

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

RECOBRIMENTOS DE LIGAS TI-NB-ZR DEPOSITADOS POR
PULVERIZAÇÃO MAGNETO-CATÓDICA SOBRE AÇO INOXIDÁVEL AISI
316L PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

Lucas Leal d'Azevedo Lemos

São Carlos-SP
2022

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

RECOBRIMENTOS DE LIGAS TI-NB-ZR DEPOSITADOS POR
PULVERIZAÇÃO MAGNETO-CATÓDICA SOBRE AÇO INOXIDÁVEL AISI
316L PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

Lucas Leal d'Azevedo Lemos

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

Orientador: Dr. Pedro Augusta de Paula Nascente

Agência Financiadora: CAPES - Processo: 88887.494642/2020-00

São Carlos-SP
2022

DEDICATÓRIA

VITAE

Bacharel em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia pela Pontifícia
Universidade Católica do Rio de Janeiro (2019).



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

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Lucas Leal D'Azevedo Lemos, realizada em 30/11/2022.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Pedro Augusto de Paula Nascente (UFSCar)

Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere (UFSCar)

Prof. Dr. Haroldo Cavalcanti Pinto (USP)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

A todos os meus colegas da pós-graduação, pelo apoio e participação durante todo o tempo de vigência do mestrado, que ocorreu durante a pandemia do COVID-19. A presença e colaboração de todos foi imprescindível para o andamento do mestrado.

À aluna de doutorado Ana Luiza de Castro, do PPGCEM/UFSCar, por me permitir participar de parte do seu projeto de doutorado, com o qual obtive a experiência necessária para executar o meu.

À aluna de doutorado Katherine Judith Martinez Orozco, do PPGCEM/UFSCar, pelo apoio durante a etapa experimental da pesquisa no preparo de substratos para as amostras.

Ao físico M.Sc. Angelo Luiz Gobbi, do LNNano/CNPEM, pelo suporte durante as deposições por sputtering no laboratório.

Ao Diego Davi Coimbra, responsável técnico do LCE /UFSCar, pelo treinamento e apoio nas análises de MEV/EDS.

Ao Eric Oliveira e Mariana de Brito Ferraz, funcionários do LCE na área de DRX, pelas análises das minhas amostras.

Ao aluno e colega de mestrado Sidney Cherman Zolabarrieta Costa, do PPGCEM/UFSCar, pelas discussões construtivas sobre os projetos e pela análise por XRFS.

Ao Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro, do IFSC/USP, pelas análises de XPS das amostras relativas ao projeto.

Ao Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto e pós doutoranda Laís Dantas Silva, do LaMaV/UFSCar, pela disponibilização do nanoindentador e suporte durante as análises.

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

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo nº 88887.494642/2020-00.

RESUMO

O trabalho consiste na deposição de revestimentos de ligas ternárias Ti-Nb-Zr na forma de filmes finos sobre um substrato de aço inoxidável AISI 316L para aplicações na área biomédica, como prótese dentária ou ortopédica. Este estudo possui como um dos fundamentos a produção de um material com menor custo de fabricação comparado ao material composto somente pela liga Ti-Nb-Zr. Em adição a este fator, a biocompatibilidade da liga Ti-Nb-Zr é superior à do aço AISI 316L. A técnica de deposição a ser utilizada é a pulverização magneto-catódica (“magnetron sputtering”) a partir de três fontes, uma de titânio, outra de nióbio e a terceira de zircônio, sobre um substrato de aço inoxidável. Os recobrimentos serão caracterizados por técnicas de difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva por raios X (EDS) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) para obtenção da composição, propriedades cristalográficas, morfológicas e de textura. Para a análise de propriedades mecânicas e físicas foram utilizados ensaios de nanoindentação. Também foram realizados ensaios mecânicos por nanoindentação, para avaliar as propriedades do material depositado e sua compatibilidade com o tecido humano. Os resultados deste trabalho permitiram avaliar a aplicação de ferramentas, como diagrama Bo-Md e equivalência de molibdênio, para o design de filmes finos de titânio depositados por pulverização magneto-catódica. Além disso, os filmes depositados apresentam valores de módulo de elasticidade inferiores ao do aço 316L, corroborando seu potencial para aplicação próteses.

