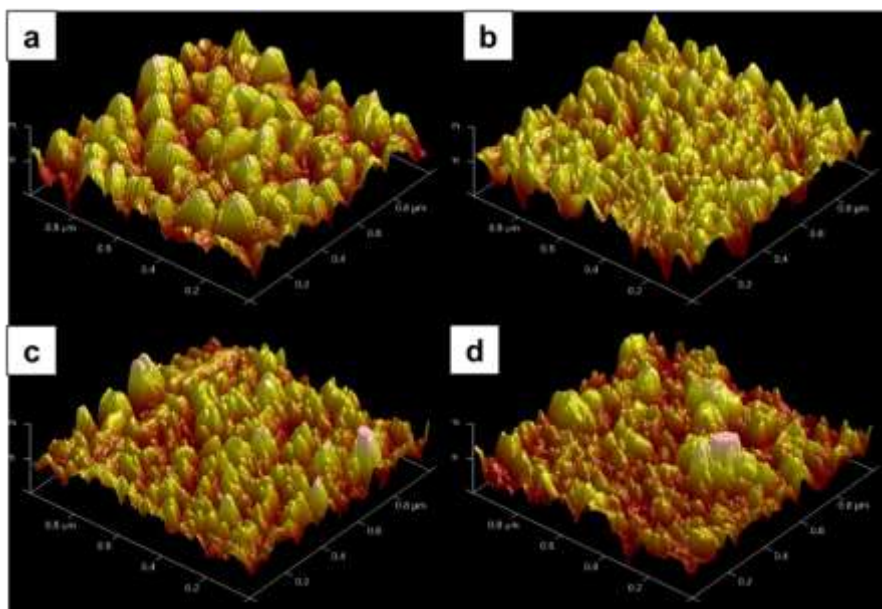


Figura 5.2.6.6. Imagens 3D de AFM de 1 μm<sup>2</sup> para os recobrimentos de TiNbMg: (a) Ti<sub>75</sub>Nb<sub>20</sub>Mg<sub>5</sub>, (b) Ti<sub>72</sub>Nb<sub>20</sub>Mg<sub>8</sub>, (c) Ti<sub>64</sub>Nb<sub>20</sub>Mg<sub>16</sub> e (d) Ti<sub>55</sub>Nb<sub>20</sub>Mg<sub>25</sub>.

### 5.2.7. Caracterização mecânica dos recobrimentos de Ti-Nb-Mg

A partir de experimentos de nanoindentação, seguindo os métodos de Oliver e Pharr [159], obtivemos os módulos de elasticidade e os valores da dureza dos recobrimentos de TiNbMg depositado por pulverização magneto-catódica, os quais são apresentados na Figura 5.2.7.1 e na Tabela 5.2.7.1.

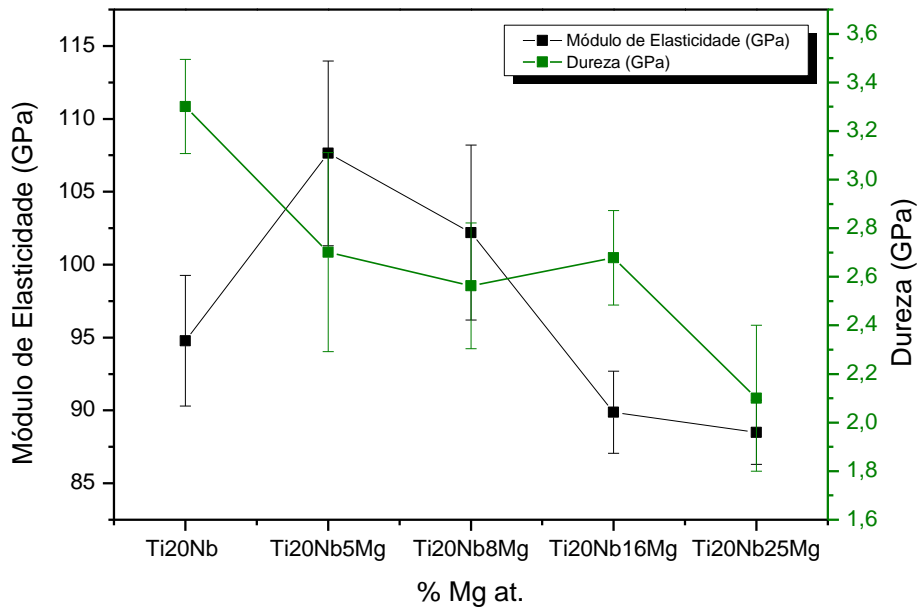


Figura 5.2.7.1. Variação do módulo de elasticidade e da dureza em função do teor de Mg nos recobrimentos TiNbMg sobre substrato de aço AISI 316L.

Tabela 5.2.7.1. Valores de módulo de elasticidade e dureza para os recobrimentos das ligas TiNbMg.

Ligas	Módulo (GPa)	Dureza (GPa)
Ti <sub>80</sub> Nb <sub>20</sub>	94 ± 4	3,3 ± 0,2
Ti <sub>75</sub> Nb <sub>20</sub> Mg <sub>5</sub>	107 ± 4	2,7 ± 0,4
Ti <sub>72</sub> Nb <sub>20</sub> Mg <sub>8</sub>	102 ± 5	2,5 ± 0,2
Ti <sub>64</sub> Nb <sub>20</sub> Mg <sub>16</sub>	89 ± 3	2,6 ± 0,2
Ti <sub>45</sub> Nb <sub>20</sub> Mg <sub>25</sub>	87 ± 2	2,1 ± 0,3

Dos resultados anteriores podemos observar que a diminuição do módulo e da dureza resultam da ação combinada das transformações de fase com o aumento no teor de Mg.

Para baixos teores de magnésio (5 e 8 % at.), as ligas exibem maior porcentagem da fase hexagonal, ocasionando um aumento do módulo de elasticidade. O aumento do teor de elemento de liga implica no aumento da porcentagem da fase cúbica, a qual apresenta um módulo menor que a fase hexagonal, causando a diminuição do módulo de elasticidade. Também é observado um pequeno aumento na dureza com o aumento no teor de magnésio entre 8 e 16%, o qual pode estar associado à diminuição de defeitos devido ao aumento energético que favorece a movimentação dos átomos durante o crescimento [130].

Foram também realizadas medidas de módulo de elasticidade para as amostras recobertas e para os substratos sem recobrimento utilizando a técnica de excitação por impulso. É possível observar uma redução em torno de 5 % em comparação ao módulo de elasticidade do aço inoxidável (Tabela 5.2.7.2), o que valida o seu potencial como tratamento de superfície para melhorar as propriedades de implantes tipo placas, parafusos, hastes, implantes dentários entre outros.

Tabela 5.2.7.2. Módulo de elasticidade para o substrato 316L e para as amostras recobertas com diferentes ligas de TiNbZr.

Ligas	Módulo (GPa)
316L	192 ± 5
Ti <sub>75</sub> Nb <sub>20</sub> Mg <sub>5</sub>	188 ± 4
Ti <sub>72</sub> Nb <sub>20</sub> Mg <sub>8</sub>	185 ± 4
Ti <sub>64</sub> Nb <sub>20</sub> Mg <sub>16</sub>	183 ± 3
Ti <sub>45</sub> Nb <sub>20</sub> Mg <sub>25</sub>	180 5

### 5.2.8 Aderência dos recobrimentos de Ti-Nb-Mg

A aderência do sistema recobrimento-substrato foi avaliada pelo ensaio de riscamento para as ligas de Ti-Nb-Mg depositadas sobre o substrato de 316L. Da mesma forma que com os recobrimentos das ligas de Ti-Nb-Zr, os recobrimentos analisados com o substrato apresentam um comportamento dúctil, em que a falha é causada pela deformação plástica e as cargas críticas são determinadas pelos defeitos do tipo lascamento (*spallation*), tipo encurvatura (*buckling*) ou tipo cunha (*wedging*) (Figura 5.2.8.1). Também foram analisadas as trilhas de riscamento com carga crescente de 0 a 50 N junto com as curvas obtidas para a determinação das cargas críticas  $L_{c1}$  e  $L_{c2}$  apresentadas na Figura 5.2.8.1.

Podemos observar um aumento nas cargas críticas com a variação de Mg. Neste caso, o fenômeno está associado a dois fatores: a transformação de  $\alpha$  para  $\beta$  e a diminuição da dureza com o aumento no teor de elemento de liga. Para baixos teores de Mg, a presença das duas fases no crescimento colunar do recobrimento facilita a formação de defeitos, apresentando as cargas críticas semelhantes ( $L_{c1}=14N$ ,  $L_{c2}= 20N$  e  $L_{c1}=9N$ ,  $L_{c2}= 18N$ , respectivamente). Para teores maiores, a fase cúbica dominante permite uma deformação plástica uniforme, aumentando assim as cargas críticas ( $L_{c1}=27N$ ,  $L_{c2}= 34N$  e  $L_{c1}= 36 N$ , respectivamente).

Quanto aos testes de nanodesgaste para as ligas de Ti-Nb-Mg, foram observados o mecanismo de desgaste adesivo e a deformação plástica de forma semelhante ao observado para as ligas de Ti-Nb-Zr (Figura 5.2.8.3).

Da mesma forma, foram obtidos os perfis de profundidade para as diferentes cargas (Figuras 5.2.8.4, 5.2.8.5 e 5.2.8.6), mostrando a diferença entre o perfil original e cada perfil após cada ciclo. Todos os recobrimentos apresentaram comportamento semelhante, sendo que os 10 primeiros ciclos, de um total de 30, removeram todo o material significativo, enquanto os ciclos subsequentes não contribuíram para o total de material desgastado.

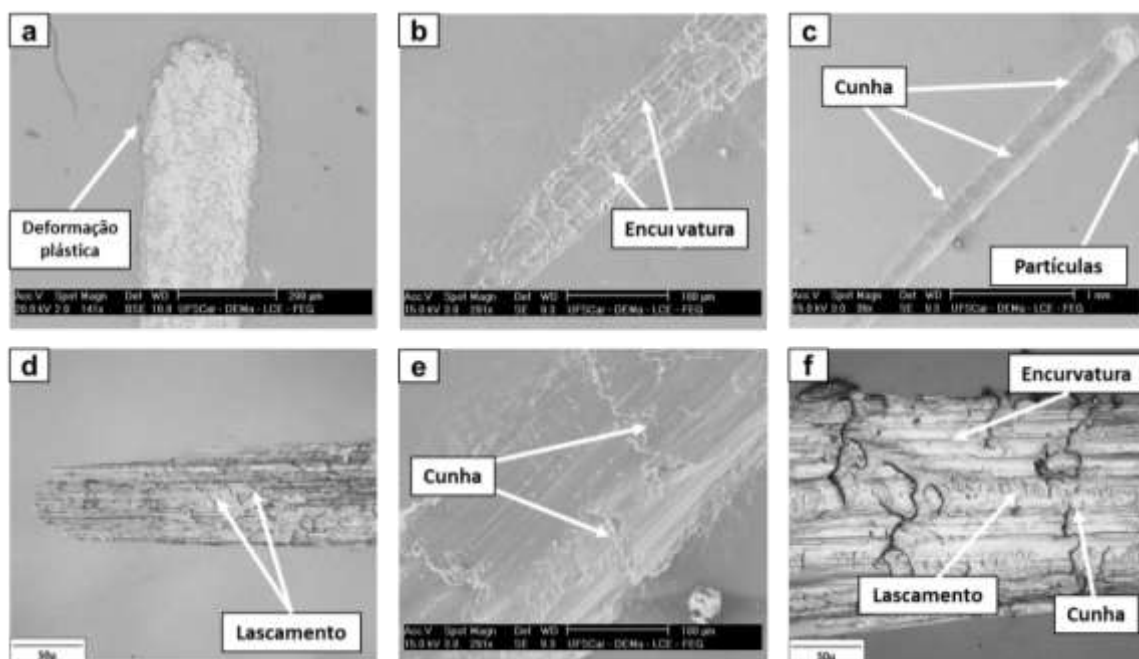


Figura 5.2.8.1. Micrografias de MEV no modo BSE (a), (b), (c) (e) e de microscopia ótica (d), (f) das trilhas de riscamento para as diferentes ligas Ti-Nb-Mg mostrando os tipos de falha apresentados por estes.

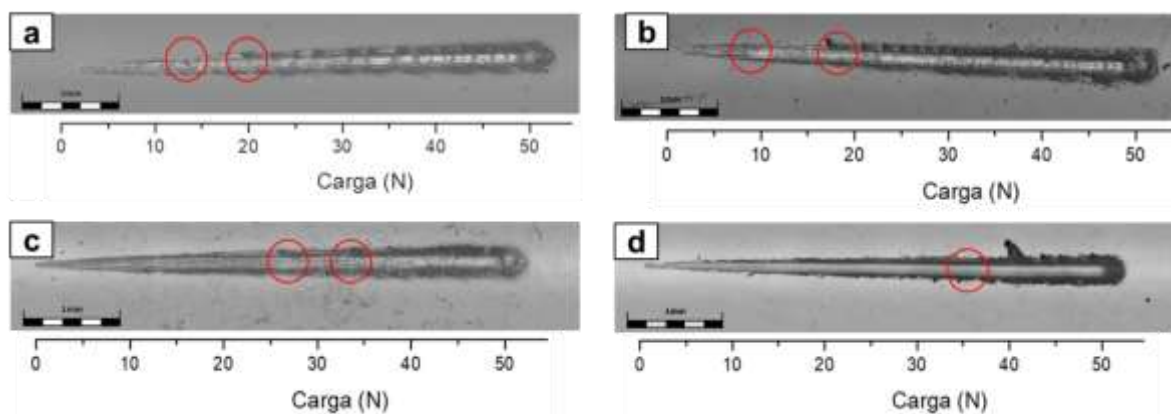


Figura 5.2.8.2. Imagens das trilhas de riscamento para a determinação das cargas críticas dos recobrimentos: (a) Ti<sub>75</sub>Nb<sub>20</sub>Mg<sub>5</sub>, (b) Ti<sub>72</sub>Nb<sub>20</sub>Mg<sub>8</sub>, (c) Ti<sub>64</sub>Nb<sub>20</sub>Mg<sub>16</sub> e (d) Ti<sub>55</sub>Nb<sub>20</sub>Mg<sub>25</sub>.



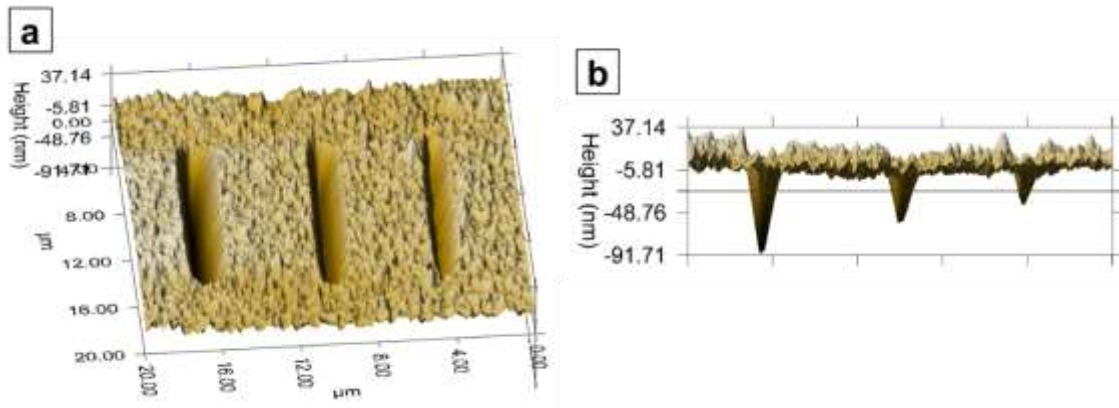


Figura 5.2.8.3. Imagens da superfície dos recobrimentos Ti-Nb-Mg após os testes de nanodesgaste para a diferentes cargas aplicadas (a) vista superior, (b) vista lateral.

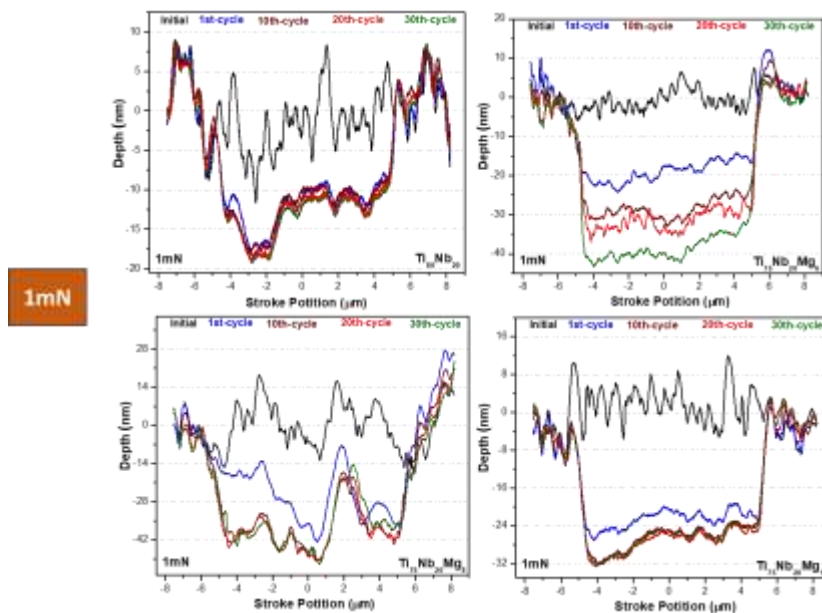


Figura 5.2.8.4. Perfis de profundidade dos diferentes recobrimentos analisados durante o teste de nanodesgaste. O material é removido principalmente pelos 10 primeiros ciclos, sendo que os ciclos subsequentes contribuem pouco para o volume total desgastado.



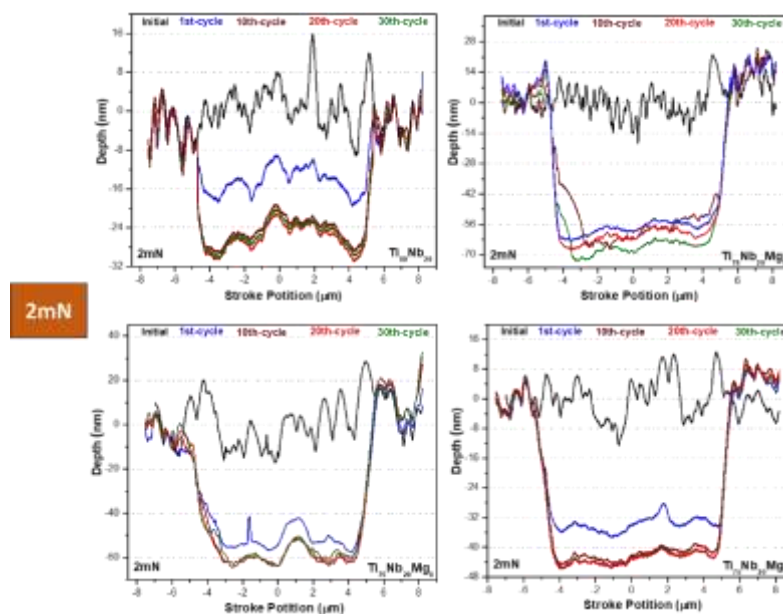


Figura 5.2.8.5. Perfis de profundidade dos diferentes recobrimentos analisados durante o teste de nanodesgaste. O material é removido principalmente pelos 10 primeiros ciclos, sendo que os ciclos subsequentes contribuem pouco para o volume total desgastado.

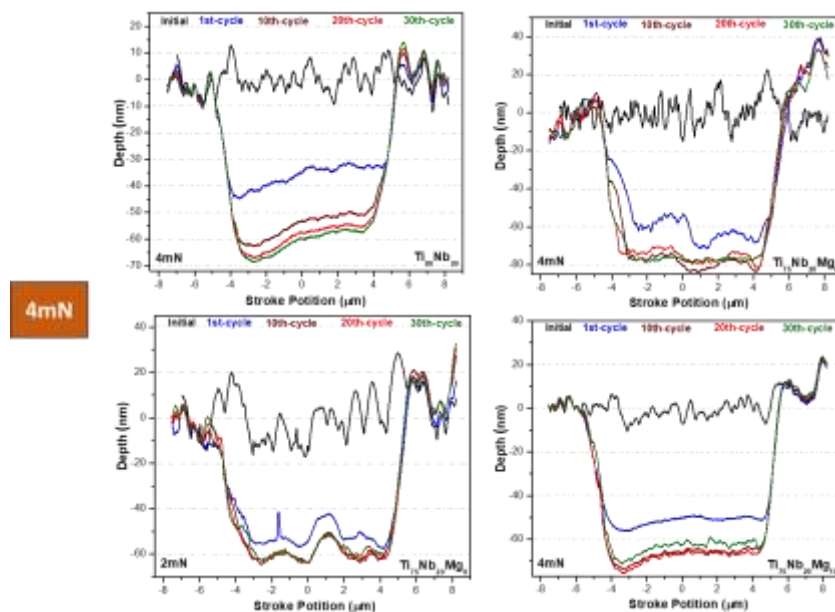


Figura 5.2.8.6. Perfis de profundidade dos diferentes recobrimentos analisados durante o teste de nanodesgaste. O material é removido principalmente pelos 10 primeiros ciclos, sendo que os ciclos subsequentes contribuem pouco para o volume total desgastado.

Para nenhuma das cargas testadas a profundidade excedeu a espessura dos recobrimentos, protegendo o substrato metálico do desgaste. Além disso, o volume de massa perdida em função da carga aplicada (Figura 5.2.8.7) mostrou que o aumento da carga levou a um aumento no volume desgastado, como é esperado para materiais dúcteis.

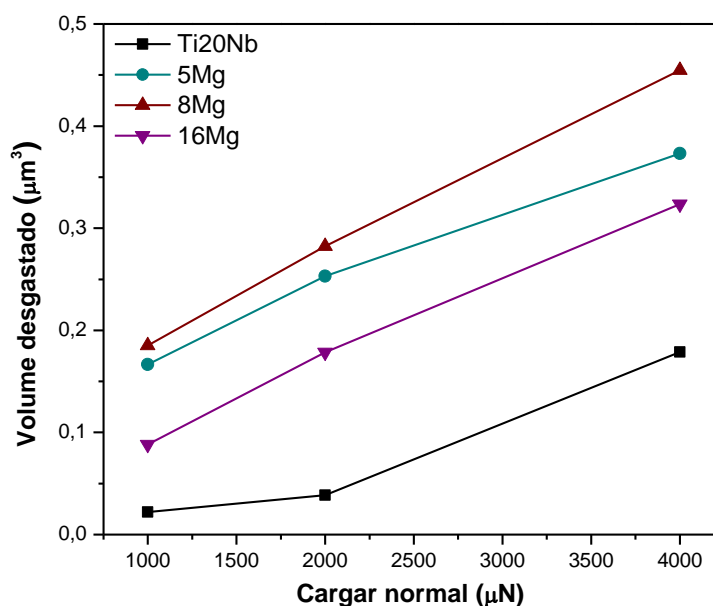


Figura 5.2.8.7. Volume de massa perdida em função da carga normal aplicada.

### 5.2.9. Caracterização química e biológica

A fim de se determinar a composição química das ligas tanto na superfície como no volume, assim como a distribuição elementar, foram realizados ensaios de EDS, XPS e testes *In-vitro* do crescimento celular para as ligas fundidas e os recobrimentos nas diferentes composições, de acordo com o descrito no capítulo 3. Primeiramente, foram realizados os mapeamentos químicos para todas as ligas, tanto fundidas como na forma de recobrimentos, mostrando uma homogeneidade na distribuição dos elementos de liga que é característica das soluções sólidas. No caso dos recobrimentos, não foi detectada a difusão na interface substrato-recobrimento (Figuras 5.2.9.1 a 5.2.9.11).



Figura 5.2.9.1. Micrografias obtidas por MEV que mostram os mapas elementares de EDS da amostra  $Ti_{50}Nb_{20}$  com a distribuição de Ti e Nb.

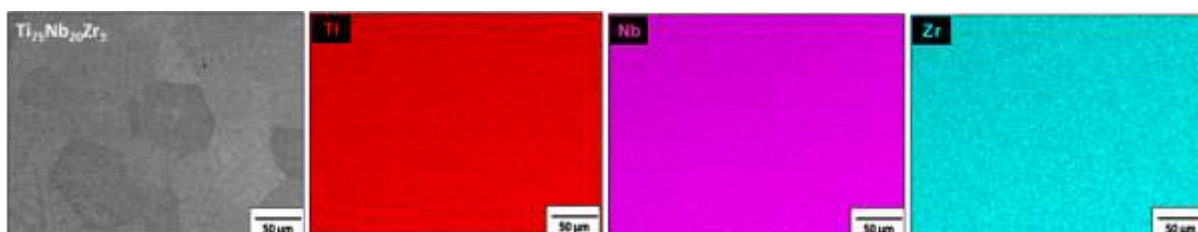


Figura 5.2.9.2. Micrografias obtidas por MEV que mostram os mapas elementares de EDS da amostra  $Ti_{75}Nb_{20}Zr_5$  com a distribuição de Ti, Nb e Zr.

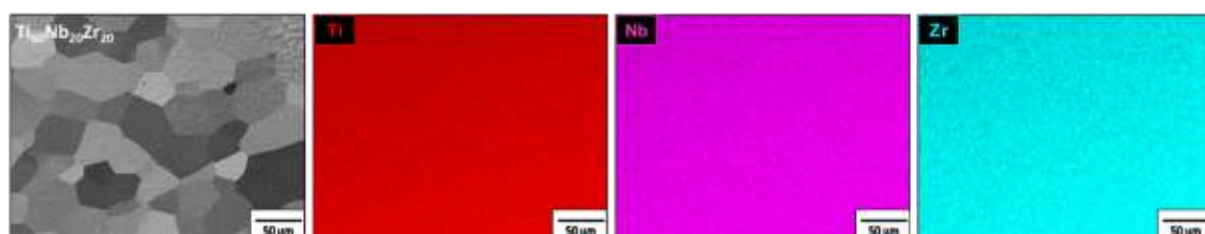


Figura 5.2.9.3. Micrografias obtidas por MEV que mostram os mapas elementares de EDS da amostra  $Ti_{60}Nb_{20}Zr_{20}$  com a distribuição de Ti, Nb e Zr.

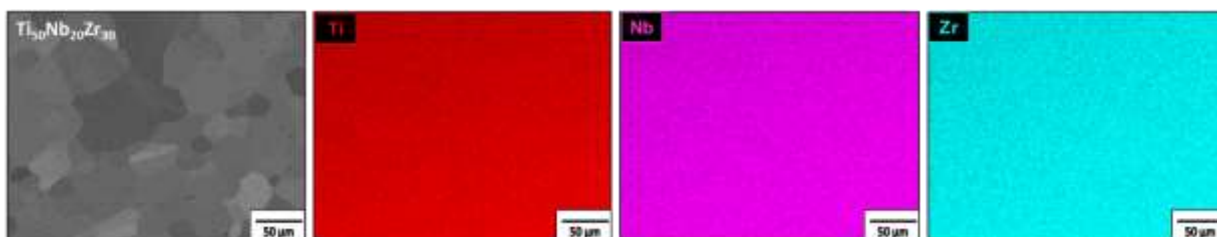


Figura 5.2.9.4. Micrografias obtidas por MEV que mostram os mapas elementares de EDS da amostra  $Ti_{50}Nb_{20}Zr_{30}$  com a distribuição de Ti, Nb e Zr.

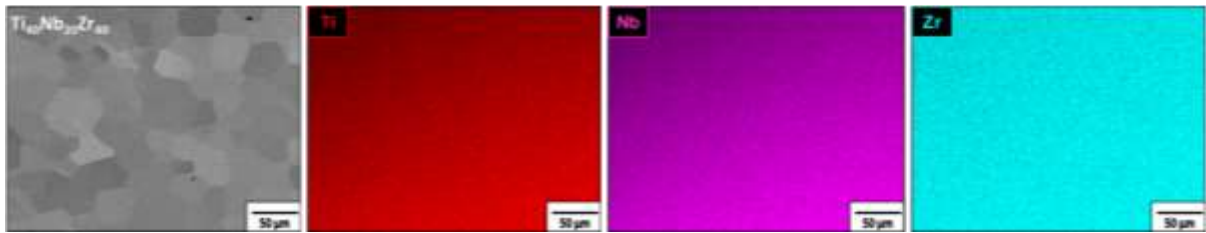


Figura 5.2.9.5. Micrografias obtidas por MEV que mostram os mapas elementares de EDS da amostra  $Ti_{40}Nb_{20}Zr_{40}$  com a distribuição de Ti, Nb e Zr.

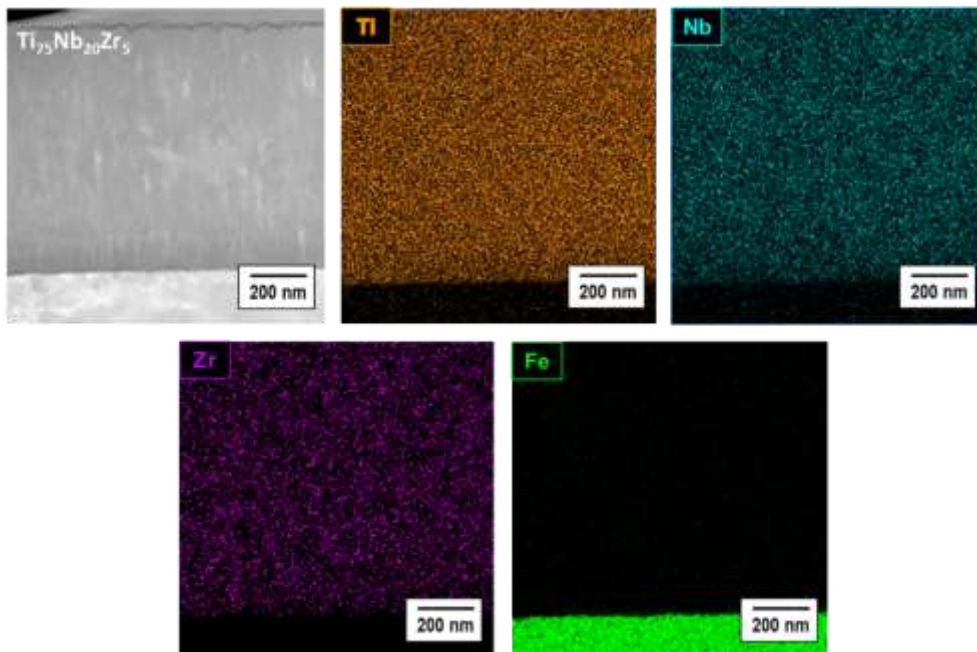


Figura 5.2.9.6. Micrografias obtidas por STEM que mostram os mapas elementares de EDS da amostra  $Ti_{75}Nb_{20}Zr_5$  com a distribuição de Ti, Nb, Zr e Fe.

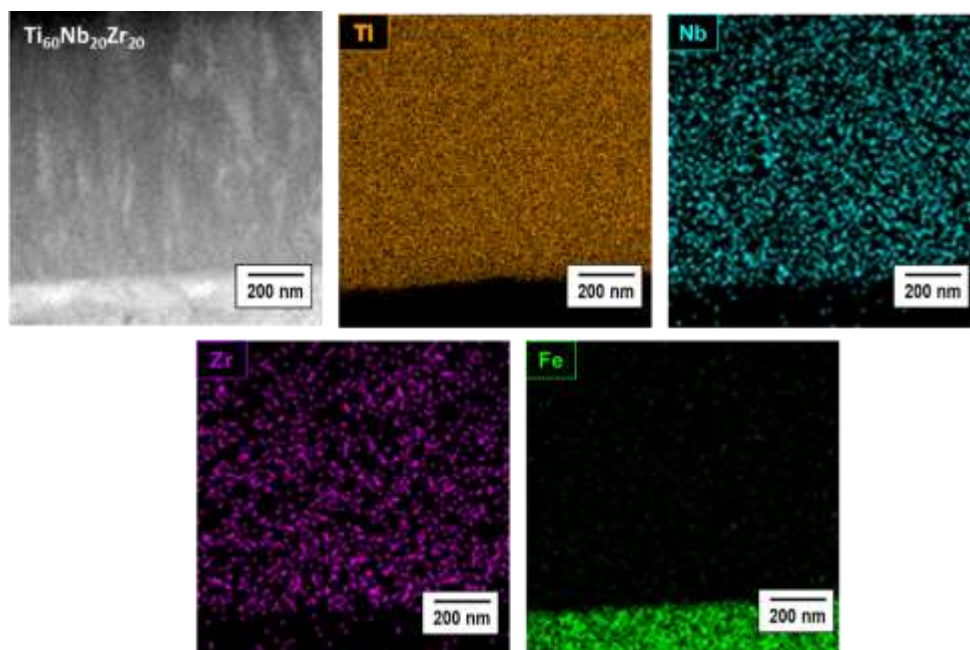


Figura 5.2.9.7. Micrografias obtidas por STEM que mostram os mapas elementares de EDS da amostra  $\text{Ti}_{60}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_{20}$  com a distribuição de Ti, Nb, Zr e Fe.

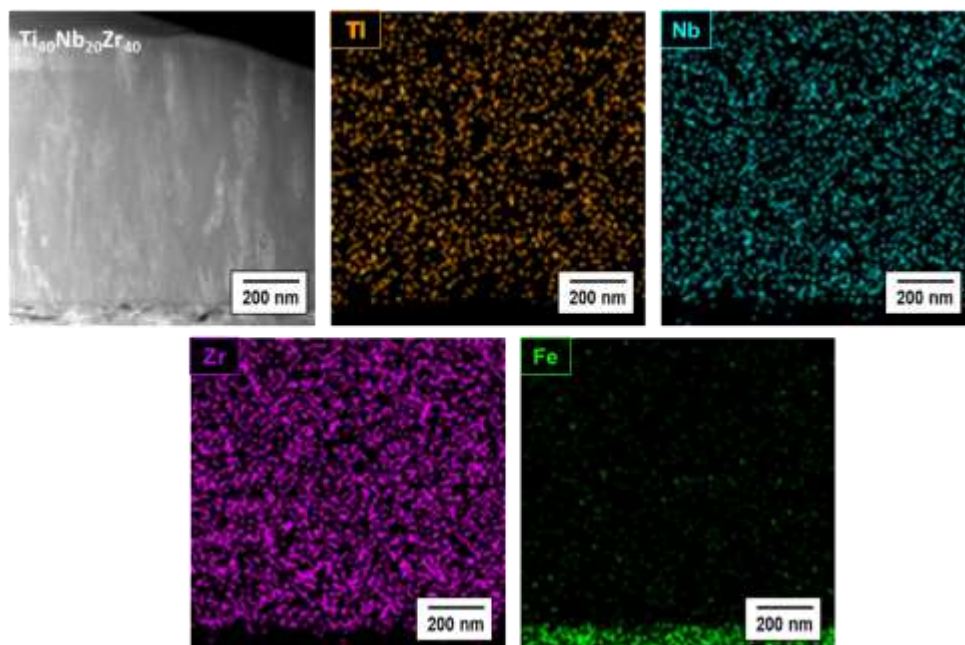


Figura 5.2.9.8. Micrografias obtidas por STEM que mostram os mapas elementares de EDS da amostra  $\text{Ti}_{40}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_{40}$  com a distribuição de Ti, Nb, Zr e Fe.



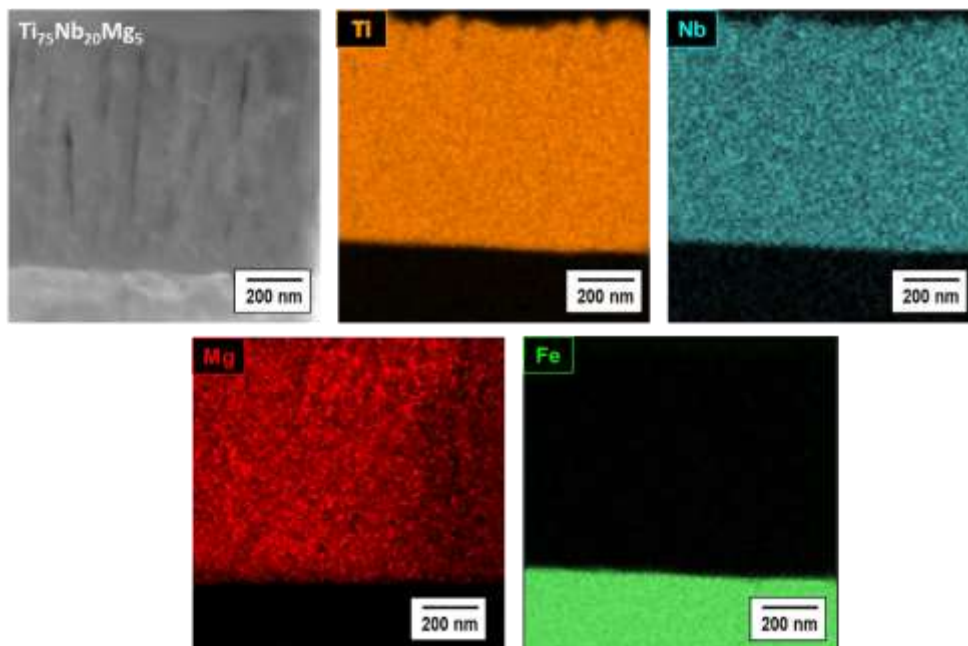


Figura 5.2.9.9. Micrografias obtidas por STEM que mostram os mapas elementares de EDS da amostra  $Ti_{75}Nb_{20}Mg_5$  com a distribuição de Ti, Nb, Mg e Fe.