Palavras-chave: Recobrimentos; ligas à base de titânio; biomateriais; filmes finos metálicos; pulverização magneto-catódica;

ABSTRACT

TI-NB-ZR ALLOY COATINGS DEPOSITED BY MAGNETRON SPUTTERING ON AISI 316L STAINLESS STEEL

The work consists of the deposition of Ti-Nb-Zr ternary alloy coatings in the form of thin films on an AISI 316L stainless steel substrate for applications in the biomedical area, such as dental or orthopedic prosthesis. The main goal of this study is the production of a material with a lower manufacturing cost, when compared to the bulk material composed only by the Ti-Nb-Zr alloy. In addition to this factor, the biocompatibility of the Ti-Nb-Zr alloy is superior to that of AISI 316L steel. The deposition technique used in this work is magnetron sputtering”) using three targets, one of titanium and the others by niobium and zirconium, and stainless steel as substrate. The coatings are characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) coupled with X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS), and X-ray excited photoelectron spectroscopy (XPS) to obtain the composition, crystallographic, morphological and texture properties. Mechanical tests are also carried out, such as nanoindentation, to evaluate the properties of the deposited material and its compatibility with human tissue. The results from this work indicate that design and evaluation of Ti based thin films can be achieved by methods such as Bo-Md diagram and molybdenum equivalency. Young’s modulus for all samples in this work have presented lower values compared to 316L stainless steel, what corroborates its application as a material for orthopaedic prosthesis.

Keywords: Coatings; titanium based alloys; Biomaterials; metallic thin films; magnetron sputtering;

PUBLICAÇÕES

CASTRO, A.L.; LEMOS, L.L.A.; GOBBI, A.L.; GONTIJO, L.C.; AFONSO, C.R.M.; MASTELARO, V.R.; NASCENTE, P.A.P. **Compositional library of β Ti-Nb-Zr alloy coatings applied to biomedical prostheses**. In: Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, Vol. 30, e1721. Campinas - SP. Dezembro, 2021. DOI: <https://doi.org/10.17563/rbav.v40.1215>

L.L.A Lemos, A.L. de Castro, V.R. Mastelaro; P.A.P. Nascente. **Surface analysis of Ti-Nb-Zr alloy coatings deposited by magnetron sputtering on a silicon wafer substrate**. XIX Brazil MRS Meeting, held in online format, from August 30th to September 03rd, 2021.

L.L.A Lemos, A.L. de Castro; P.A.P. Nascente. **Análise da superfície de recobrimentos de ligas Ti-Nb-Zr depositados por pulverização magneto-catódica sobre um substrato de pastilha de silício**. 4^a edição da Escola Ricardo Rodrigues de Luz Síncrotron (ER2LS), promovida remotamente entre os dias 12 e 23 de julho de 2021

A.L. de Castro; L.L.A Lemos; A.L. Gobbi; L.C. Gontijo; C.R.M Afonso; V.R. Mastelaro; P.A.P. Nascente. **Compositional library of Ti-Nb-Zr beta alloys coatings Applied to biomedical prosthesis**. CBrAVIC 2020 – XLI Brazilian Congress of Vacuum Applications in Industry and Science, promovida remotamente entre os dias 09 a 11 de dezembro de 2020.

SUMÁRIO

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
ÍNDICE DE EQUAÇÕES	xxv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxvii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS	3
2 REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1 BIOMATERIAIS	5
2.1.1 Aço Inoxidável 316L.....	12
2.1.2 Ligas Cobalto-Cromo.....	15
2.1.3 Titânio e suas ligas	19
2.1.4 Técnicas de Modificação de Superfície: Recobrimentos Metálicos	23
2.2 PULVERIZAÇÃO MAGNETO-CATÓDICA.....	27
2.3 TECNOLOGIA DE FILMES FINOS: MECANISMOS DE CRESCIMENTO.....	31
2.4 LIGAS B-TITÂNIO	35
2.5 SISTEMA TI-NB-ZR.....	58
2.5.1 Elementos Estabilizadores e Estrutura Cristalina	58
2.5.2 Propriedades Físicas e Mecânicas.....	67
2.5.3 Resistência à Corrosão	79
2.5.5 Aplicação como recobrimentos	85
2.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	102

2.6.1	Microscopia Eletrônica de Varredura/Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS).....	102
2.6.2	Espectroscopia por Fluorescência de Raios-X (XRFS).....	104
2.6.3	Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios-X (XPS).....	105
2.6.4	Difração de Raios-X (DRX/GIXRD).....	106
2.6.5	Ensaio de Nanoindentação.....	107
3	MATERIAIS E MÉTODOS	115
3.1	SUBSTRATOS DE AÇO INOXIDÁVEL AISI 316L.....	115
3.2	PULVERIZAÇÃO MAGNETO-CATÓDICA.....	115
3.3	CARACTERIZAÇÃO.....	117
3.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)/ Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS).....	117
3.3.2	Espectroscopia por Fluorescência de Raios-X (XRFS).....	118
3.3.3	Difração de Raios-X (DRX/GIXRD).....	119
3.3.4	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)	120
3.3.5	Ensaio de Nanoindentação.....	121
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	123
4.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (MEV/EDS)	123
4.2	ESPECTROSCOPIA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (XRFS).....	135
4.3	ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS POR RAIOS-X (XPS)	136
4.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	141
4.5	NANOINDENTAÇÃO	143
4.6	DISCUSSÃO GERAL	146
5	CONCLUSÕES	153
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	155
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	157