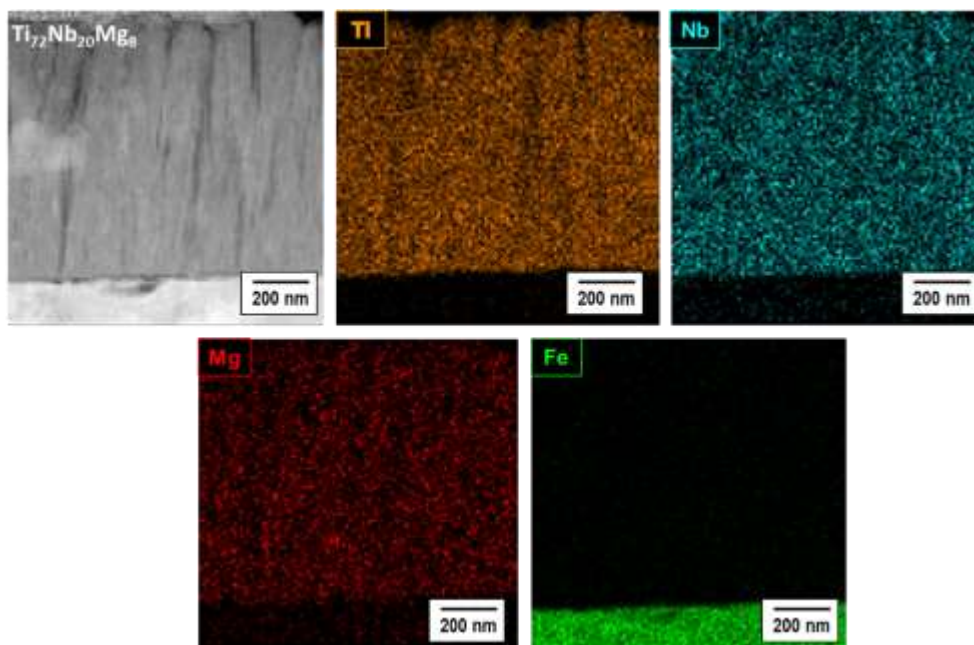


Figura 5.2.9.10. Micrografias obtidas por STEM que mostram os mapas elementares de EDS da amostra  $Ti_{72}Nb_{20}Mg_8$  com a distribuição de Ti, Nb, Mg e Fe.

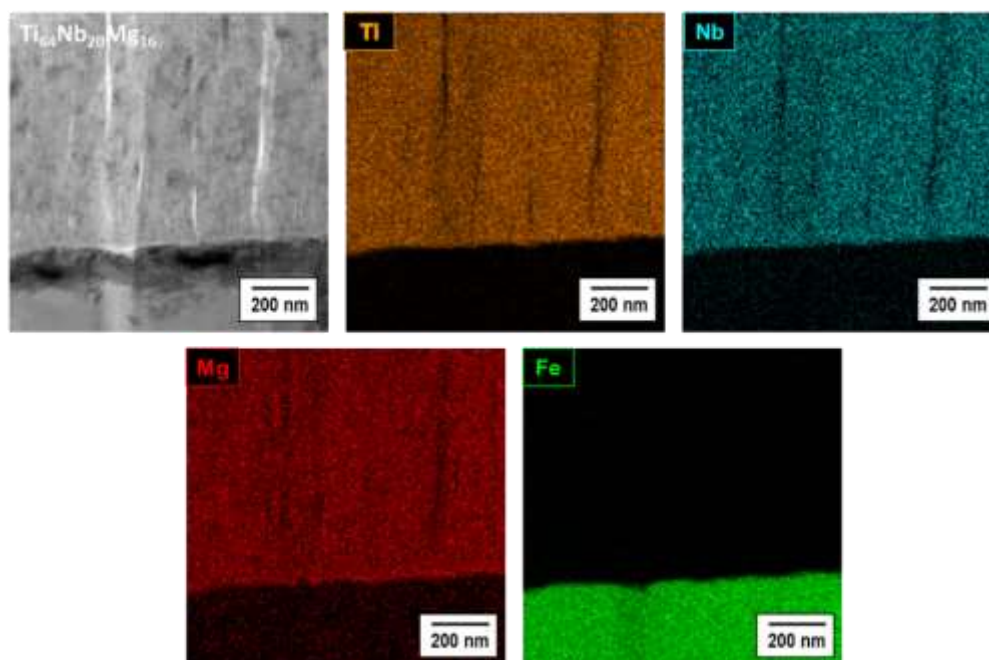


Figura 5.2.9.11. Micrografias obtidas por STEM que mostram os mapas elementares de EDS da amostra  $Ti_{64}Nb_{20}Mg_{16}$  com a distribuição de Ti, Nb, Mg e Fe.

Posteriormente, foram obtidos os espectros exploratórios e de alta resolução por XPS das amostras, obtendo-se as concentrações dos elementos na superfície (Tabelas 5.2.9.1 e 5.2.9.2). Os resultados mostram que, além dos metais Ti, Nb, Zr e Mg, apenas C e O estão presentes nas superfícies das amostras. Do mesmo modo, no caso dos recobrimentos, em nenhum foi detectado quaisquer traços de Fe, Cr e/ou Ni, sugerindo um bom recobrimento dos substratos com os filmes das diferentes ligas metálicas. O carbono observado em todas as amostras corresponde à contaminação da superfície. Finalmente, foram realizadas análises quantitativas das amostras por EDS (Tabela 5.2.9.3 e 5.2.9.4), para se obter as composições volumétricas das ligas fabricadas.

Tabela 5.2.9.1. Porcentagens atômicas das ligas fundidas de Ti-Nb-Zr e as razões entre as composições atômicas obtidas por XPS.

XPS - Fundidas (% at.)						
Amostra	C 1s	O 1s	Ti 2p	Nb 2p	Zr 3d	Ti/Nb/Zr
<b>Ti<sub>75</sub>Nb<sub>20</sub>Zr<sub>5</sub></b>	42,7	43,4	10,8	2,2	1,0	78/16/6
<b>Ti<sub>60</sub>Nb<sub>20</sub>Zr<sub>20</sub></b>	37,5	40,9	13,0	3,4	5,2	60/16/24
<b>Ti<sub>50</sub>Nb<sub>20</sub>Zr<sub>30</sub></b>	39,8	39,7	11,1	3,5	5,9	54/17/29
<b>Ti<sub>40</sub>Nb<sub>20</sub>Zr<sub>40</sub></b>	42,3	37,4	8,5	3,4	8,4	42/17/41

Tabela 5.2.9.2. Porcentagens atômicas dos recobrimentos de Ti-Nb-Zr e Ti-Nb-Mg com as respectivas razões entre as composições atômicas obtidas por XPS.

XPS - Recobrimentos (% at.)								
Amostra	C 1s	O 1s	Ti 2p	Nb 2p	Mg 2s	Zr 3d	Ti/Nb/Mg	Ti/Nb/Zr
<b>Ti<sub>75</sub>Nb<sub>20</sub>Zr<sub>5</sub></b>	40,8	41,2	13,1	3,6	-	1,3	-	73/20/7
<b>Ti<sub>60</sub>Nb<sub>20</sub>Zr<sub>20</sub></b>	34,7	43,1	14,0	4,0	-	4,2	-	63/18/19
<b>Ti<sub>50</sub>Nb<sub>20</sub>Zr<sub>30</sub></b>	33,4	44,1	11,7	3,6	-	7,3	-	52/16/32
<b>Ti<sub>40</sub>Nb<sub>20</sub>Zr<sub>40</sub></b>	38,2	40,5	9,0	3,8	-	9,6	-	40/17/43
<b>Ti<sub>75</sub>Nb<sub>20</sub>Mg<sub>5</sub></b>	56,9	28,0	7,6	2,1	5,4	-	50/14/36	-
<b>Ti<sub>72</sub>Nb<sub>20</sub>Mg<sub>8</sub></b>	59,5	26,1	4,9	1,6	8,0	-	34/11/55	-
<b>Ti<sub>64</sub>Nb<sub>20</sub>Mg<sub>16</sub></b>	47,6	32,1	5,1	1,5	12,6	-	27/8/65	-

Tabela 5.2.9.3. Porcentagens atômicas das ligas fundidas de Ti-Nb-Zr e as razões entre as composições atômicas obtidas por EDS.

EDS - Fundidas (% at.)					
Amostra	Ti	Nb	Zr	O	Ti/Nb/Zr
<b>Ti<sub>75</sub>Nb<sub>20</sub>Zr<sub>5</sub></b>	71,2	16,6	4,7	7,5	77/18/5
<b>Ti<sub>60</sub>Nb<sub>20</sub>Zr<sub>20</sub></b>	55,2	19,3	18,5	7,0	59/21/20
<b>Ti<sub>50</sub>Nb<sub>20</sub>Zr<sub>30</sub></b>	45,6	19,2	28,9	6,3	49/20/31
<b>Ti<sub>40</sub>Nb<sub>20</sub>Zr<sub>40</sub></b>	36,8	18,9	36,4	8,0	40/20/40



Tabela 5.2.9.4. Porcentagens atômicas dos recobrimentos de Ti-Nb-Zr e Ti-Nb-Mg com as respectivas razões entre as composições atômicas obtidas por EDS.

EDS – Recobrimentos (% at.)							
Amostra	Ti	Nb	Mg	Zr	O	Ti/Nb/Mg	Ti/Nb/Zr
<b>Ti<sub>75</sub>Nb<sub>20</sub>Zr<sub>5</sub></b>	67,3	22,1	-	5,7	3,8	-	70/23/6
<b>Ti<sub>60</sub>Nb<sub>20</sub>Zr<sub>20</sub></b>	55,9	21,6	-	18,9	3,4	-	58/22/20
<b>Ti<sub>50</sub>Nb<sub>20</sub>Zr<sub>30</sub></b>	47,1	18,6	-	31,2	2,9	-	49/19/32
<b>Ti<sub>40</sub>Nb<sub>20</sub>Zr<sub>40</sub></b>	36,9	19,8	-	39,9	3,5	-	38/21/41
<b>Ti<sub>75</sub>Nb<sub>20</sub>Mg<sub>5</sub></b>	76,1	15,4	4,4	-	4,0	79/16/5	
<b>Ti<sub>72</sub>Nb<sub>20</sub>Mg<sub>8</sub></b>	74,4	14,0	6,6	-	4,7	78/15/7	
<b>Ti<sub>64</sub>Nb<sub>20</sub>Mg<sub>16</sub></b>	65,5	15,1	13,9	-	5,7	69/16/15	

Dos resultados anteriores, é possível observar que para os recobrimentos de Ti-Nb-Zr existe uma variação na composição da superfície (XPS) entre 3 e 4 % at. das composições nominais em comparação aos resultados obtidos no volume dos materiais (EDS), nos quais a variação entre as medidas experimentais e os teores nominais é de aproximadamente 2 % at. Assim, pode-se observar que a composição se manteve praticamente constante com a profundidade dos recobrimentos, corroborando o efeito do oxigênio na composição superficial e confirmado que esses filmes são interessantes para a aplicação em interações biomoleculares [21].

Para os recobrimentos de Ti-Nb-Mg, observamos que o teor de magnésio na superfície aumenta com o aumento de Mg na liga até o ponto de ultrapassar o teor do Ti e do Nb, os quais são reduzidos com o aumento no teor de elemento de liga. Este comportamento é devido ao fato que o magnésio é o elemento mais reativo da liga e, portanto, quando o recobrimento entra em contato com o ambiente forma uma camada passivante, principalmente com o Mg e o Ti e, em menor proporção, com o Nb. Estudos com recobrimentos binários de Ti-Mg mostram um efeito similar na composição superficial [98,152].

A fim de se determinar o efeito do ambiente na oxidação dos materiais, foram analisados os espectros de alta resolução para todas as ligas de Ti-Nb-Zr e Ti-

Nb-Mg. As posições e as concentrações para todos os estados de oxidação dos elementos se encontram registradas nas Tabelas 5.2.9.5 e 5.2.9.6. No caso das ligas de Ti-Nb-Zr, foram identificados os componentes correspondentes aos espectros Ti 2p, Nb 3d e Zr 3d dos elementos de liga, assim como os espectros O1s e C1s. Para os espectros Ti 2p, observamos a presença do titânio metálico ( $Ti^0 = 454$  eV) e dos óxidos TiO ( $Ti^{+2} = 455$  eV),  $Ti_2O_3$  ( $Ti^{+3} = 456$  eV) e  $TiO_2$  ( $Ti^{+4} = 458$  eV). Para os espectros Nb 3d, foram identificados Nb metálico ( $Nb^0 = 202$  eV) e os óxidos NbO ( $Nb^{+2} = 203$  eV),  $Nb_2O_3$  ( $Nb^{+4} = 204$  eV),  $NbO_2$  ( $Nb^{+3} = 205$  eV) e  $Nb_2O_5$  ( $Nb^{+5} = 207$  eV). Os espectros Zr 3d apresentam componentes associados ao Zr metálico e ao  $ZrO_2$  ( $Zr^{+4} = 182$  eV).

Tabela 5.2.9.5. Posições e quantidades atômicas dos estados de oxidação para as diferentes ligas fundidas de Ti-Nb-Zr.

Amostra	C 1s	O 1s	Ti 2p	Nb 3d	Zr 3d
<b>Ti<sub>75</sub>Nb<sub>20</sub>Zr<sub>5</sub></b>	284,8 (73%)	530,57 (54%)	453,3 (4%)	202,7 (7%)	178,8 (5%)
	286,01 (20%)	532,12 (34%)	455 (3%)	204,5 (5%)	182,8 (95%)
	287,35 (7%)	533,38 (12%)	457,2 (20%)	207,6 (88%)	
			458,6 (73%)		
<b>Ti<sub>60</sub>Nb<sub>20</sub>Zr<sub>20</sub></b>	284,8 (81%)	530,4 (55%)	454,2 (4%)	202,5 (6%)	178,2 (2%)
	285,9 (14%)	532,05 (33%)	455,9 (6%)	204,4 (5%)	182,4 (98 %)
	288,8 (5%)	533,3 (12%)	456,8 (6%)	207,3 (89%)	
			458,8 (84%)		
<b>Ti<sub>50</sub>Nb<sub>20</sub>Zr<sub>30</sub></b>	284,8 (64%)	530,6 (35%)	453,5 (5%)	202,8 (5%)	178,1 (3%)
	285,81 (26%)	532,4 (51%)	455,5 (5%)	205,1 (4%)	182,4 (97%)
	288,62 (10%)	533,4 (14%)	456,9 (6%)	207,7 (91%)	
			458,6 (84%)		
<b>Ti<sub>40</sub>Nb<sub>20</sub>Zr<sub>40</sub></b>	284,8 (78%)	530,2 (42%)	454,36 (2%)	202,5 (8%)	178,6 (5%)
	286 (13%)	531,5 (38%)	455,33 (2%)	204,2 (2%)	182,87(95%)
	287,3 (4%)	532,7 (20%)	456,51 (2%)	207,3 (90%)	
	288,8 (5%)		459,03 (94%)		

Por último, temos que os espectros O 1s correspondem predominantemente aos óxidos metálicos, devido à reatividade do oxigênio com os metais das ligas, e, em menor proporção, às ligações de oxigênio com o carbono. O carbono é um contaminante que sempre está presente nas superfícies metálicas, devido à adsorção de CO, CO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos provenientes do ambiente e/ou do solvente usado na limpeza das amostras.

Tabela 5.2.9.6. Posições e quantidades atômicas dos estados de oxidação para as diferentes ligas de Ti-Nb-Zr na forma de recobrimentos nanoestruturados.

Amostra	C 1s	O 1s	Ti 2p	Nb 3d	Zr 3d
<b>Ti<sub>75</sub>Nb<sub>20</sub>Zr<sub>5</sub></b>	284,8 (73%)	530,3 (62 %)	453,7 (5%)	202,2 (27%)	178,6 (3%)
	288,7 (13%)	531,6 (27 %)	455 (5%)	204,7 (12%)	182,5 (97%)
	286,5 (14%)	532,8 (11%)	456,6 (5%)	205,8 (10%)	
			458,8 (85%)	207,5 (51 %)	
<b>Ti<sub>60</sub>Nb<sub>20</sub>Zr<sub>20</sub></b>	284,8 (73%)	530,5 (65%)	454 (3%)	202,6 (15%)	178,9 (5%)
	288,9 (10%)	531,8 (26 %)	455,3 (3%)	205 (13%)	182,7 (95 %)
	286,6 (17 %)	533,1 (9 %)	456,9 (6%)	207,5 (72%)	
			459 (88%)		
<b>Ti<sub>50</sub>Nb<sub>20</sub>Zr<sub>30</sub></b>	284,8 (68 %)	530,65 (62 %)	453,9 (3%)	202,6 (10%)	178,8 (5%)
	286,9 (15 %)	531,9 (28 %)	455,2 (3%)	205,2 (11%)	182,8 (95%)
	288 (17 %)	533,3 (10%)	457 (6%)	207,7 (79%)	
			459,1(80%)		
<b>Ti<sub>40</sub>Nb<sub>20</sub>Zr<sub>40</sub></b>	284,8 (71%)	530,6 (61%)	453,6 (2%)	202,7 (5%)	178,8 (4%)
	286,9 (15 %)	532 (28 %)	455,5 (3%)	205,1 (10%)	182,8 (96%)
	288 (14%)	533,3 (11%)	457 (3%)	207,7 (85% )	
			459,1 (92%)		

As Figuras 5.2.9.12, 5.2.9.13, 5.2.9.14 e 5.2.9.15 correspondem aos espectros de alta resolução das ligas de TiNbZr, que evidenciam os estados de oxidação de forma representativa para todo o conjunto de amostras analisadas. Observa-se que TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e ZrO<sub>2</sub> estão em maior quantidade para todas as amostras devido ao fato destes óxidos serem termodinamicamente mais estáveis.