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 - Definições de Biotolerabilidade e Biocompatibilidade propostas por Ratner [5].....	6
Tabela 2.2 - Composição aproximada do aço inoxidável AISI 316L empregado em implantes ortopédicos (%p/p) [32, 33, 34, 35, 36].	12
Tabela 2.3 – Propriedades físicas e mecânicas de aços inoxidáveis AISI 316L fabricados em diferentes condições [1, 35, 36].	14
Tabela 2.4 - Composição das principais ligas de Cr-Co emegadas em implantes ortopédicos [1, 38].....	15
Tabela 2.5 - Propriedades físicas e mecânicas de ligas de Co-Cr utilizadas como implantes ortopédicos [1, 17, 42].....	17
Tabela 2.6 - Composição dos principais materiais a base de titânio emegados em implantes ortopédicos e dentais [1].	19
Tabela 2.7 – Propriedades físicas e mecânicas de materiais a base de titânio utilizados como implantes ortopédicos e dentais [1].	21
Tabela 2.8 – Características de materiais metálicos para implantes ortopédicos [2].	23
Tabela 2.9 – Técnicas para deposição de filmes finos [57]	26
Tabela 2.10 - Parâmetro de <i>sputter yield</i> em função da energia dos íons Ne ⁺ e Ar ⁺ [65, 66]	29
Tabela 2.11 – Modelos propostos de crescimento de filmes finos [70, 71, 72, 73, 74, 75].	32
Tabela 2.12 - Característica das diferentes zonas estruturais de filmes finos depositados de acordo com os modelos propostos por diversos autores.	33
Tabela 2.13 – Valores de Bo e Md para β-Ti, destacando os elementos Ti, Nb e Zr.....	36
Tabela 2.14 – Concentração dos elementos de transição necessários para reter a fase β em temperatura ambiente [81].	39
Tabela 2.15 – Equivalência de molibdênio, [Mo] _{Eq} , para diversas ligas de titânio [81].	40
Tabela 2.16 – Categorias de ligas β-titânio de acordo com [Mo] _{Eq} [88].....	43

Tabela 2.17 – Concentrações mínimas das ligas Ti-Mo, Ti-Nb e Ti-Ta em %at e %p/p e seus respectivos valores de $[Mo]_{Eq}$ para a formação de α''	47
Tabela 2.18 – Fases secundárias presentes em ligas do sistema Ti-Nb para resfriamento rápido [85].	49
Tabela 2.19 – Fases martensíticas presentes em diferentes faixas composicionais do sistema Ti-Nb processadas por têmpera [97].	50
Tabela 2.20 – Fases presentes no sistema Ti-Zr a partir de resfriamento rápido [98].	52
Tabela 2.21 - Comparação de fases presentes, fases esperadas e o valor de $[Mo]_{Eq}$ das ligas Ti-Mo-Zr e Ti-Nb-Ta-Zr.	54
Tabela 2.22 – Temperaturas obtidas de T_{β} para as ligas Ti-39%Nb-xZr ($x \approx 5, 7$ e 9% p/p) [110].	62
Tabela 2.23 -Valores médios de Z_{eff} e força de ligação de seis ligas Ti-Nb-Zr. Adaptado de [112].	69
Tabela 2.24 – Ligas do sistema Ti-Nb-Zr e os módulos de elasticidade previstos [114].	70
Tabela 2.25 – Ligas e parâmetros utilizados para os recobrimentos de Ti-Nb-Zr [134-138].	90
Tabela 2.26 – Valores de $[Mo]_{Eq}$ dos filmes depositados.	94
Tabela 2.27 – Valores médios de Z_{eff} , força de ligação e E (GPa) dos filmes..	98
Tabela 2.28 – Valores das energias de transição para raios-X.....	104
Tabela 2.29 – Valores das energias de ligação referentes ao orbital, estado químico e estado de oxidação de Ti, Nb e Zr [152]	106
Tabela 3.1- Parâmetros fixos utilizados na pulverização magneto-catódica. .	116
Tabela 3.2 – Composições nominais desejadas e densidades de potência aplicadas aos alvos.	116
Tabela 3.3 - Parâmetros utilizados nos ensaios de nanoindentação	122
Tabela 4.1 – Composições obtidas por EDS a 25 kV, em %at e %p/p, dos recobrimentos e a denominação das amostras.	124
Tabela 4.2 – Média e desvio padrão dos tamanhos de grão das amostras. ..	126
Tabela 4.3 - Relação de potências utilizadas e características microestruturais observadas [134].	132

Tabela 4.4 – Composições dos filmes finos, em %at e %p/p, obtidas por XRFS.	135
Tabela 4.5 – Composição obtida por XPS em comparação com as composições obtidas por EDS e XRFS.....	137
Tabela 4.6 – Percentual dos estados químicos, subdivididos em óxido estável, óxidos intermediários e metálico em relação à cada amostra.....	140
Tabela 4.7 – Parâmetro de rede da fase β das amostras (09), (23) e (30). ...	142
Tabela 4.8 – Valores de módulo de elasticidade reduzido (E_R de todas as amostras para a penetração de 350 nm.....	144
Tabela 4.9 – Dados utilizados para o cálculo do módulo de elasticidade (E) pela equação de King modificada.	145
Tabela 4.10 – Parâmetros calculados para as amostras (09), (23) e (30).	147
Tabela 4.11 – Força de ligação calculada para as amostras (09), (23) e (30).	150

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 - Tetraedro dos Biomateriais.	6
Figura 2.2 - Imagens de microrradiografia da seção transversal de uma tíbia após testes in vivo de coelhos implantados com próteses feitas de duas diferentes ligas de titânio, TNTZ (Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr) e Ti-6Al-4V ELI, e uma prótese de aço inoxidável (SUS 316L), registradas após 24 semanas de procedimento cirúrgico. O aço 316L provoca o pior caso de redução de densidade óssea [13].	7
Figura 2.3 - Ilustrações mostrando a mudança induzida pelo implante no osso hospedeiro após implantação de de uma haste femoral no fêmur proximal [14].	8
Figura 2.4- Resistência à fadiga de algumas ligas utilizadas em implantes ortopédicos [18]	9
Figura 2.5 - Fraturas por fadiga de (a) prótese de quadril e (b) de uma placa de compressão de fêmur; (c) superfície de fratura de um buraco de compressão de uma placa de compressão e (d) micrografia dele [19, 20].	9
Figura 2.6 - Micrografias de amostras do aço 316L recozido e trabalhado a frio em diferentes percentuais: (a) 0%, (b) 15%, (c) 30%, (d) 40%, (e) 45% 4 (f) 50% [35].	13
Figura 2.7 - Microestruturas com tamanhos de grão diferentes referentes a liga F75 processada por (a) fundição e recozimento e (b) HIP [39].	16
Figura 2.8 - Diferentes microestruturas da liga F136 (Ti-6Al-4V): (a) fundida e (b) tempera em água a partir de 1100°C [48].	20
Figura 2.9 - (a) Componentes de uma prótese de artroplastia de quadril; (b) prótese montada e (c) implante do corpo [54].	24
Figura 2.10 - Distribuição de tensões ao longo da seção transversal do comprimento da haste do implante, osso cortical e osso esponjoso [56].	25
Figura 2.11 – Esquema ilustrativo da técnica de pulverização catódica [61]. ..	27
Figura 2.12 - Esquema ilustrativo da técnica de pulverização magneto-catódica.	30