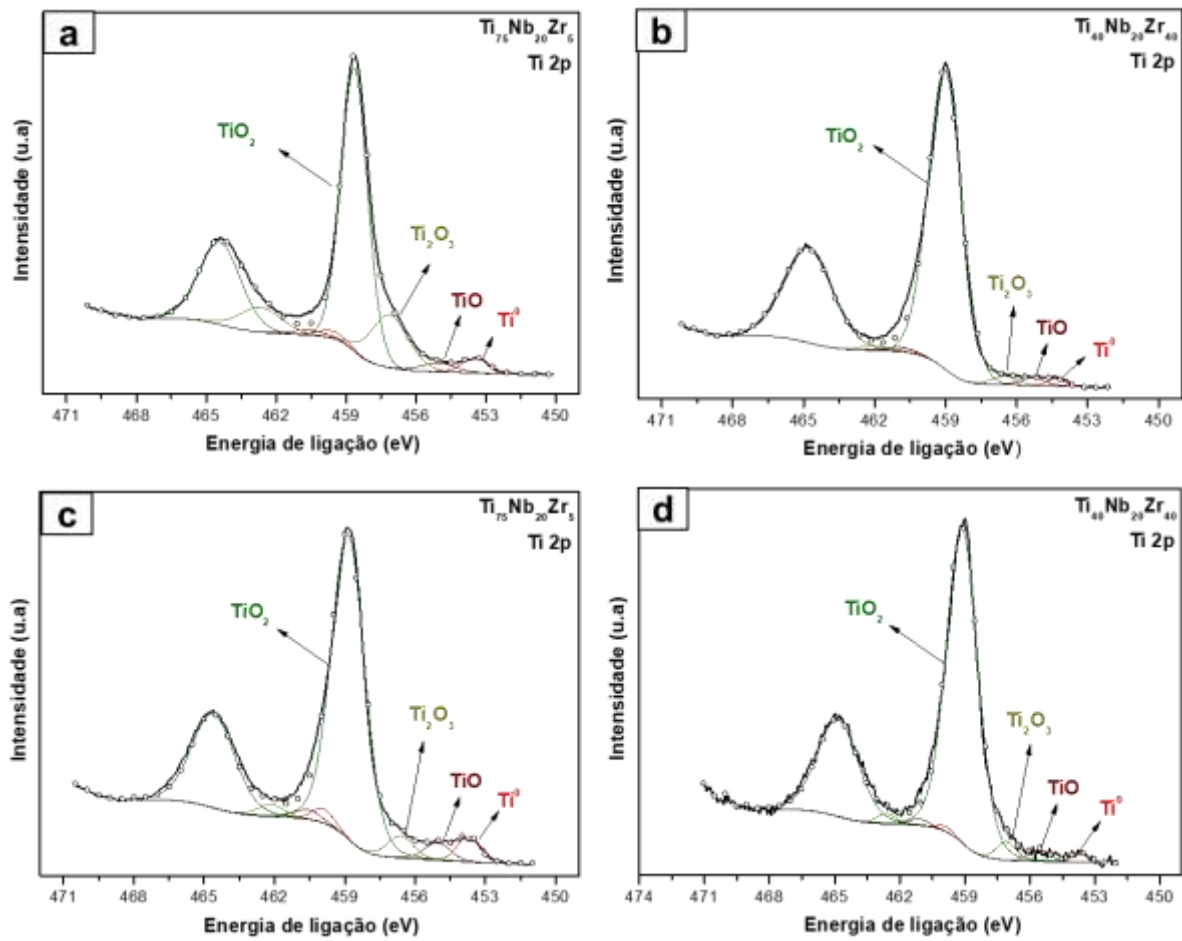


Figura 5.2.9.12. Espectros de alta resolução de Ti 2p das ligas de TiNbZr: (a)  $\text{Ti}_{75}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_5$ , (b)  $\text{Ti}_{40}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_{40}$  fundidas e (c)  $\text{Ti}_{75}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_5$  e (d)  $\text{Ti}_{40}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_{40}$  na forma de recobrimento nanoestruturados.

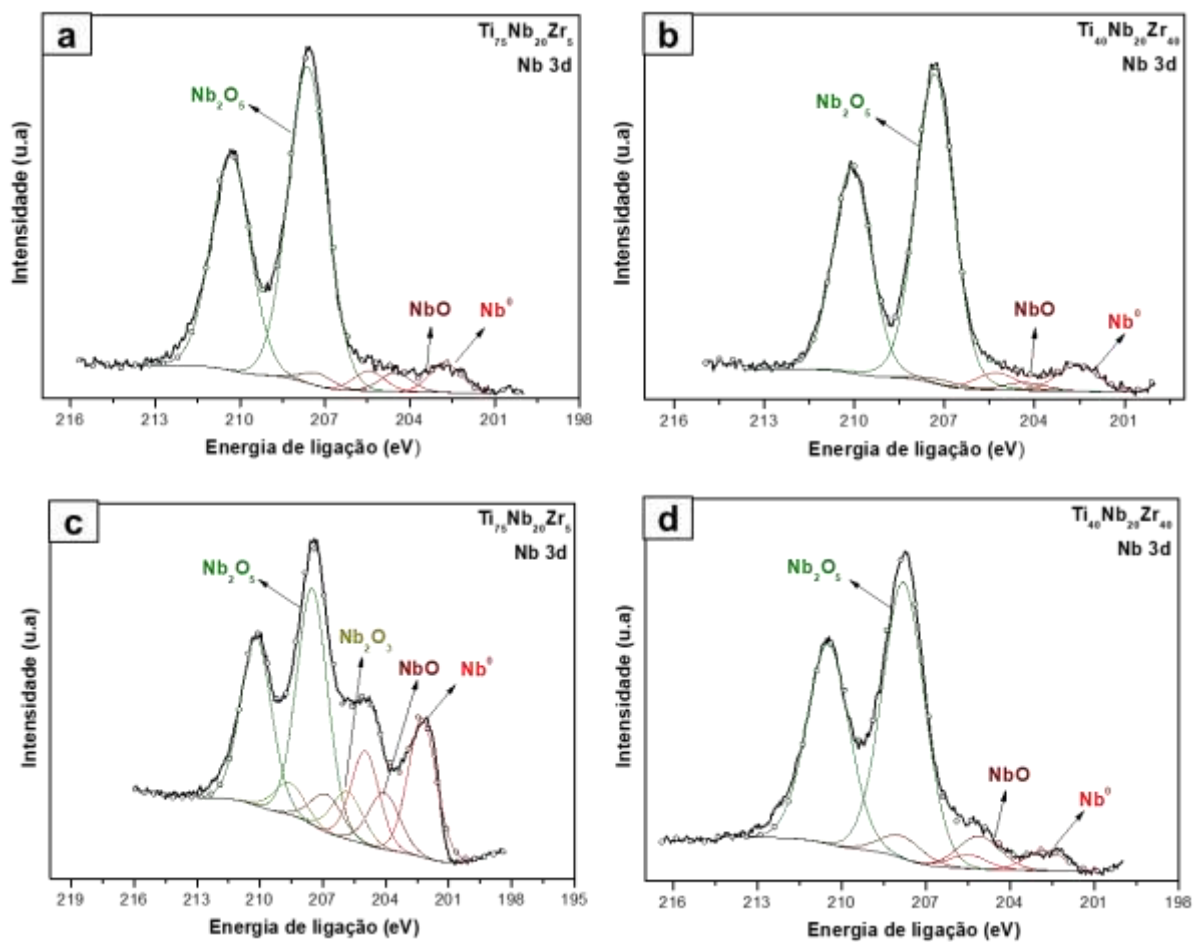


Figura 5.2.9.13. Espectros de alta resolução de Nb 3d das ligas de TiNbZr: (a)  $Ti_{75}Nb_{20}Zr_5$ , (b)  $Ti_{40}Nb_{20}Zr_{40}$  fundidas e (c)  $Ti_{75}Nb_{20}Zr_5$  e (d)  $Ti_{40}Nb_{20}Zr_{40}$  na forma de recobrimento nanoestruturados.

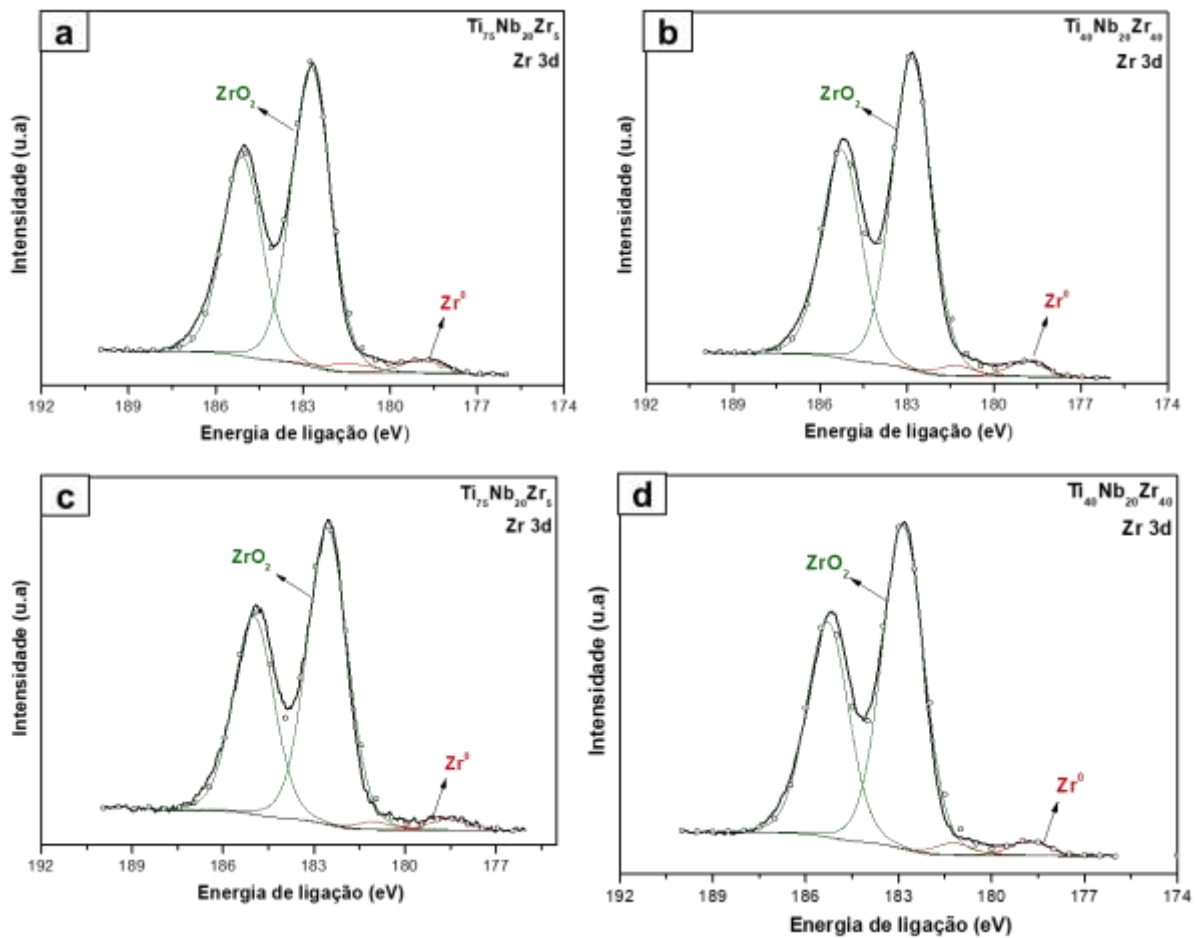


Figura 5.2.9.14. Espectros de alta resolução de Zr 3d das ligas de TiNbZr: (a)  $Ti_{75}Nb_{20}Zr_5$ , (b)  $Ti_{40}Nb_{20}Zr_{40}$  fundidas e (c)  $Ti_{75}Nb_{20}Zr_5$  e (d)  $Ti_{40}Nb_{20}Zr_{40}$  na forma de recobrimento nanoestruturados.

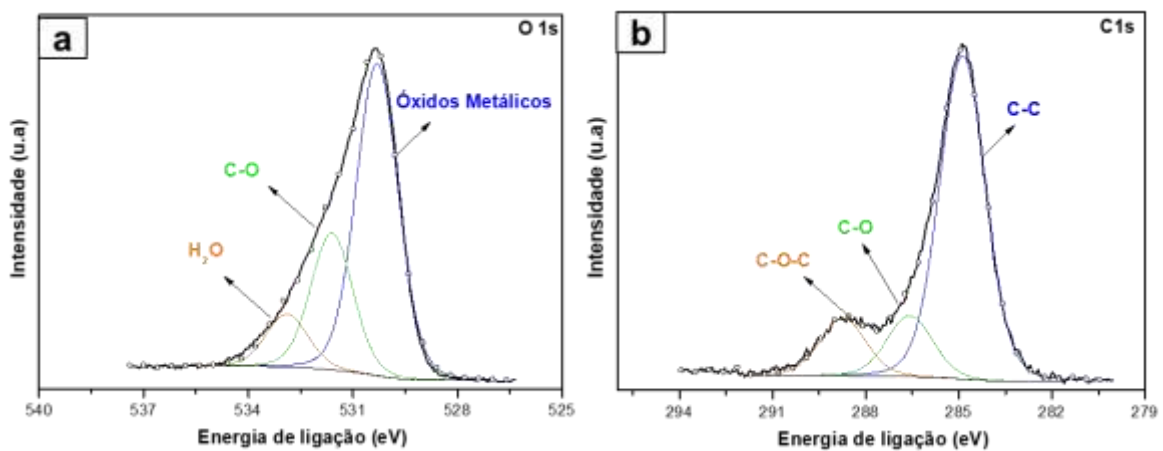


Figura 5.2.9.15. Espectros de alta resolução de (a) O 1s e (b) C 1s das ligas Ti-Nb-Zr.

Da mesma forma foram identificados os componentes dos espectros Ti 2p, Nb 3d e Mg 2s correspondentes aos elementos de liga para as ligas Ti-Nb-Mg, além dos espectros O 1s e C 1s, registrando as posições e as concentrações para todos os estados de oxidação dos elementos nas Tabela 5.2.9.7

Tabela 5.2.9.7. Posições e quantidades atômicas dos estados de oxidação para as diferentes ligas de Ti-Nb-Mg na forma de recobrimentos nanoestruturados.

Amostra	C 1s	O 1s	Ti 2p	Nb 3d	Mg 2s
<b>Ti<sub>75</sub>Nb<sub>20</sub>Mg<sub>5</sub></b>	284,8 (84%)	530,7 (53 %)	454,1 (10%)	202,6 (21%)	89,9
	286,6 (9%)	532,2 (33 %)	455,4 (9%)	203,8 (14%)	
	288,7 (7 %)	533,6 (14%)	456,9 (11%)	205,3 (12%)	
			459,2 (70%)	207,6 (54%)	
<b>Ti<sub>72</sub>Nb<sub>20</sub>Mg<sub>8</sub></b>	284,8 (78 %)	530,5 (42%)	453,9 (6%)	202,3 (15%)	89,6
	286,4 (12%)	532,1 (42%)	455,2 (6%)	203,6 (13%)	
	288,7 (10%)	533,46 (16%)	456,6 (11%)	205,1 (12%)	
			458,9 (77%)	207,4 (60%)	
<b>Ti<sub>65</sub>Nb<sub>20</sub>Mg<sub>16</sub></b>	284,8 (71 %)	530,5 (41 %)	454,1 (6%)	202,5 (15%)	89,8
	286,2 (18%)	532,2 (42%)	455,4 (5%)	204 (10%)	
	288,3 (11%)	533,5 (17%)	456,5 (9%)	205,2 (10%)	
			458,9 (80%)	207,4 (64%)	

Para os espectros de titânio e o nióbio, observamos um comportamento similar ao das ligas com Zr, evidenciando presença do titânio metálico (Ti<sup>0</sup>) e dos óxidos TiO (Ti<sup>+2</sup>), Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ti<sup>+3</sup>) e TiO<sub>2</sub> (Ti<sup>+4</sup>), assim como do Nb metálico (Nb<sup>0</sup>) e dos óxidos NbO (Nb<sup>+2</sup>), Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Nb<sup>+4</sup>), NbO<sub>2</sub> (Nb<sup>+3</sup>) e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Nb<sup>+5</sup>). Os espectros Mg 2s apresentam unicamente o pico correspondente ao MgO (Mg<sup>+2</sup> = 89 eV). Os espectros O 1s e C 1s apresentam o mesmo comportamento que as ligas TiNbZr. As Figuras 5.2.9.16, 5.2.9.17, 5.2.9.18 e 5.2.9.19 apresentam os espectros de alta resolução das ligas de Ti-Nb-Mg, que evidenciam os estados de oxidação de forma representativa para todo o conjunto de amostras analisadas.

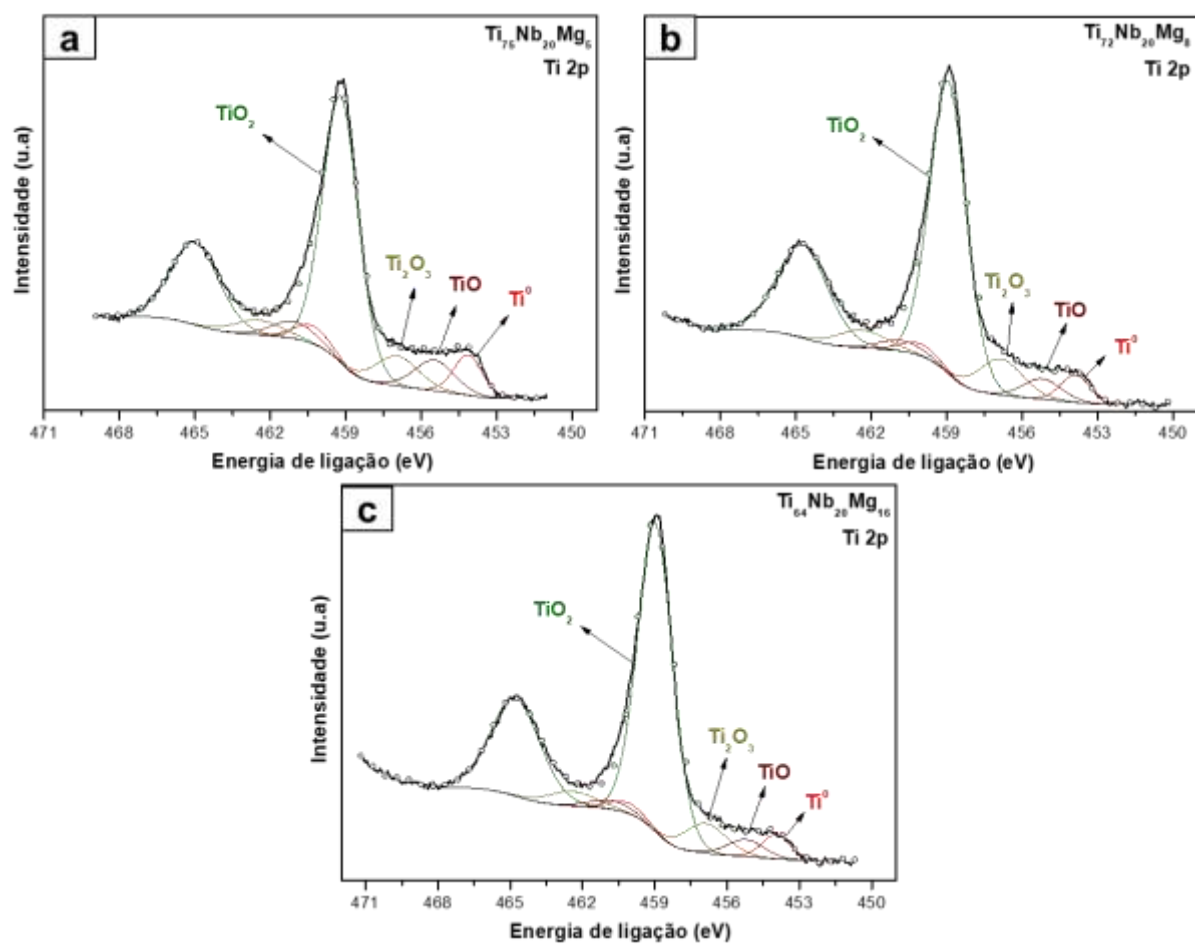


Figura 5.2.9.16. Espectros de alta resolução Ti 2p dos recobrimentos de (a)  $\text{Ti}_{75}\text{Nb}_{20}\text{Mg}_5$ , (b)  $\text{Ti}_{72}\text{Nb}_{20}\text{Mg}_8$  e (c)  $\text{Ti}_{65}\text{Nb}_{20}\text{Mg}_{16}$ .