Figura 2.13 - À esquerda: Esquema de deposição e difusão de átomos; À direita: Modelos de crescimento de filme: (a) Volmer-Weber, crescimento por ilhas; (b) Frank e Vander Merwe, crescimento por camadas; (c) Stranski-Kranstanov, crescimento por camadas e ilhas.	31
Figura 2.14 - Modelos estruturais propostos por (a) B.A. Movchan e A.V. Demchishin, (b) J. A. Thornton, (c) R. Messier e C. Fountzoulas, (d) W. B. Nowak. Os parâmetros descritos são: T_m = temperatura de fusão do material; T = temperatura do substrato; p = pressão do gás; W = energia dos íons.	33
Figura 2.15 - Modelo estrutural proposto por Anders. Os valores dos eixos são apenas para orientação, os valores reais dependem do material a ser depositado. Os parâmetros descritos são: T^* =temperatura generalizada; E^* =Fluxo de energia normalizado ; t^* =espessura.	33
Figura 2.16 – Parâmetros (a) ordem de ligação, B_o , e (b) nível do orbital- d , M_d . Em (a) ϕ_M e ϕ_X são os orbitais atômicos de M e X, e B_o é proporcional à superposição entre eles.	35
Figura 2.17 – Diagrama B_o - M_d e grupamento de ligas comerciais de titânio em três tipos de liga: α , $\alpha+\beta$ e β [78].	37
Figura 2.18 – Curvas iso- β -transus para várias ligas ternárias de titânio processadas por têmpera [77].	37
Figura 2.19 – Mudança da estabilidade de fase na presença dos elementos de liga, indicando Ti-Nb e Ti-Zr. O vetor representa o local da liga Ti-10M (%p/p). Adaptado de [77, 78]	38
Figura 2.20 – Extensão do diagrama B_o - M_d em que a fronteira das regiões $\beta/(\beta+\omega)$ é apresentada junto às regiões de fronteira M_s e M_f para temperatura ambiente (RT). Os valores do módulo de elasticidade (GPa) são indicados, entre parênteses, para ligas típicas [79].	41
Figura 2.21 – Mudança na estabilidade de fases com o teor de Nb e Ta em ligas Ti-Nb-5Zr-Ta-0,23O. O valor do módulo de elasticidade (GPa) é indicado entre parênteses. Junto à adição de elementos de liga Zr e O, $\beta/(\beta+\omega)$ é deslocada da nominal (linha sólida) para a nova fronteira (linha tracejada) [79].	42

Figura 2.22 – Diagramas esquemáticos propostos por (a) Duerig e Williams, com a subdivisão em β_{rich} e β_{lean} , e (b) Cotton <i>et al</i> , com novas subdivisões das ligas β -titânio em função dos valores de $[Mo]_{Eq}$ [89, 91].	44
Figura 2.23 – Forma proposta das curvas de energia livre para α' , α'' e β em uma temperatura T_0 , representando o limite superior de temperatura para formação de α'' [93].	45
Figura 2.24 – Perfis de difração de raios-X dos espécimes bulk processados por têmpera da série de ligas Ti-xMo-3Al. Indicados os valores de $[Mo]_{Eq}$ e as fases presentes para cada composição. Adaptado de [94].	46
Figura 2.25 – Parâmetros de rede de α' e α'' nos sistemas (a) Ti-Mo, (b) Ti-Nb e (c) Ti-Ta. Linhas sólidas são o <i>fitting</i> linear dos dados experimentais [96].	48
Figura 2.26 - Correlação entre fases presentes, $[Mo]_{Eq}$ e a classificação da liga. As fases presentes são referentes à resfriamentos rápidos a partir da região monofásica β .	50
Figura 2.27 – Posição das ligas dos sistemas Ti-Mo, Ti-Nb, Ti-Ta e Ti-Mo-Al no diagrama Bo-Md. Estão indicados os valores de $[Mo]_{Eq}$ e as fases secundárias presentes.	51
Figura 2.28 – Diagrama Bo-Md com as ligas ternárias e quaternárias indicadas.	55
Figura 2.29 – Tendências do módulo de elasticidade em relação a posição da liga no diagrama Bo-Md. Valores de E(GPa) estão entre parenteses.	56
Figura 2.30 – Módulo de Elasticidade (E) de diversas ligas β -titânio. Em verde, as ligas com adição de elementos neutros. Em vermelho, as ligas Co-Cr, aço AISI 316L e osso cortical [92, 102].	57
Figura 2.31 - Diagramas binários Ti-Zr e Ti-Nb ilustrando o efeito estabilizador.	
Fonte da imagem:	
https://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/SGTE2017/SGTE2017_Figs.htm	
Figura 2.32 – Seções isotérmicas do sistema Ti-Nb-Zr para: (a) 900°C, (b) 700°C, (c) 615°C, (d) 500°C e (e) 410°C. Adaptado de [105].	59
Figura 2.33 – Seções isotérmicas do sistema Ti-Nb-Zr em (a) 620°C, (b) 670°C, (c) 720°C, (d) 770°C, (e) 820°C e (f) 900°C. Adaptado de [106].	60

Figura 2.34 – Comparação das seções isotérmicas calculadas com dados experimentais. (a) 900°C, (b) 700°C, (c) 615°C e (d) 570°C [107].....	61
Figura 2.35 – As seis ligas Ti-Nb-Zr junto à nova fronteira proposta da fase β metaestável no diagrama Bo-Md. A linha tracejada vermelha indica o limite no qual a fase α' estava presente. Adaptado de [112].	64
Figura 2.36 – Dependência da quantidade $\Delta(\text{Zr})=10-\psi \times \text{Nb}(\% \text{p/p})$ em relação ao teor de Zr em ligas Ti-Nb-Zr [113].	65
Figura 2.37 – Ligas Ti-Nb-Zr no diagrama Bo-Md. Adaptado de [113].	66
Figura 2.38 - Módulo de elasticidade de ligas de Ti-Nb-Zr. Adaptado de [103].	67
Figura 2.39 – Módulo de elasticidade (E) em função da força de ligação (F_L). Duas linhas de tendência foram indicadas para indicar como os parâmetros se correlacionam.....	69
Figura 2.40 – Diagrama Bo-Md indicando a posição das ligas Ti-xNb-22Zr com teor de Nb crescente. As ligas com a tendência contrária estão indicadas.....	71
Figura 2.41 – Módulo de elasticidade previsto por (a) RF e (b) NN. A região circulada é referente às ligas Ti-xNb-22Zr ($x = 0,4,7,11,15,18,22$) [114].....	71
Figura 2.42 – Módulo de elasticidade das ligas β -Ti-25Nb-xZr (%at) em função do teor de Zr. A Linha azul indica os valores de E para as menores energias de formação configuracionais e a vermelha indica a média dos valores de E para todas as configurações possíveis [115].....	72
Figura 2.43 – Posição das ligas no diagrama Bo-Md. Utilizando os dados de [114, 115]	73
Figura 2.44 – Dependência de composição no efeito de memória de forma e superelasticidade nas ligas Ti-Nb-Zr. [120]	74
Figura 2.45 – Diagrama Bo-Md com a posição das ligas que apresentam superelasticidade. A linha vermelha sólida é a fronteira proposta por You e Song [112].	75
Figura 2.46 - Mapas de orientação e imagem de fases por nanodifração em MET dos recobrimentos de Ti-Nb-Zr por <i>sputtering</i> ; (a) e (b) voltagem de -63V; (c) e (d) voltagem de -148V [136].....	85

Figura 2.47 - Módulo de elasticidade dos filmes de Ti-22Nb-10Zr em função da voltagem aplicada ao substrato e percentual das fases presentes [136].	86
Figura 2.48 - Dependência da dureza e módulo de Young em função do conteúdo de zircônio nos filmes depositados [135].	87
Figura 2.49 - Imagens de MEV das seções transversais dos filmes das ligas (a)Ti-22.8Nb-3.6Zr, (b) Ti-20.9Nb-56Zr, (c) Ti-18.3Nb-8.9Zr e (d)Ti-20.6Nb-12.7Zr [135].	87
Figura 2.50 – Seção isoterma 888K do sistema Ti-Nb-Zr indicando a posição das ligas estudadas por Frutos <i>et al</i> [136] e Yan <i>et al</i> [137].	91
Figura 2.51 – Isotermas do sistema Ti-Nb-Zr e a posição dos filmes depositados por Yang <i>et al</i> [135], Gonzalez <i>et al</i> [138] e Gonzalez <i>et al</i> [139].	93
Figura 2.52 – Posição dos filmes avaliados no diagrama Bo-Md. A linha tracejada vermelha indica a região em que a fronteira não é determinada.	95
Figura 2.53 – Diagrama Bo-Md com a posição dos filmes estudados por Gonzalez <i>et al</i> [138] e o valor de E indicado entre parênteses.	100
Figura 2.54 – Sinais provenientes da interação do feixe de elétrons com a amostra. Adaptado de [142].	102
Figura 2.55 – Curva típica de carregamento e descarregamento, parâmetros obtidos dela e relação entre parâmetros para o indentador. Adaptado de [156].	108
Figura 2.56 – Plotagem de α em função de a/t [140].	110
Figura 2.57 – Dureza e módulo de elasticidade de um filme de Al sobre diferentes substratos em função de h/t . (a, b) Adaptado de [140] e (c) adaptado de [102].	111
Figura 2.58 – (a) Dureza e (b) módulo de elasticidade de um filme de W sobre diferentes substratos em função de h/t . Adaptado de [140].	112
Figura 3.1 – Dimensões do disco de aço inoxidável AISI 316L e o mesmo após polimento para uso como substrato.	115
Figura 3.2 - Equipamento Sputtering AJA Orion 8 Phase IIJ, instalado no LNNano/CNPEM, e um esquema da posição dos alvos dentro da câmara.	116
Figura 3.3 – Microscópio eletrônico Phillips XI-30 FEG, instalado no LCE/UFSCar.	117