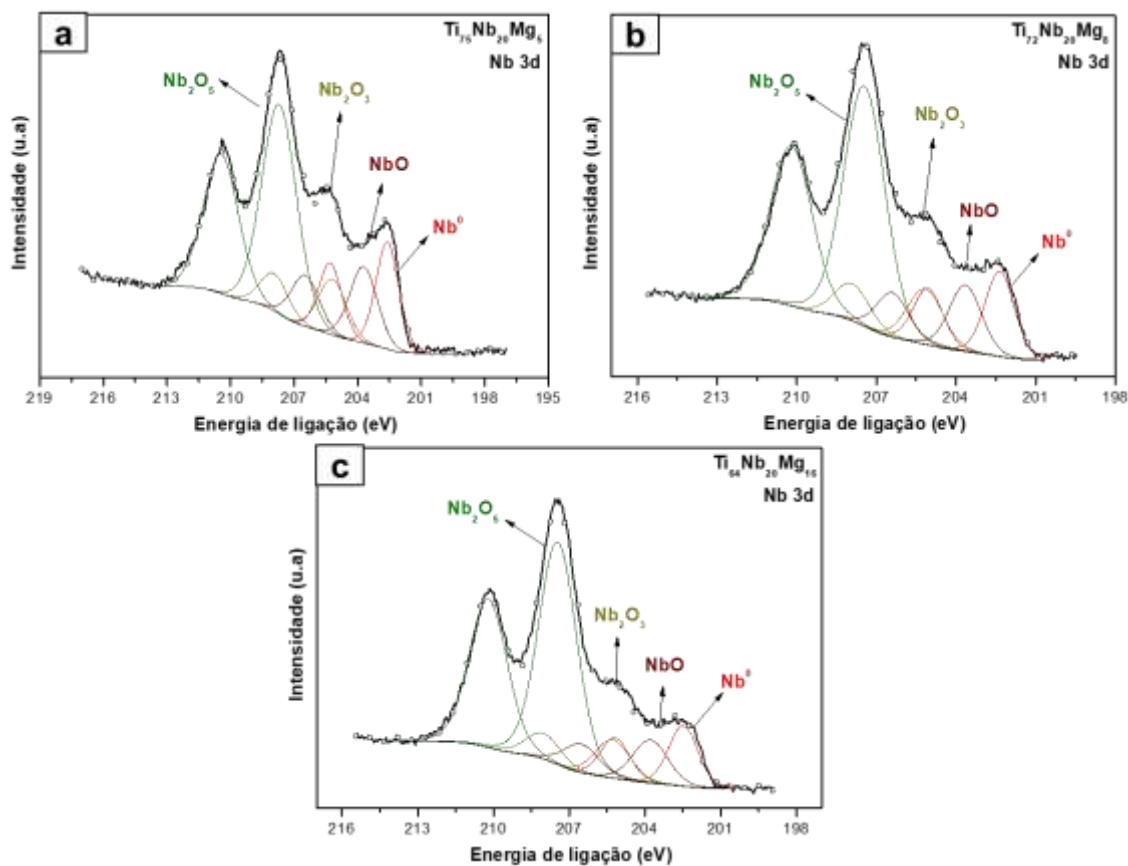


Figura 5.2.9.17. Espectros de alta resolução Nb 3d dos recobrimentos de (a) Ti<sub>75</sub>Nb<sub>20</sub>Mg<sub>5</sub>, (b) Ti<sub>72</sub>Nb<sub>20</sub>Mg<sub>8</sub>, (c) Ti<sub>65</sub>Nb<sub>20</sub>Mg<sub>16</sub>.

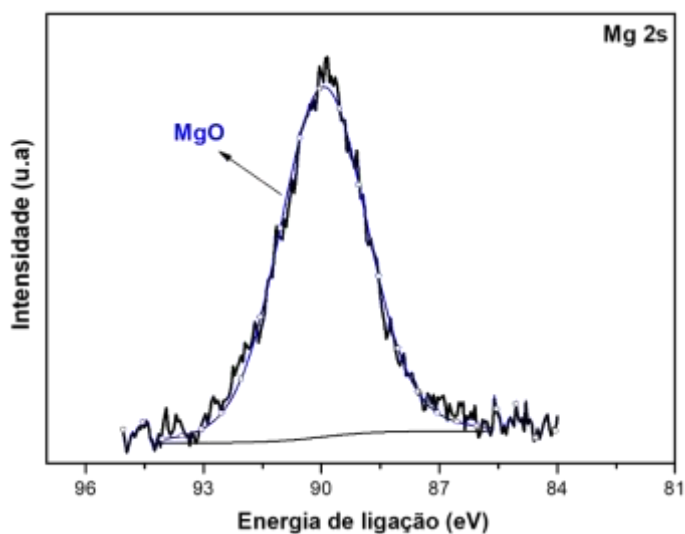


Figura 5.2.9.18. Espectro de alta resolução Mg 2s dos recobrimentos de TiNbMg.

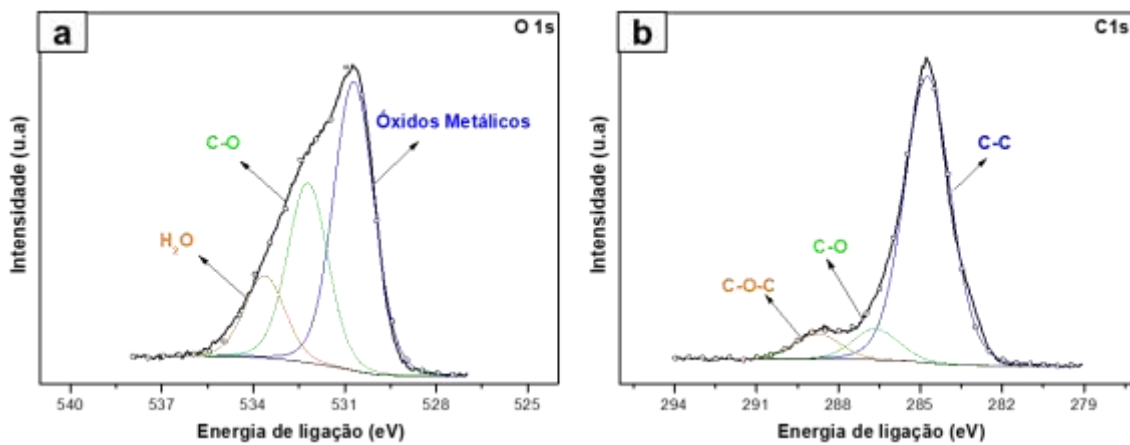


Figura 5.2.9.19. Espectros de alta resolução de (a) O 1s e (b) C 1s. das ligas Ti-Nb-Mg.

Com o total dos resultados apresentados, podemos dizer que o ambiente tem um efeito nas diferentes ligas de Ti-Nb-Zr e Ti-Nb-Mg, favorecendo o crescimento de camadas de óxidos a partir dos metais que compõem as ligas. A composição final destas camadas depende da reatividade dos elementos com o ambiente. Para os filmes de Ti-Nb-Zr, temos que a camada passivante é composta principalmente por óxidos de Ti e Zr e, em menor proporção, óxidos de Nb. Para as ligas de Ti-Nb-Mg, principalmente óxidos de Mg e Ti, dependendo do teor dos elementos, suprimindo a formação dos óxidos de nióbio, os quais estão presentes em menor proporção. A formação destas camadas de óxidos pode ser devida ao fato que quando a superfície da liga fica exposta com o meio ambiente, há adsorção de água da atmosfera, formando um filme altamente oxigenado que ataca a superfície metálica, gerando o crescimento das camadas oxidadas, as quais podem aumentar a sua espessura com o tempo, dependendo da reatividade do material [194–196]. Todos os óxidos formados apresentam características biocompatíveis e os mais estáveis, como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{MgO}$  são bioativos, já que fomentam o crescimento de células, fazendo com que sejam muito promissores para aplicações biomédicas [98,197].

### 5.2.10. Viabilidade celular

Seguindo com a metodologia planejada, foram realizados testes de viabilidade celular, assim como a análise da morfologia das células para 4 h e 72 h. A Figura 5.2.10.1 apresenta a morfologia das diferentes células nas ligas tanto fundidas como na forma de recobrimentos. É possível observar que as células apresentam uma morfologia oval e esticada irregular com presença de alguns filópodes (projeções citoplasmáticas esbeltas), que indica o início do processo de adesão.

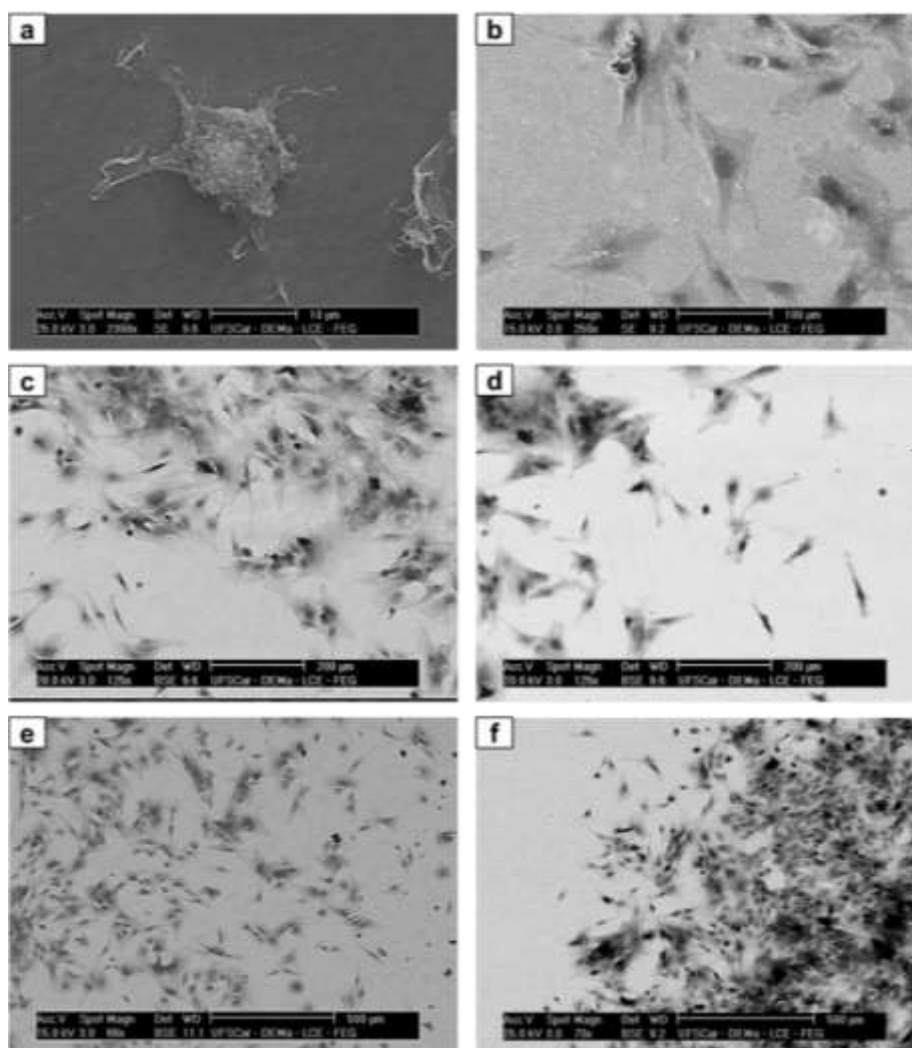


Figura 5.2.10.1. Micrografias de MEV evidenciando a adesão celular nas diferentes ligas após 4 horas de incubação: (a)  $Ti_{75}Nb_{20}Zr_5$ , (b)  $Ti_{50}Nb_{20}Zr_{30}$  (recobrimento), (c)  $Ti_{60}Nb_{20}Zr_{20}$ , (d)  $Ti_{75}Nb_{20}Mg_5$ , (e)  $Ti_{40}Nb_{20}Zr_{40}$  (recobrimento), e (f)  $Ti_{65}Nb_{20}Mg_{16}$ .

Após 72 horas, as células apresentaram um maior contato entre si e uma firme adesão às superfícies dos materiais. Isto é evidenciado por uma morfologia esticada com extensões citoplasmáticas e filópodes bem formados (Figura 5.2.10.2). Também é possível observar a formação de aglomerações de células, principalmente nos recobrimentos, que pode ser devido às condições do teste.

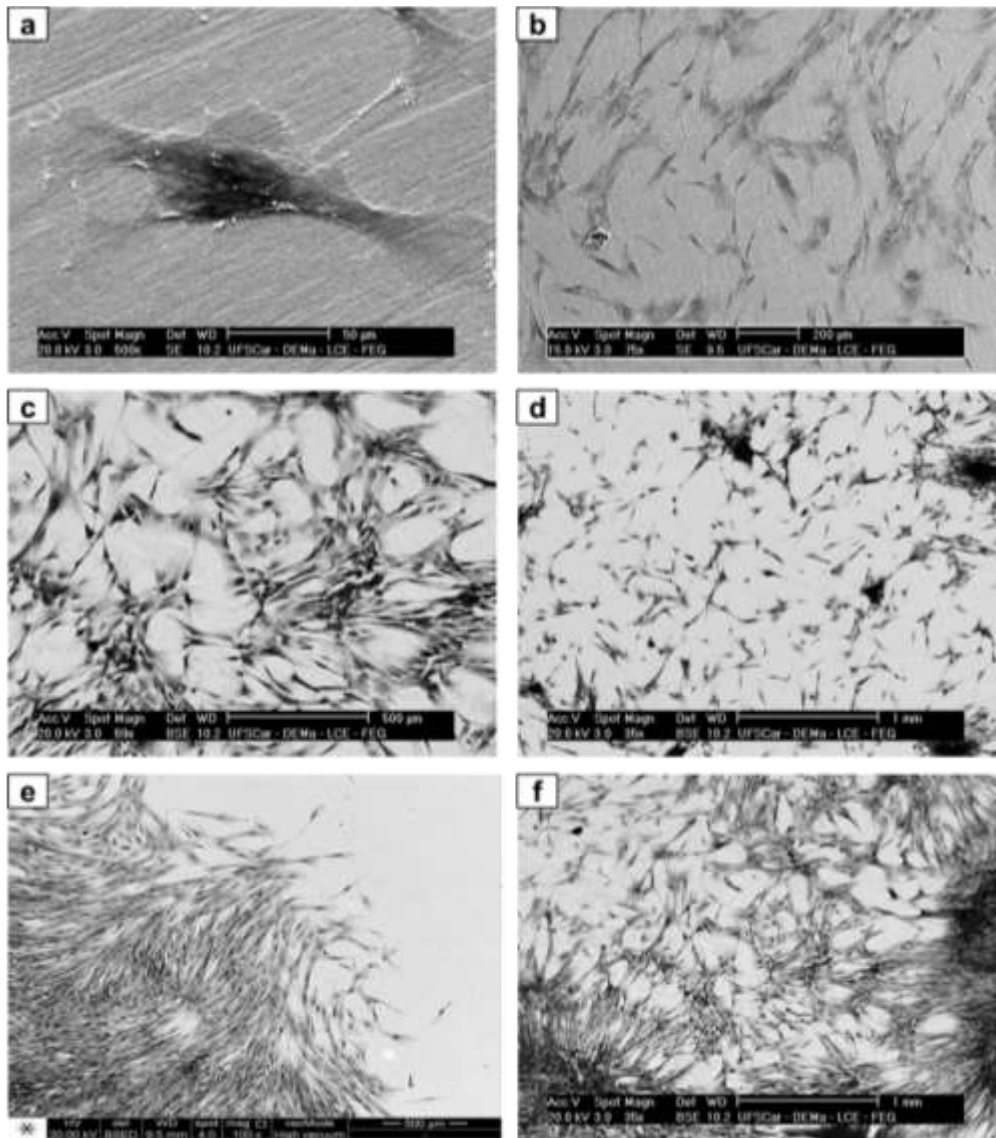


Figura 5.2.10.2. Micrografias de MEV evidenciando a adesão celular nas diferentes ligas após 4 horas de incubação: (a) e (b)  $Ti_{50}Nb_{20}Zr_{30}$ , (c)  $Ti_{60}Nb_{20}Zr_{20}$  (recobrimento), (d)  $Ti_{60}Nb_{20}Zr_{20}$ , (e)  $Ti_{40}Nb_{20}Zr_{40}$  (recobrimento), e (f)  $Ti_{65}Nb_{20}Mg_8$ .

Posteriormente, foram realizados os testes de viabilidade celular tanto para as ligas fundidas como para os diferentes recobrimentos. A Figura 5.2.10.3 apresenta os dados de absorvância das células metabolicamente ativas para as ligas fundidas de Ti-Nb-Zr após 4, 24 48 e 72 horas. É possível observar que que todas as amostras analisadas apresentam um crescimento celular gradativo com o tempo, onde o período entre 48 e 72 horas gera um crescimento celular pronunciado. Também é evidenciado um aumento no crescimento celular com o aumento de Zr até 20% at. e uma diminuição gradativa para valores maiores.

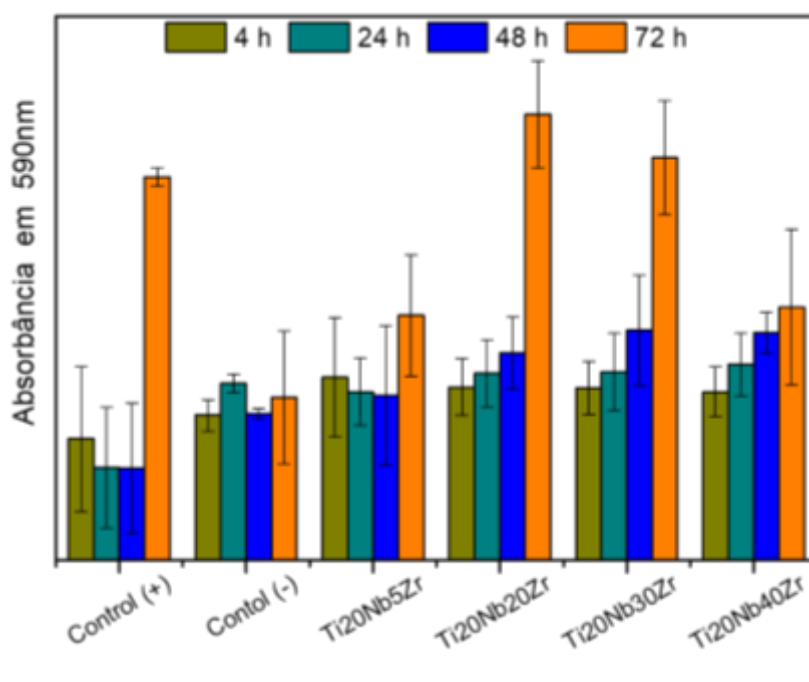


Figura 5.2.10.3. Viabilidade celular das ligas fundidas de Ti-Nb-Zr.

Para os recobrimentos de Ti-Nb-Zr (Figura 5.2.10.4), observamos um comportamento similar, em que a melhor amostra foi a de 20 % de Zr. É importante anotar que devido ao protocolo estabelecido para as amostras recobertas, nas quais a quantidade de meio e área exposta é menor, as magnitudes dos valores de absorvância são afetadas.

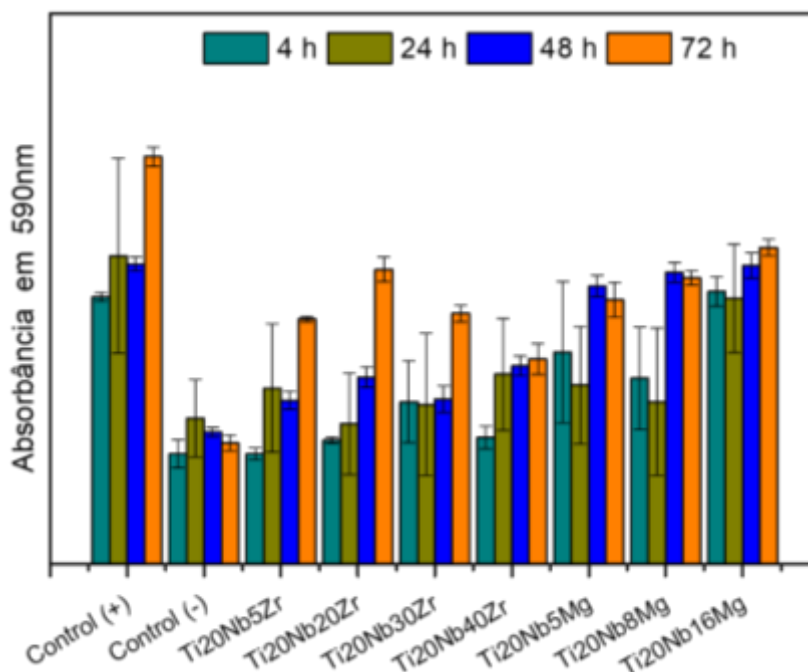


Figura 5.2.10.4. Viabilidade celular dos recobrimentos de Ti-Nb-Zr e Ti-Nb-Mg.

Embora os óxidos de zircônio são catalogados como biocompatíveis [198–200], estes materiais apresentam um efeito inibidor na proliferação celular [201–203] devido ao  $Zr^{+4}$  reagir com os fluidos corporais, formando fosfato de zircônio na superfície ao invés de fosfatos de cálcio (apatita), influenciando a absorção de proteínas (integrinas), o que repercute tanto no crescimento como na proliferação celular [204,205]. Assim, o aumento no teor de Zr pode ocasionar uma diminuição na assimilação do osso com o implante, limitando o uso de ligas com alto teores de Zr (acima de 20%) a dispositivos de fixação óssea extraíveis.

No caso das ligas de Ti-Nb-Mg, é observado que a uma ativação do crescimento celular desde as 4 h, tendo um crescimento pronunciado 24 h antes que as ligas com Zr (48 h), e mantendo-se até as 72 h com valores similares entre si e da magnitude da amostra com 20 % Zr. Portanto, a adição de Mg gera um aumento no crescimento celular devido a sua bioatividade [98,206,207].

## 6. CONCLUSÕES

Foram avaliadas as propriedades físicas, mecânicas, químicas e biológicas das ligas de Ti-Nb-Zr e Ti-Nb-Mg, tanto fundidas como na forma de recobrimentos nanoestruturados, para as diferentes concentrações de Zr e Mg, obtendo-se as seguintes conclusões:

- Baseados nos resultados obtidos, podemos dizer que a liga  $Ti_{75}Nb_{20}Zr_{20}$  apresenta o melhor conjunto de propriedades para a fabricação de placas, parafusos, hastes femorais e implantes dentários, tanto na forma fundida como na forma de recobrimento;
- As ligas  $Ti_{50}Nb_{20}Zr_{30}$  e  $Ti_{40}Nb_{20}Zr_{40}$  apresentam propriedades adequadas para a fabricação de implantes temporários devido à diminuição das suas bioatividades;
- A adição de Mg gera a uma diminuição do módulo de elasticidade assim como um aumento no crescimento celular nas ligas de Ti, fazendo com que o sistema Ti-Nb-Mg tenha um alto potencial para fabricação de implantes bioativos de baixo peso;
- A adição de Zr tem um efeito na formação de fases do sistema Ti-Nb, já que baixos teores favorecem a formação de fases martensíticas independentemente da taxa de resfriamento; para teores de Zr superiores a 20 % at ocorre a estabilização da fase  $\beta$ ;
- A adição de Zr favorece a textura da fase  $\beta$  na direção  $\{110\}$  em ligas fundidas de Ti-Nb-Zr solidificadas rapidamente, com exceção da liga com 40 % de Zr, a qual muda de  $\{110\}$  para  $\{100\}$  com a diminuição da taxa de resfriamento;

- Nos recobrimentos das ligas Ti-Nb-Zr, o aumento do teor de Zr tem um efeito direto na textura, passando da direção {111} para {101}, devido ao aumento da energia de deformação e da massa total de espécies contidas no plasma;
- Quanto ao módulo e à dureza, a adição de Zr ocasiona uma diminuição tanto no módulo de elasticidade quanto na dureza das ligas fundidas ( $E = 47$  GPa para  $\varnothing = 12$ mm e  $E = 35$  GPa na ponta da cunha), chegando a valores próximos do osso ( $\sim 30$  GPa) com o aumento da taxa de resfriamento;
- Para os recobrimentos de Ti-Nb-Zr, os valores do módulo de elasticidade e dureza obtidos diminuem com o aumento no teor de Zr, com exceção da liga  $Ti_{75}Nb_{20}Zr_5$ , na qual foi detectada a presença da fase Ti- $\omega$  nanométrica, que causa um considerável aumento na sua dureza e no módulo em comparação às outras composições analisadas;
- A morfologia dos recobrimentos de Ti-Nb-Zr é afetada com o aumento do elemento de liga, passando de um crescimento do tipo característico da Zona I a um característico da zona T do diagrama de estrutura de zona;
- A variação de Mg em ligas Ti-Nb leva a uma mudança de fases nos recobrimentos, passando de ligas ricas em fase Ti- $\alpha$  para a estabilização da fase Ti- $\beta$  teores maiores que 16% at. de Mg;
- O aumento no teor de Mg ocasiona um incremento energético durante o crescimento dos recobrimentos de Ti-Nb-Mg, diminuindo a textura das fases e a quantidade de defeitos;
- A adição de Mg produz uma diminuição no módulo de elasticidade e na dureza dos recobrimentos Ti-Nb-Mg devido ao incremento da fase Ti- $\beta$  com o aumento no teor de elemento de liga.



- Foram obtidos valores de módulo de elasticidade para o sistema substrato-recobrimento, obtendo-se uma redução no módulo comparado com as amostras sem recobrir, mostrando o efeito do tratamento superficial no substrato;
- O ensaio de riscamento mostrou que não houve desprendimento do substrato para nenhum dos recobrimentos analisados, devido ao carácter dúctil que apresenta este tipo de material, garantindo a sua integridade. Isso mostra a boa adesão, pois a falha é observada apenas no recobrimento, comprovando o seu potencial para aplicações biomédicas;
- Os testes de nanodesgaste revelaram que todos os recobrimentos apresentaram comportamento semelhante, sendo que os 10 primeiros ciclos de um total de 30 removeram todo o material significativo, enquanto os ciclos subsequentes não contribuíram para o total de material desgastado e que a textura poderia influenciar a taxa de desgaste dos recobrimentos para uma determinada carga crítica;
- A análise de XPS revelou que o ambiente tem um efeito nos recobrimentos de Ti-Nb-Zr e Ti-Nb-Mg, evidenciando o crescimento de camadas de óxidos a partir dos metais constituintes, principalmente de óxidos de Ti, Zr e Mg e, em menor proporção, óxidos de Nb;
- A análise de XPS realizada nos filmes de Ti-Nb-Mg mostrou uma variação na composição da camada de superfície em função do teor de magnésio, comparado com o volume da liga, devido ao o carácter reativo do Mg;
- As ligas de Ti-Nb-Zr apresentaram uma boa compatibilidade nos testes de crescimento celular nas diferentes concentrações, sendo os melhores resultados para a liga com 20% at. de Zr, o que valida o seu potencial para serem utilizadas na fabricação de dispositivos biomédicos;

- Os recobrimentos de Ti-Nb-Mg exibiram uma ativação do crescimento celular desde as 4 h, tendo um crescimento pronunciado após 48 h, e mantendo-se até o final dos testes *in-vitro*, com valores similares entre si e da magnitude da amostra com 20 % Zr, o que confirma que a adição de Mg gera um aumento no crescimento celular devido a sua bioatividade.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar um estudo mais aprofundado sobre a variação dos parâmetros do processo na homogeneidade e na redução de defeitos das ligas de Ti-Nb-Mg;
- Investigar o efeito da variação do teor de elemento de liga na geração de tensões residuais, os quais afetam as propriedades mecânicas, adesão, assim como os tipos de crescimento dos filmes finos;
- Empregar o uso de técnicas alternativas, como a determinação das cargas críticas ( $L_c$ ) através de métodos acústicos, entre outros, assim como efetuar estudos com mais dados estatísticos sobre a adesão dos filmes, a fim de complementar as análises feitas neste trabalho;
- Realizar estudos de nanodesgaste com soluções biológicas para observar o efeito nos mecanismos, as taxas de desgaste e o coeficiente de fricção dos recobrimentos;
- Elaborar recobrimentos com controle da rugosidade para estabelecer o efeito desta no comportamento biológico e de corrosão;
- Efetuar estudos de polarização dos recobrimentos em soluções biológicas simuladas a fim de estabelecer os potenciais de corrosão e pite;
- Realizar estudos de impedância eletroquímica a longos períodos com a finalidade de estabelecer e modelar o comportamento da corrosão dos filmes e o efeito na variação de elemento de liga na deterioração do sistema substrato/recobrimento.

- Realizar testes de genotoxicidade e muagenicidade nos materiais como o fim de estabelecer se tem algum efeito na modificação genética das células;
- Caracterizar a profundidade e a estabilidade das camadas de óxidos formadas tanto na interação com o ar como com soluções biológicas, a fim de ter um melhor entendimento da interação do revestimento nas condições de serviço.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] F. Nebeker, **Golden accomplishments in biomedical engineering**, IEEE Eng. Med. Biol. Mag., vol. 21, no. 3, pp. 17–47, 2002.
- [2] <https://www.grandviewresearch.com/press-release/global-biomaterials-market>. .
- [3] <http://www.saude.gov.br/vigilancia-em-saude/vigilancia-de-doencas-cronicas-nao-transmissiveis-dcnt>. .
- [4] <https://saude.to.gov.br/vigilancia-em-saude/doencas-transmissiveis-e-nao-transmissiveis-/dant/doencas-cronicas-nao-transmissiveis/>. .
- [5] <https://g1.globo.com/carros/noticia/2019/05/23/a-cada-1-hora-5-pessoas-morrem-em-acidentes-de-transito-no-brasil-diz-conselho-federal-de-medicina.ghtml>. .
- [6] Globalhealth intelligence, **Perspectiva para o mercado brasileiro de saúde em 2018**, 2018. [Online]. Available: <https://globalhealthintelligence.com/pt-br/analise-de-ghi-pt-br/perspectiva-para-o-mercado-brasileiro-de-saude-em-2018/>.
- [7] G. de A. Soares, **Fórum de Biotecnologia Biomateriais**, 2005, p. 84.
- [8] J. Park, **Biomaterials. An Introduction**, 3ra Edición. 2007.
- [9] G. T. Aleixo and C. Scaranelo, **Microstructural characterization of ti-20nb alloy for orthopedic implants**, Mech. Eng., 2005.
- [10] L. Chang, Y. D. Wang, and Y. Ren, **In-situ investigation of stress-induced martensitic transformation in Ti-Nb binary alloys with low Young's modulus**, Mater. Sci. Eng. A, vol. 651, pp. 442–448, 2016.
- [11] C. M. Lee, C. P. Ju, and J. H. Chern Lin, **Structure-property relationship of cast Ti-Nb alloys**, J. Oral Rehabil., vol. 29, no. 4, pp. 314–322, 2002.
- [12] S. Miyazaki, H. Y. Kim, and H. Hosoda, **Development and characterization of Ni-free Ti-base shape memory and superelastic alloys**, Mater. Sci. Eng. A, vol. 438–440, no. SPEC. ISS., pp. 18–24, 2006.
- [13] X. Tang, T. Ahmed, and H. J. Rack, **Phase transformations in Ti-Nb-Ta and Ti-Nb-Ta-Zr alloys**, J. Mater. Sci., vol. 35, no. 7, pp. 1805–1811, 2000.

- [14] C. Suryanarayana and F. H. Froes, **Nanocrystalline titanium-magnesium alloys through mechanical alloying**, *J. Mater. Res.*, vol. 5, no. 09, pp. 1880–1886, 1990.
- [15] C. Machio, D. Nyabadza, V. Sibanda, and H. K. Chikwanda, **Characterization of mechanically alloyed f.c.c. Ti-Mg-based powders**, *Powder Technol.*, vol. 207, no. 1–3, pp. 387–395, 2011.
- [16] S. Kannan, A. Balamurugan, and S. Rajeswari, **Hydroxyapatite coatings on sulfuric acid treated type 316L SS and its electrochemical behaviour in Ringer's solution**, *Mater. Lett.*, vol. 57, no. 16–17, pp. 2382–2389, May 2003.
- [17] J. A. Disegi and L. Eschbach, **Stainless steel in bone surgery**, *Injury*, vol. 31, no. SUPPL. 4, 2000.
- [18] A. Landim, R. Gomes, V. Pimentel, C. Reis, and J. P. Pieroni, **Equipamentos e tecnologias para saúde: oportunidades para uma inserção competitiva da indústria brasileira**, *Complexo Ind. da Saúde*, vol. BNDS Setor, pp. 173–226, 2013.
- [19] Pd. Parchi, O. Vittorio, L. Andreani, N. Piolanti, G. Cirillo, F. Iemma, S. Hampel, and M. Lisanti, **How Nanotechnology can Really Improve the Future of Orthopedic Implants and Scaffolds for Bone and Cartilage Defects**, vol. 3, no. 2, 2013.
- [20] D. A. Tallarico, A. L. Gobbi, P. I. P. Filho, A. Galtayries, and P. A. P. Nascente, **Surface characterization of Zr/Ti/Nb tri-layered films deposited by magnetron sputtering on Si(111) and stainless steel substrates**, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 30, no. 5, p. 051505, 2012.
- [21] D. A. Tallarico, A. L. Gobbi, P. I. Paulin Filho, M. E. H. Maia da Costa, and P. A. P. Nascente, **Growth and surface characterization of TiNbZr thin films deposited by magnetron sputtering for biomedical applications.**, *Mater. Sci. Eng. C. Mater. Biol. Appl.*, vol. 43, pp. 45–9, 2014.

- [22] E. D. Gonzalez, T. C. Niemeyer, C. R. M. Afonso, and P. A. P. Nascente, **Ti-Nb thin films deposited by magnetron sputtering on stainless steel**, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 34, no. 2, p. 021511, Mar. 2016.
- [23] E. D. Gonzalez, C. R. M. Afonso, and P. A. P. Nascente, **Influence of Nb content on the structure, morphology, nanostructure, and properties of titanium-niobium magnetron sputter deposited coatings for biomedical applications**, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 326, pp. 424–428, Oct. 2017.
- [24] E. D. Gonzalez, C. R. M. Afonso, and P. A. P. Nascente, **Nanostructural characterization of sputter deposited Ti-Nb coatings by automated crystallographic orientation mapping**, *Thin Solid Films*, vol. 661, no. July, pp. 92–97, 2018.
- [25] F. J. Schoen, **Biomaterial Science - An Introduction to Materials in Medicine: Chapter 4 Host Reactions to Biomaterials and Their Evaluation**. 2004.
- [26] A. R. Pires, **Biomateriais: tipos, aplicações e mercado**, *Quantum Inf. Process.*, vol. 38, no. 7, pp. 957–971, 2015.
- [27] S. F. Amato, **Regulatory strategies for biomaterials and medical devices in the USA: Classification, design, and risk analysis**. Woodhead Publishing Limited, 2014.
- [28] P. Sikder and S. B. Bhaduri, **Regulatory aspects of medical devices and biomaterials**. Elsevier Inc., 2019.
- [29] M. Mertmann, **NiTi: the new material for implants and instruments. Memory-Metalle, Weil am Rhein, Germany, 2000**, *Technol. Serv.*, vol. 13, 2002.
- [30] M. L. Pereira, A. Silva, R. Tracana, and G. S. Carvalho, **Toxic effects caused by stainless steel corrosion products on mouse seminiferous cells**, *Cytobios*, vol. 77, no. 309, p. 73—80, 1994.
- [31] G. R. Pinto, Dissertação de Mestrado: **Caracterização de ligas à base de titânio com adição de nb, zr, pd para finalidades biomédicas**. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, 2005.

- [32] M. Niinomi, **Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods**, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 4, no. 5, pp. 445–454, Jan. 2003.
- [33] M. Niinomi, **Recent metallic materials for biomedical applications**, *Metall. Mater. Trans.*, vol. 33, p. 477, 2002.
- [34] G. Williams, J.C., Lütjering, **Titanium**. Berlin: Springer-Verlag, 2003.
- [35] A. Shenhar, I. Gotmana, E. Gutmanas, and P. Ducheyne., **Surface modification of titanium alloy orthopaedic implants via novel powder immersion reaction assisted coating nitriding method.**, *Mater. Sci. Eng.*, 1999.
- [36] H. Rack, **Titanium alloys for biomedical applications**, *Mater. Sci. Eng.*, vol. 26, pp. 1269–1277, 2006.
- [37] M. Leyens, C. Peters, **Titanium and Titanium Alloys – Fundamentals and Applications.**, Wiley-VCH. Köln, 2004.
- [38] M. J. Donachie, **Titanium: a Technical guide**, in *ASM Metals Park*, 1988, p. 31.
- [39] J. Chrapoński and W. Szkliniarz, **Quantitative metallography of two-phase titanium alloys**, *Mater. Charact.*, vol. 46, no. 2–3, pp. 149–154, Feb. 2001.
- [40] S. Banerjee and P. Mukhopadhyay, **Phase transformations: examples from titanium and zirconium alloys**, vol. 12. Elsevier, 2010.
- [41] A. Pitsch, W., Schrader, **The shape of precipitation of the  $\epsilon$  carbide in the ferrite and in the martensite during tempering**, *Archs. Eisenhütt.*, vol. 29, pp. 715–719, 1958.
- [42] D. Potter, **The structure, morphology and orientation relationship of V<sub>3</sub>N in  $\alpha$ -vanadium**, *J. Less Common Met.*, vol. 31, no. 2, pp. 299–309, May 1973.
- [43] W. Rong and G. L. Dunlop, **The crystallography of secondary carbide precipitation in high speed steel**, *Acta Metall.*, vol. 32, no. 10, pp. 1591–1599, Oct. 1984.