Figura 3.4 – Espectrômetro de fluorescência de raios-X Shimadzu 720, instalado no IFMS.	118
Figura 3.5 - Difratômetro de raios-X da marca Bruker, modelo D8 Advance ECO, instalado no LCE/UFSCar.	119
Figura 3.6 - Espectrômetro de raios-X da marca Scienta-Omicron, modelo ESCA +, instalado no NACa – FCM-IFSC-USP.	120
Figura 3.7 – Nanoindentador NHT ² da marca Anton Paar, com microscópio auxiliar e porta-amostra indicados. Localizado no LaMaV/UFSCar.	121
Figura 4.1 – Micrografias de MEV no modo SE e mapeamento químico por EDS a 30kV das amostras (a) Ti-5Nb-20Zr, (b) Ti-15Nb-20Zr e (c) Ti-30Nb-20Zr. Cada coluna representa uma amostra.	123
Figura 4.2 – A esquerda, micrografias de MEV no modo SE a 10kV, e à direita, indicações das morfologias para as amostras (a) (09), (b) (23) e (c) (30).	125
Figura 4.3 – Distribuição do tamanho de grão ao longo da superfície das amostras.	126
Figura 4.4 - (a) Diagrama esquemático da preparação para a deposição dos recobrimentos do sistema Ti-Nb-Zr e (b) máscara utilizada para limitar as deposições [137].	127
Figura 4.5 – Microestruturas obtidas por MEV em relação aos alvos de Ti, Nb e Zr. Adaptado de Yan <i>et al</i> [137].	128
Figura 4.6 – Morfologia topográfica da biblioteca composicional estudada por Yan <i>et al</i> [137] com a indicação dos alvos (Ti/Nb/Zr), tendência de refinamento (setas azuis) e região intermediária (amarelo).	129
Figura 4.7 – Transição das amostras (09), (23) e (30) entre as regiões da biblioteca composicional de Yan <i>et al</i> [137].	131
Figura 4.8 – Comparação entre as microestruturas das amostras (a) (09), (b) (30),	132
Figura 4.9 – Espectro amplos das amostras (a) (09), (b) (23) e (c) (30).	136
Figura 4.10 - Espectros de alta resolução Ti2p para os recobrimentos (a) 09-16, (b) 23-15 e (c) 30-16.	137
Figura 4.11 - Espectros de alta resolução Nb3d para os recobrimentos (a) 09-16, (b) 23-15 e (c) 30-16.	138

Figura 4.12 - Espectros de alta resolução Zr3d para os recobrimentos (a) 09-16, (b) 23-15 e (c) 30-16.	139
Figura 4.13 – Difractogramas das amostras (09), (23) e (30).	141
Figura 4.14 – Curvas E_R vs penetração dos ensaios de nanoindentação das amostras (09), (23) e (30).....	143
Figura 4.15 – Valores do módulo de elasticidade real (E), em GPa, em função da profundidade, em nm, determinados pela Equação 2.14 para todas as amostras.....	145
Figura 4.16 – Diagrama Bo-Md com as fronteiras de metaestabilidade de β proposta por You e Song [112] e deste trabalho.	148

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

	Pág.
Equação 2.1 – Média composicional do parâmetro Md.....	35
Equação 2.2 – Média composicional do parâmetro Bo.....	36
Equação 2.3 – Temperatura de β -transus em função de Bo e Md.....	37
Equação 2.4 – Equivalência de molibdênio por Molchanova.....	39
Equação 2.5 – Equivalência de molibdênio por Bania.....	43
Equação 2.6 – Temperatura β -transus por Illarionov.....	62
Equação 2.7 – Equivalência de molibdênio por Mehjabeen.....	65
Equação 2.8 – Lei de Coloumb.....	68
Equação 2.9 – Lei de Coulomb em função dos parâmetros eletrônicos Z_{eff} , Bo e Md.....	68
Equação 2.10 – Dureza em ensaio de nanoindentação.....	106
Equação 2.11 – Módulo de elasticidade reduzido em ensaio de nanoindentação	108
Equação 2.12 – Módulo de elasticidade reduzido em ensaio de nanoindentação	108
Equação 2.13 – Relação entre o módulo de elasticidade reduzido e módulo de elasticidade real.....	108
Equação 2.14 - Equação de King modificada.....	109
Equação 2.15 – Dureza de filmes finos por Bhattacharya e Nix.....	109