- [44] S. Nag, **Influence of Beta Instabilities on the Early Stages of Nucleation and Growth of Alpha in Beta Titanium Alloys**. 2008.
- [45] A. V Dobromyslov and V. A. Elkin, **Martensitic transformation and metastable  $\beta$ -phase in binary titanium alloys with d-metals of 4–6 periods**, Scr. Mater., vol. 44, no. 6, pp. 905–910, 2001.
- [46] Y. Mantani and M. Tajima, **Phase transformation of quenched  $\alpha''$  martensite by aging in Ti–Nb alloys**, Mater. Sci. Eng. A, vol. 438–440, pp. 315–319, Nov. 2006.
- [47] O. Ivasishin, H. . . Flower, and G. Lütjering, **Titanium '99 : science and technology ; proceedings of the Ninth World Conference on Titanium ; Central Research Institute of Structural Materials (CRISM) "PROMETHEY" ; Saint-Petersburg, Russia ; 7 - 11 June 1999. 3(2000). CRISM "PROMETHEY," 2000.**
- [48] Y. L. Hao, R. Yang, M. Niinomi, D. Kuroda, Y. L. Zhou, K. Fukunaga, and A. Suzuki, **Young's modulus and mechanical properties of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr in relation  $\alpha''$  martensite**, Metall. Mater. Trans. A, vol. 33, no. 10, pp. 3137–3144, Oct. 2002.
- [49] S. K. Sikka, Y. K. Vohra, and R. Chidambaram, **Omega phase in materials**, Prog. Mater. Sci., vol. 27, no. 3–4, pp. 245–310, Jan. 1982.
- [50] X. Tang, T. Ahmed, and H. J. Rack, **Phase transformations in Ti-Nb-Ta and Ti-Nb-Ta-Zr alloys**, vol. 5, 2000.
- [51] P. Laheurte, A. Eberhardt, and M. J. Philippe, **Influence of the microstructure on the pseudoelasticity of a metastable beta titanium alloy**, Mater. Sci. Eng. A, vol. 396, no. 1–2, pp. 223–230, Apr. 2005.
- [52] M. J. Donachie, **Titanium: a technical guide**. ASM international, 2000.
- [53] V. Oliveira, R. Chaves, R. Bertazzoli, and R. Caram, **Preparation and characterization of ti-al-nb alloys for orthopedic implants**, Brazilian J. Chem. Eng., vol. 15, no. 4, pp. 326–333, Dec. 1998.
- [54] U. Zwicker, **Mechanical properties and tissue reactions of a titanium alloy for implant material**, Titanium'80, Sci. Technol., vol. 1, pp. 505–514, 1980.

- [55] M. Long and H. J. Rack, **Titanium alloys in total joint replacement--a materials science perspective.**, *Biomaterials*, vol. 19, no. 18, pp. 1621–39, Sep. 1998.
- [56] S. Gross and E. . Abel, **A finite element analysis of hollow stemmed hip prostheses as a means of reducing stress shielding of the femur**, *J. Biomech.*, vol. 34, no. 8, pp. 995–1003, Aug. 2001.
- [57] L. A. Geetha M, Singh AK, Asokamani R, **Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review**, *Mater. Sci.*, vol. 54, no. 3, pp. 397–425, 2009.
- [58] M. Morinaga, M. Kato, T. Kamimura, M. Fukumoto, I. Harada, and K. Kubo, **Theoretical design of beta-type titanium alloys**, *Titanium'92 Sci. Technol.*, pp. 217–224, 1993.
- [59] M. Abdel-Hady, K. Hinoshita, and M. Morinaga, **General approach to phase stability and elastic properties of  $\beta$ -type Ti-alloys using electronic parameters**, *Scr. Mater.*, vol. 55, no. 5, pp. 477–480, Sep. 2006.
- [60] M. Morinaga, N. Yukawa, and H. Adachi, **Alloying effect on the electronic structure of BCC Fe**, *J. Phys. F Met. Phys.*, vol. 15, no. 5, pp. 1071–1084, May 1985.
- [61] M. Abdel-Hady, H. Fuwa, K. Hinoshita, H. Kimura, Y. Shinzato, and M. Morinaga, **Phase stability change with Zr content in  $\beta$ -type Ti–Nb alloys**, *Scr. Mater.*, vol. 57, no. 11, pp. 1000–1003, Dec. 2007.
- [62] M. A. Gepreel and M. Niinomi, **Biocompatibility of Ti-alloys for long-term implantation**, vol. 20, pp. 407–415, 2013.
- [63] Y. Li, C. Yang, H. Zhao, S. Qu, X. Li, and Y. Li, **New developments of ti-based alloys for biomedical applications**, *Materials (Basel).*, vol. 7, no. 3, pp. 1709–1800, 2014.
- [64] M. Niinomi, T. Akahori, S. Katsura, K. Yamauchi, and M. Ogawa, **Mechanical characteristics and microstructure of drawn wire of Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr for biomedical applications**, *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 27, no. 1, pp. 154–161, Jan. 2007.

- [65] D. Kuroda, H. Kawasaki, A. Yamamoto, S. Hiromoto, and T. Hanawa, **Mechanical properties and microstructures of new Ti–Fe–Ta and Ti–Fe–Ta–Zr system alloys**, *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 25, no. 3, pp. 312–320, May 2005.
- [66] S. Nag, R. Banerjee, and H. L. Fraser, **Microstructural evolution and strengthening mechanisms in Ti–Nb–Zr–Ta, Ti–Mo–Zr–Fe and Ti–15Mo biocompatible alloys**, *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 25, no. 3, pp. 357–362, May 2005.
- [67] A. R. Alves and A. dos R. Coutinho, **The Evolution of the Niobium Production in Brazil**, *Mater. Res.*, vol. 18, no. 1, pp. 106–112, 2015.
- [68] I. Nowak and M. Ziolek, **Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis - Chemical Reviews (ACS Publications)**, 1999.
- [69] G. Ramírez, S. E. Rodil, H. Arzate, S. Muhl, and J. J. Olaya, **Niobium based coatings for dental implants**, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 7, pp. 2555–2559, Jan. 2011.
- [70] H. Matsuno, **Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium**, *Biomaterials*, vol. 22, no. 11, pp. 1253–1262, Jun. 2001.
- [71] E. Eisenbarth, D. Velten, M. Müller, R. Thull, and J. Breme, **Biocompatibility of beta-stabilizing elements of titanium alloys.**, *Biomaterials*, vol. 25, no. 26, pp. 5705–13, Nov. 2004.
- [72] ASM, **International's Binary Alloy Phase Diagrams**, in *ASM International's Binary Alloy Phase Diagrams*, 1996.
- [73] A. R. G. Brown, D. Clark, J. Eastabrook, and K. S. Jepson, **The Titanium-Niobium System**, *Nature*, vol. 201, no. 4922, pp. 914–915, Feb. 1964.
- [74] Y. H. Hon, J. Y. Wang, and Y.-N. Pan, **Composition/Phase Structure and Properties of Titanium-Niobium Alloys**, *Mater. Trans.*, vol. 44, no. 11, pp. 2384–2390, 2003.
- [75] C. M. Lee, W. F. Ho, C. P. Ju, and J. H. Chern Lin, **Structure and properties of Titanium–25 Niobium–x iron alloys**, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 13, no. 7, pp. 695–700, 2002.

- [76] M. Bönisch, A. Panigrahi, M. Calin, T. Waitz, M. Zehetbauer, W. Skrotzki, and J. Eckert, **Thermal stability and latent heat of Nb-rich martensitic Ti-Nb alloys**, *J. Alloys Compd.*, vol. 697, pp. 300–309, 2017.
- [77] M. Semlitsch, H. weber, R. Streicher, and R. Schon, **Joint replacement components made of hot-forged and surface-treated Ti-6Al-7Nb alloy**, *Biomaterials*, vol. 13, no. 11, pp. 781–788, 1992.
- [78] B. Goodman, J. A. Davidson, V. L. Fornasier, **Histological response to cylinders of a low modulus titanium alloy (Ti-13Nb-13Zr) and a wear resistant zirconium alloy (Zr-2.5Nb) implanted in the rabbit tibia.**, *J. Appl. Biomater.*, vol. 4, no. 4, pp. 331–339, 1993.
- [79] M. Metikoš-Huković, A. Kwokal, and J. Piljac, **The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution**, *Biomaterials*, vol. 24, no. 21, pp. 3765–3775, Sep. 2003.
- [80] Danielle Quemel Martins, *Dissertação de mestrado: Efeito da Adição de Zr no Comportamento Elástico de Ligas Ti-Nb Aplicadas em Implantes Efeito da Adição de Zr no Comportamento Elástico de Ligas Ti-Nb Aplicadas em Implantes Ortopédicos*, Universidade estadual de Campinas UNICAMP, 2007.
- [81] D. Q. Martins, W. R. Osorio, M. E. P. Souza, R. Caram, and A. Garcia, **Effects of Zr content on microstructure and corrosion resistance of Ti-30Nb-Zr casting alloys for biomedical applications**, *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 6, pp. 2809–2817, 2008.
- [82] J. Málek, F. Hnilica, J. Veselý, B. Smola, K. Kolařík, J. Fojt, M. Vlach, and V. Kodetová, **The effect of Zr on the microstructure and properties of Ti-35Nb-XZr alloy**, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 675, pp. 1–10, 2016.
- [83] Y. L. Hao, S. J. Li, S. Y. Sun, and R. Yang, **Effect of Zr and Sn on Young's modulus and superelasticity of Ti-Nb-based alloys**, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 441, no. 1–2, pp. 112–118, 2006.

- [84] Q. Li, M. Niinomi, M. Nakai, Z. Cui, S. Zhu, and X. Yang, **Effect of Zr on super-elasticity and mechanical properties of Ti-24at% Nb-(0, 2, 4)at% Zr alloy subjected to aging treatment**, Mater. Sci. Eng. A, vol. 536, pp. 197–206, 2012.
- [85] L. You and X. Song, **First principles study of low Young's modulus Ti-Nb-Zr alloy system**, Mater. Lett., vol. 80, pp. 165–167, 2012.
- [86] N. Lopes, A. Cremasco, C. R. M. Afonso, and R. Caram, **Effects of double aging heat treatment on the microstructure, Vickers hardness and elastic modulus of Ti-Nb alloys**, Mater. Charact., vol. 62, no. 7, pp. 673–680, 2011.
- [87] Y. Ohmori, T. Ogo, K. Nakai, and S. Kobayashi, **Effects of  $\omega$ -phase precipitation on  $\beta \rightarrow \alpha$ ,  $\alpha''$  transformations in a metastable  $\beta$  titanium alloy**, Mater. Sci. Eng. A, vol. 312, no. 1–2, pp. 182–188, 2001.
- [88] T. Haruna, D. Motoya, Y. Nakagawa, N. Yamashita, and T. Oishi, **Corrosion resistance of titanium-magnesium alloy in weak acid solution containing fluoride ions**, Nippon Kinzoku Gakkaishi/Journal Japan Inst. Met., vol. 77, no. 8, pp. 328–333, 2013.
- [89] F. Witte, V. Kaese, H. Haferkamp, E. Switzer, A. Meyer-Lindenberg, C. J. Wirth, and H. Windhagen, **In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response**, Biomaterials, vol. 26, no. 17, pp. 3557–3563, 2005.
- [90] M. Niinomi, M. Nakai, and J. Hieda, **Development of new metallic alloys for biomedical applications**, Acta Biomater., vol. 8, no. 11, pp. 3888–3903, 2012.
- [91] William Hume-Rothery; R E Smallman; C W Haworth, **The structure of metals and alloys**. London: London : Institute of Metals, 1969.
- [92] J. Murray, **The Mg-Ti (Magnesium-Titanium) system**, Bull. Alloy Phase Diagrams, vol. 7, no. 3, pp. 245–246, 1986.
- [93] I. J. T. Jensen, S. Diplas, and O. M. Løvvik, **Density functional calculations of Ti nanoclusters in the metastable Mg-Ti system**, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys., vol. 82, no. 17, 2010.

- [94] K. Edalati, H. Emami, A. Staykov, D. J. Smith, E. Akiba, and Z. Horita, **Formation of metastable phases in magnesium-titanium system by high-pressure torsion and their hydrogen storage performance**, *Acta Mater.*, vol. 99, no. September 2018, pp. 150–156, 2015.
- [95] G. Liang and R. Schulz, **Synthesis of Mg-Ti alloy by mechanical alloying**, *J. Mater. Sci.*, vol. 38, no. 6, pp. 1179–1184, 2003.
- [96] C. Wen, M. Mabuchi, Y. Yamada, K. Shimojima, Y. Chino, and T. Asahina, **Processing of biocompatible porous Ti and Mg**, *Scr. Mater.*, vol. 45, no. 10, pp. 1147–1153, Nov. 2001.
- [97] Y. Liu, K. Li, T. Luo, M. Song, H. Wu, J. Xiao, Y. Tan, M. Cheng, B. Chen, X. Niu, R. Hu, X. Li, and H. Tang, **Powder metallurgical low-modulus Ti-Mg alloys for biomedical applications**, *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 56, no. September, pp. 241–250, 2015.
- [98] J. Hieda, M. Niinomi, M. Nakai, and K. Cho, **In vitro biocompatibility of Ti-Mg alloys fabricated by direct current magnetron sputtering**, *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 54, pp. 1–7, 2015.
- [99] M. Geetha, A. . Singh, K. Muraleedharan, A. . Gogia, and R. Asokamani, **Effect of thermomechanical processing on microstructure of a Ti-13Nb-13Zr alloy**, *J. Alloys Compd.*, vol. 329, no. 1–2, pp. 264–271, Nov. 2001.
- [100] K. Anselme, **Osteoblast adhesion on biomaterials**, *Biomaterials*, vol. 21, no. 7, pp. 667–681, Apr. 2000.
- [101] S. Bauer, P. Schmuki, K. von der Mark, and J. Park, **Engineering biocompatible implant surfaces: Part I: Materials and surfaces**, *Prog. Mater. Sci.*, vol. 58, no. 3, pp. 261–326, 2013.
- [102] M. T. Mohammed, Z. A. Khan, and A. N. Siddiquee, **Surface Modifications of Titanium Materials for developing Corrosion Behavior in Human Body Environment: A Review**, *Procedia Mater. Sci.*, vol. 6, no. Icmpc, pp. 1610–1618, 2014.
- [103] S. Bauer, P. Schmuki, K. von der Mark, and J. Park, **Engineering biocompatible implant surfaces: Part I: Materials and surfaces**, *Prog. Mater. Sci.*, vol. 58, no. 3, pp. 261–326, 2013.

- [104] E. Bressan, L. Sbricoli, R. Guazzo, I. Tocco, M. Roman, V. Vindigni, E. Stellini, C. Gardin, L. Ferroni, S. Sivoletta, and B. Zavan, **Nanostructured surfaces of dental implants**, *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 14, no. 1, pp. 1918–1931, 2013.
- [105] P. K. Chu, J. Y. Chen, L. P. Wang, and N. Huang, **Plasma-surface modification of biomaterials**, vol. 36, pp. 143–206, 2002.
- [106] D. E. MacDonald, B. E. Rapuano, N. Deo, M. Stranick, P. Somasundaran, and A. L. Boskey, **Thermal and chemical modification of titanium-aluminum-vanadium implant materials: effects on surface properties, glycoprotein adsorption, and MG63 cell attachment.**, *Biomaterials*, vol. 25, no. 16, pp. 3135–46, Jul. 2004.
- [107] L. H. Li, Y. M. Kong, H.-W. Kim, Y. W. Kim, H. E. Kim, S.-J. Heo, and J.-Y. Koak, **Improved biological performance of Ti implants due to surface modification by micro-arc oxidation.**, *Biomaterials*, vol. 25, no. 14, pp. 2867–75, Jun. 2004.
- [108] T. Webster, **Enhanced functions of osteoblasts on nanophase ceramics**, *Biomaterials*, vol. 21, no. 17, pp. 1803–1810, Sep. 2000.
- [109] X. Liu, P. K. Chu, and C. Ding, **Surface nano-functionalization of biomaterials**, *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 70, no. 3–6, pp. 275–302, 2010.
- [110] Y. Yan, **Bio-tribocorrosion in biomaterials and medical implants**. 2013.
- [111] S. Mändl, B. Rauschenbach, **Plasma immersion ion implantation. A new method for homogeneous surface modification of complex forms of medical implants**, *Biomed. Tech. (Berl.)*, vol. 45, no. 7–8, p. 193–198, 2000.
- [112] D. M. Mattox, **Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing**. William Andrew, 2010.
- [113] R. Ortega, D. Rosa, **Dispersión asistida por magnetron en películas de TiN**, vol. 13, pp. 31–38, 2005.
- [114] M. Nordin, M. Larsson, and S. Hogmark, **Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/CrN**, *Wear*, vol. 232, no. 2, pp. 221–225, Oct. 1999.

- [115] V. K. William Grips, H. C. Barshilia, V. E. Selvi, and K. S. Rajam, **Electrochemical behavior of single layer CrN, TiN, TiAlN coatings and nanolayered TiAlN/CrN multilayer coatings prepared by reactive direct current magnetron sputtering**, *Thin Solid Films*, vol. 514, no. 1–2, pp. 204–211, Aug. 2006.
- [116] J. M. A. Martín, **Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones**, vol. 11. Editorial CSIC-CSIC Press, 2003.
- [117] R. F. Bunshah, **Handbook of hard coatings**, 2001.
- [118] <http://www.thfc.de/fundamentals-of-sputtering> .
- [119] <http://blogs.indium.com/blog/eric-bastow/ito-indium-tin-oxide-sputtering-target-reclaimrecycling>.
- [120] <https://www.adnano-tek.com/magnetron-sputtering-deposition-msd.html>.
- [121] Q. Hu, N. M. Ghoniem, D. Walgraef, **Influence of substrate-mediated interactions on the self-organization of adatom clusters**, *Phys. Rev. B*, vol. 75, no. 7, p. 75405, Feb. 2007.
- [122] W. Kiyotaka and S. Hayakawa, **Handbook of sputter deposition technology: principles, technology, and applications**, *Mater. Sci. Process Technol. Ser.*, p. 227, 1992.
- [123] W. D. Westwood, **Glow discharge sputtering**, *Prog. Surf. Sci.*, vol. 7, no. 2, pp. 71–111, Jan. 1976.
- [124] D. L. Smith, **Thin-film deposition: principles and practice**, vol. 108. McGraw-hill New York etc, 1995.
- [125] T. Malkow and S. . Bull, **Hardness measurements on thin IBAD CNx films — a comparative study**, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 137, no. 2–3, pp. 197–204, Mar. 2001.
- [126] S. M. Rosnagel, J. J. Cuomo, and W. D. Westwood, **Handbook of plasma processing technology: fundamentals, etching, deposition, and surface interactions**. William Andrew Inc., 1990.
- [127] P. J. Martin, R. Boxman, and D. Sanders, **Handbook of vacuum arc science and technology**, Noyes, Park Ridge, NJ, pp. 467–493, 1995.



- [128] J. A. Thornton, **Influence of substrate temperature and deposition rate on structure of thick sputtered Cu coatings**, J. Vac. Sci. Technol., vol. 12, no. 4, pp. 830–835, 1975.
- [129] R. Messier, A. P. Giri, and R. A. Roy, **Revised structure zone model for thin film physical structure**, J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film., vol. 2, no. 2, pp. 500–503, 1984.
- [130] A. Anders, **A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching**, Thin Solid Films, vol. 518, no. 15, pp. 4087–4090, 2010.
- [131] B. A. Movchan and A. V Demchishin, **Structure and properties of thick condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminum oxides, and zirconium dioxide in vacuum.**, Fiz. Met. Met. 28 653-60 (Oct), 1969.
- [132] P. Barna and M. Adamik, **Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models**, Thin Solid Films, vol. 317, no. 1–2, pp. 27–33, Apr. 1998.
- [133] R. Rodríguez and N. Hoyos, **Efecto del voltaje de polarización en el sustrato de acero AISI M2 sobre algunas características de la monocapa TiN depositada por la técnica PAPVD**, Sci. Tech., vol. 10, no. 26, pp. 161–165, 2004.
- [134] A. U. Paladines, W. Aperador, and F. Sequeda, **Evaluación de las propiedades tribológicas y corrosión del Sistema CrN/Cr depositado sobre acero AISI 304, 4140, 1075 por la técnica Magnetron Sputtering Reactivo DC.**
- [135] A. Kumar, **Diamond-like carbon coated dental instrument**. Google Patents, 02-Apr-2002.
- [136] Y. Khelfaoui, M. Kerkar, A. Bali, and F. Dalard, **Electrochemical characterisation of a PVD film of titanium on AISI 316L stainless steel**, Surf. Coatings Technol., vol. 200, no. 14–15, pp. 4523–4529, Apr. 2006.
- [137] L. Liu, J. Xu, P. Munroe, J. Xu, and Z.-H. Xie, **Electrochemical behavior of (Ti 1-x Nb x)5Si3 nanocrystalline films in simulated physiological media.**, Acta Biomater., vol. 10, no. 2, pp. 1005–13, Mar. 2014.

- [138] Y. X. Leng, J. Y. Chen, H. Sun, P. Yang, G. J. Wan, J. Wang, and N. Huang, **Properties of titanium oxide synthesized by pulsed metal vacuum arc deposition**, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 176, no. 2, pp. 141–147, Jan. 2004.
- [139] T. M. Byrne, L. Lohstreter, M. J. Filiaggi, Z. Bai, and J. R. Dahn, **Quantifying protein adsorption on combinatorially sputtered Al-, Nb-, Ta- and Ti-containing films with electron microprobe and spectroscopic ellipsometry**, *Surf. Sci.*, vol. 603, no. 7, pp. 992–1001, Apr. 2009.
- [140] Z. Bai, M. J. Filiaggi, R. J. Sanderson, L. B. Lohstreter, M. A. McArthur, and J. R. Dahn, **Surface characteristics and protein adsorption on combinatorial binary Ti-M (Cr, Al, Ni) and Al-M (Ta, Zr) library films**, *J. Biomed. Mater. Res. Part A*, vol. 9999A, p. NA-NA, 2009.
- [141] G. Liu, Y. Yang, B. Huang, X. Luo, S. Ouyang, G. Zhao, N. Jin, and P. Li, **Effects of substrate temperature on the structure, residual stress and nanohardness of Ti6Al4V films prepared by magnetron sputtering**, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 370, pp. 53–58, 2016.
- [142] G. Liu, Y. Yang, X. Luo, B. Huang, Z. Kou, and P. Li, **Improving the mechanical properties of titanium films by texture strengthening**, *Mater. Charact.*, vol. 127, pp. 365–370, 2017.
- [143] K. Otsuka and X. Ren, **Recent developments in the research of shape memory alloys**, *Intermetallics*, vol. 7, no. 5, pp. 511–528, May 1999.
- [144] Y. Zhang, Y.-T. Cheng, and D. S. Grummon, **The influence of superelastic NiTi interlayers on tribological properties of CrN hard coatings**, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 438–440, pp. 710–713, Nov. 2006.
- [145] Y. Fu, H. Du, W. Huang, S. Zhang, and M. Hu, **TiNi-based thin films in MEMS applications: a review**, *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 112, no. 2–3, pp. 395–408, May 2004.
- [146] J. Lützner, A. Hartmann, G. Dinnebier, P. Spornraft-Ragaller, C. Hamann, and S. Kirschner, **Metal hypersensitivity and metal ion levels in patients with coated or uncoated total knee arthroplasty: a randomised controlled study**, *Int. Orthop.*, vol. 37, no. 10, pp. 1925–1931, Oct. 2013.

- [147] S. Achache, S. Lamri, M. Arab Pour Yazdi, A. Billard, M. François, and F. Sanchette, **Ni-free superelastic binary Ti–Nb coatings obtained by DC magnetron co-sputtering**, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 275, pp. 283–288, Aug. 2015.
- [148] D. Photiou, N. T. Panagiotopoulos, L. Koutsokeras, G. A. Evangelakis, and G. Constantinides, **Microstructure and nanomechanical properties of magnetron sputtered Ti – Nb films**, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 302, pp. 310–319, 2016.
- [149] D. A. Tallarico da Silva, Tese de Doutorado: **PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS RECOBERTOS COM ALBUMINA E FIBRONECTINA**, UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, 2012.
- [150] J. G. Zheng, P. G. Partridge, J. W. Steeds, D. M. J. Wilkes, and C. M. Ward-Close, **Microstructure of vapour quenched Ti-29 wt % Mg alloy solid solution**, *J. Mater. Sci.*, vol. 32, no. 12, pp. 3089–3099, 1997.
- [151] G. L. Song and D. Haddad, **The topography of magnetron sputter-deposited Mg-Ti alloy thin films**, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 125, no. 3, pp. 548–552, 2011.
- [152] G. L. Song, K. A. Unocic, H. Meyer, E. Cakmak, M. P. Brady, P. E. Gannon, P. Himmer, and Q. Andrews, **The corrosion and passivity of sputtered Mg-Ti alloys**, *Corros. Sci.*, vol. 104, pp. 36–46, 2016.
- [153] J. F. Shackelford, **Introducción a la Ciencia de Materiales para Ingenieros**, Cuarta edi. Prentice Hall, 1998.
- [154] B. D. Cullity and S. R. Stock, **Elements of X-ray Diffraction**, vol. 3. Prentice hall Upper Saddle River, NJ, 2001.
- [155] A. M. Maliska, **Miroscopia eletrônica de varredura**. Unversidade Federal de Santa Catarina, 2006.
- [156] L. F. G. MORALES, R. HINRICHS, and L. A. D. FERNANDES, **A Técnica de Difração de Elétrons Retro-Espalhados (EBSD) em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e sua Aplicação no Estudo de Rochas Deformadas**, *Pesqui. em Geociências*, vol. 34, no. 1, p. 19, 2007.

- [157] E. F. Rauch and M. Véron, **Automated crystal orientation and phase mapping in TEM**, *Mater. Charact.*, vol. 98, pp. 1–9, 2014.
- [158] A. C. Fischer-Cripps, **The IBIS handbook of nanoindentation**. Fischer-Cripps Laboratories, 2009.
- [159] W. C. Oliver and G. M. Pharr, **Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology**, *J. Mater. Res.*, vol. 19, no. 01, pp. 3–20, 2004.
- [160] D. S. Rickerby, **A review of the methods for the measurement of coating-substrate adhesion**, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 36, no. 1–2, pp. 541–557, Dec. 1988.
- [161] S. T. Gonczy and N. Randall, **An ASTM standard for quantitative scratch adhesion testing of thin, hard ceramic coatings**, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 2, no. 5, pp. 422–428, 2005.
- [162] E. Broitman and F. J. Flores-Ruiz, **Novel method for in-situ and simultaneous nanofriction and nanowear characterization of materials**, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 33, no. 4, p. 043201, 2015.
- [163] J. O'Connor, B. A. Sexton, and R. S. C. Smart, **Surface analysis methods in materials science**, vol. 23. Springer Science & Business Media, 2003.
- [164] H. Y. Kim, J. Fu, H. Tobe, J. Il Kim, and S. Miyazaki, **Crystal Structure, Transformation Strain, and Superelastic Property of Ti–Nb–Zr and Ti–Nb–Ta Alloys**, *Shape Mem. Superelasticity*, vol. 1, no. 2, pp. 107–116, 2015.
- [165] C. R. M. Afonso, G. T. Aleixo, A. J. Ramirez, and R. Caram, **Influence of cooling rate on microstructure of Ti–Nb alloy for orthopedic implants**, *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 27, no. 4, pp. 908–913, May 2007.
- [166] S. Ozan, J. Lin, Y. Li, Y. Zhang, K. Munir, H. Jiang, and C. Wen, **Deformation mechanism and mechanical properties of a thermomechanically processed  $\beta$  Ti–28Nb–35.4Zr alloy**, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 78, no. October 2017, pp. 224–234, 2018.

- [167] W. Qu, X. Sun, B. Yuan, C. Xiong, F. Zhang, Y. Li, and B. Sun, **Microstructures and phase transformations of Ti-30Zr-xNb (x = 5, 7, 9, 13 at.%) shape memory alloys**, Mater. Charact., vol. 122, pp. 1–5, 2016.
- [168] J. Zhang, F. Sun, Y. Hao, N. Gozdecki, E. Lebrun, P. Vermaut, R. Portier, T. Gloriant, P. Laheurte, and F. Prima, **Influence of equiatomic Zr/Nb substitution on superelastic behavior of Ti-Nb-Zr alloy**, Mater. Sci. Eng. A, vol. 563, pp. 78–85, 2013.
- [169] G. T. Aleixo, **Estabilidade e Metaestabilidade de Fases em Ligas Ti-Nb**, Unicamp, 2006.
- [170] J. Málek, F. Hnilica, and J. Veselý, **The influence of Zr on microstructure of beta-titanium alloys**, Met. 2013 - 22nd Int. Conf. Metall. Mater. Conf. Proc., no. May 2013, pp. 1295–1300, 2013.
- [171] J. I. Kim, H. Y. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, and S. Miyazaki, **Shape memory characteristics of Ti-22Nb-(2-8)Zr(at.%) biomedical alloys**, Mater. Sci. Eng. A, vol. 403, no. 1–2, pp. 334–339, 2005.
- [172] W. Ho, C. . Ju, and J. . Chern Lin, **Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys**, Biomaterials, vol. 20, no. 22, pp. 2115–2122, Nov. 1999.
- [173] H. Y. Kim, H. Satoru, J. Il Kim, H. Hosoda, and S. Miyazaki, **Mechanical properties and shape memory behavior of Ti-Nb alloys**, Mater. Trans., vol. 45, no. 7, pp. 2443–2448, 2004.
- [174] Y. L. Zhou, M. Niinomi, and T. Akahori, **Effects of Ta content on Young's modulus and tensile properties of binary Ti-Ta alloys for biomedical applications**, Mater. Sci. Eng. A, vol. 371, no. 1–2, pp. 283–290, Apr. 2004.
- [175] F. Larson and A. Zarkades, **Properties of Textured Titanium Alloys.**, no. June. Springfield, 1974.
- [176] J. Yang, M. Baatarsukh, J. Bae, S. Huh, H. Jeong, B. Choi, T. Nam, and J. Noh, **Phase stability and properties of Ti-Nb-Zr thin films and their dependence on Zr addition**, Materials (Basel), vol. 11, no. 8, pp. 1–9, 2018.

- [177] I. Petrov, P. B. Barna, L. Hultman, and J. E. Greene, **Microstructural evolution during film growth**, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 21, no. 5, p. S117, 2003.
- [178] J. Pelleg, L. Z. Zevin, S. Lungo, and N. Croitoru, **Reactive-sputter-deposited TiN films on glass substrates**, *Thin Solid Films*, vol. 197, no. 1–2, pp. 117–128, Mar. 1991.
- [179] U. C. Oh, J. H. Je, **Effects of strain energy on the preferred orientation of TiN thin films**, *J. Appl. Phys.*, vol. 74, no. 3, p. 1692, 1993.
- [180] F. Sun, Y. L. Hao, S. Nowak, T. Gloriant, P. Laheurte, and F. Prima, **A thermo-mechanical treatment to improve the superelastic performances of biomedical Ti-26Nb and Ti-20Nb-6Zr (at.%) alloys**, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 4, no. 8, pp. 1864–1872, 2011.
- [181] F. Sanchette, A. Billard, and C. Frantz, **Structure—properties relationship of metastable Al-Cr and Al-Ti alloys deposited by r.f. magnetron sputtering: role of nitrogen**, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 74–75, pp. 903–909, Oct. 1995.
- [182] R. Messier, A. P. Giri, and R. A. Roy, **Revised structure zone model for thin film physical structure**, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 2, no. 2, pp. 500–503, 1984.
- [183] K. Barmak, C. Cabral, K. P. Rodbell, and J. M. E. Harper, **On the use of alloying elements for Cu interconnect applications**, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 24, no. 6, p. 2485, 2006.
- [184] T. J. Webster and J. Ejiogor, **Biomedical Implants from Nanostructured Materials**, in *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. null, Taylor & Francis, 2007, pp. 263-275 SE-.
- [185] K. L. Elias, R. L. Price, and T. J. Webster, **Enhanced functions of osteoblasts on nanometer diameter carbon fibers**, *Biomaterials*, vol. 23, no. 15, pp. 3279–3287, Aug. 2002.
- [186] S. J. Bull, **Failure modes in scratch adhesion testing**, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 50, no. 1, pp. 25–32, Jan. 1991.

- [187] P. J. Burnett and D. S. Rickerby, **The relationship between hardness and scratch adhesion**, *Thin Solid Films*, vol. 154, no. 1–2, pp. 403–416, Nov. 1987.
- [188] A. Bahrami, J. P. Álvarez, O. Depablos-Rivera, R. Mirabal-Rojas, A. Ruíz-Ramírez, S. Muhl, and S. E. Rodil, **Compositional and Tribo-Mechanical Characterization of Ti-Ta Coatings Prepared by Confocal Dual Magnetron Co-Sputtering**, *Adv. Eng. Mater.*, vol. 20, no. 3, pp. 1–11, 2018.
- [189] S. Gohil, R. Banerjee, S. Bose, and P. Ayyub, **Influence of synthesis conditions on the nanostructure of immiscible copper-silver alloy thin films**, *Scr. Mater.*, vol. 58, no. 10, pp. 842–845, 2008.
- [190] H. W. Sheng, G. Wilde, and E. Ma, **The competing crystalline and amorphous solid solutions in the Ag-Cu system**, *Acta Mater.*, vol. 50, no. 3, pp. 475–488, 2002.
- [191] J. Musil, Kos, S. Zenkin, Z. Čiperová, D. Javdošňák, and R. Čerstvý,  **$\beta$ -(Me<sub>1</sub>, Me<sub>2</sub>) and Me<sub>Nx</sub> films deposited by magnetron sputtering: Novel heterostructural alloy and compound films**, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 337, no. December 2017, pp. 75–81, 2018.
- [192] C. Huang, H. Liu, R. Liu, T. Xi, B. Wu, Y. Mo, Z. Zhang, Z. Tian, W. Liu, **Simulation study of effects of Ti content on microstructure evolution and elastic constants of immiscible Mg-Ti alloys during rapid quenching process**, *Mater. Lett.*, vol. 220, pp. 253–256, 2018.
- [193] G. Liu, Y. Yang, N. Jin, X. Luo, B. Huang, P. Li, and Z. Kou, **The structural characterizations of Ti-17 alloy films prepared by magnetron sputtering**, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 427, pp. 774–781, 2018.
- [194] C. O. A. Olsson and D. Landolt, **Atmospheric oxidation of a Nb–Zr alloy studied with XPS**, *Corros. Sci.*, vol. 46, no. 1, pp. 213–224, Jan. 2004.
- [195] Y. Tanaka, M. Nakai, T. Akahori, M. Niinomi, Y. Tsutsumi, H. Doi, and T. Hanawa, **Characterization of air-formed surface oxide film on Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr alloy surface using XPS and AES**, *Corros. Sci.*, vol. 50, no. 8, pp. 2111–2116, Aug. 2008.

- [196] J. H. Nordlien, K. Nişancioğlu, S. Ono, and N. Masuko, **Morphology and structure of oxide films formed on MgAl alloys by exposure to air and water**, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, no. 8, pp. 2564–2572, 1996.
- [197] M. Casaletto, G. Ingo, S. Kaciulis, G. Mattogno, L. Pandolfi, and G. Scavia, **Surface studies of in vitro biocompatibility of titanium oxide coatings**, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 172, no. 1–2, pp. 167–177, Mar. 2001.
- [198] F. Y. Zhou, B. L. Wang, K. J. Qiu, W. J. Lin, L. Li, Y. B. Wang, F. L. Nie, and Y. F. Zheng, **Microstructure, corrosion behavior and cytotoxicity of Zr-Nb alloys for biomedical application**, *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 32, no. 4, pp. 851–857, 2012.
- [199] S. Sista, C. Wen, P. D. Hodgson, and G. Pande, **The influence of surface energy of titanium-zirconium alloy on osteoblast cell functions in vitro**, *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*, vol. 97 A, no. 1, pp. 27–36, 2011.
- [200] Y. Li, C. Wong, J. Xiong, P. Hodgson, and C. Wen, **Cytotoxicity of titanium and titanium alloying elements**, *J. Dent. Res.*, vol. 89, no. 5, pp. 493–497, 2010.
- [201] J. Hallab, N. Anderson, S. Caicedo, M., and Jacobs, **Zirconium and Niobium Affect Human Osteoblasts, Fibroblasts, and Lymphocytes in a Similar Manner to More Traditional Implant Alloy Metals**, *J. ASTM Int.*, vol. Vol. 3, no. 1, pp. 1–12, 2006.
- [202] A. Dalal, V. Pawar, K. McAllister, C. Weaver, and N. J. Hallab, **Orthopedic implant cobalt-alloy particles produce greater toxicity and inflammatory cytokines than titanium alloy and zirconium alloy-based particles in vitro, in human osteoblasts, fibroblasts, and macrophages**, *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*, vol. 100 A, no. 8, pp. 2147–2158, 2012.
- [203] F. Y. Zhou, K. J. Qiu, H. F. Li, T. Huang, B. L. Wang, L. Li, and Y. F. Zheng, **Screening on binary Zr-1X (X = Ti, Nb, Mo, Cu, Au, Pd, Ag, Ru, Hf and Bi) alloys with good in vitro cytocompatibility and magnetic resonance imaging compatibility**, *Acta Biomater.*, vol. 9, no. 12, pp. 9578–9587, 2013.



- [204] Y. Tsutsumi, D. Nishimura, H. Doi, N. Nomura, and T. Hanawa, **Difference in surface reactions between titanium and zirconium in Hanks' solution to elucidate mechanism of calcium phosphate formation on titanium using XPS and cathodic polarization**, *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 29, no. 5, pp. 1702–1708, 2009.
- [205] T. Hanawa and Y. Tsutsumi, **Calcium Phosphate Formation on Titanium and Zirconium and Its Application to Medical Devices**, *Bioceram. Dev. Appl.*, vol. 1, pp. 1–4, 2010.
- [206] M. P. Staiger, A. M. Pietak, J. Huadmai, and G. Dias, **Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review**, *Biomaterials*, vol. 27, no. 9, pp. 1728–1734, 2006.
- [207] S. Virtanen, **Biodegradable Mg and Mg alloys: Corrosion and biocompatibility**, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 176, no. 20, pp. 1600–1608, 2011.