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AISI: American Iron and Steel Institute.
Al: alumínio.
Ar: argônio.
ASTM: American Standard for Testing of Materials.
Bo: ordem de ligação.
BSE: *Back Scattered Electrons*.
C: carbono.
CCC: cúbico de corpo centrado.
CFC: Cúbico de face centrada.
CNPem: Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais .
Co: cobalto.
Cr: cromo.
DEMa: Departamento de Engenharia de Materiais.
DRX: Difração de Raios-X.
E: módulo de elasticidade.
EDS: Espectroscopia de energia dispersiva.
ELI: Elementos intersticiais reduzidos.
E_R: módulo de elasticidade reduzido.
FCM: Física e Ciência dos Materiais.
F_L: força de ligação.
GPa: Giga Pascal.
h: profundidade de penetração.
HC: hexagonal compacta.
HIP: Pressão isostática à quente.
IFMS: Instituto Federal do Mato Grosso do Sul;
IFSC: Instituto de Física de São Carlos.
LaMaV: Laboratório de Materiais Vítreos.
LCE: Laboratório de Caracterização Estrutural.
LNNano: Laboratório Nacional de Nanotecnologia.
MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão.
MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura.
M_F: temperatura final de transformação martensítica.
Mo: molibdênio.
Mo_{Eq}: equivalência de molibdênio.
M_s: Temperatura inicial de transformação martensítica.
NACa: Grupo de Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas.
Nb: nióbio.
Ne: neônio.
Ni: níquel.
NN: Rede Neural, do inglês Neural network.

O: oxigênio.

PPGCEM: Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

PVD: deposição física por vapor.

RF: Regressores Random Forest.

RT: Temperatura ambiente.

SE: *Secondary Electrons*.

SUS: Sigla japonesa para aço inoxidável.

T: temperatura.

t: espessura do filme/recobrimento.

Ta: tântalo.

Ti: titânio.

TNTZ: liga Ti-Nb-Ta-Zr.

UFSCar: Universidade Federal de São Carlos.

USP: Universidade de São Paulo.

V: vanádio.

W: tungstênio.

XPS: Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X.

XRFS: Espectroscopia por fluorescência de raios-X.

Z_{eff}: carga nuclear efetiva.

Zr: zircônio.

α: fase do titânio com estrutura hexagonal compacta.

α': fase metaestável do titânio com estrutura hexagonal compacta.

α'': fase metaestável do titânio com estrutura ortorrômbica.

β: fase do titânio com estrutura cúbica de corpo centrado.

γ: fase do ferro com estrutura cúbica de face centrada.

Δ: parâmetro de correlação da influência de Zr com o teor de Nb.

ψ: parâmetro da relação entre β_c de molibdênio e nióbio.

ω: fase metaestável do titânio com estrutura trigonal ou hexagonal compacta dependendo das condições de processamento.

1 INTRODUÇÃO

Biomateriais vêm sendo extensamente estudados e amplamente aplicados desde o final da II Guerra Mundial. A razão principal deste segmento de materiais ter expandido abruptamente se deve ao amplo desenvolvimento da ciência dos materiais ao longo dos períodos de guerra e, devido ao fim destas, existiu uma necessidade de estudos adicionais dos materiais desenvolvidos bem como suas possíveis aplicações. Não obstante, o ramo da medicina seguiu a mesma tendência ao longo do século XX, tornando possível o aumento da expectativa de vida e, portanto, a necessidade de se manter condições básicas de saúde para a população crescente [1].

A partir de uma idade avançada, o organismo humano adquire diversas limitações, logo o aumento da expectativa de vida também tem como consequência a necessidade de se manter funções básicas do corpo humano, como mobilidade, circulação e funções respiratórias. Portanto, esses dois fatores pós-guerra, tanto em medicina quanto em ciência dos materiais, complementaram-se na forma de aplicações de materiais que podem ser utilizados no organismo humano, denominados biomateriais. Alguns campos para a aplicação dos biomateriais são próteses ortopédicas e dentais, stents cardiovasculares, reparo de pele, dentre outros. Como escopo para este projeto serão ressaltados aqueles utilizados para o primeiro segmento descrito, abrangendo o tecido ósseo.

Titânio e suas ligas têm desempenhado um papel chave em aplicações biomédicas devido às suas propriedades químicas, físicas e mecânicas, como biocompatibilidade, baixa densidade, resistência à corrosão e baixo módulo de elasticidade. As aplicações principais deste projeto incluem implantes dentais e ortopédicos, mas de forma geral, as ligas de titânio não são limitadas somente a elas.

Normalmente a maioria das próteses são compostas de materiais na forma volumétrica (*bulk*), como ligas de titânio (Ti-6Al-V), aço inoxidável (AISI 316L) e ligas Co-Cr. Mesmo as duas últimas não tendo as propriedades excelentes das ligas de titânio, elas ainda possuem seu nicho de aplicação, o

aço inoxidável, pelo seu baixo custo de manufatura e produção, e as ligas de Co-Cr, que apresentam maior resistência ao desgaste e à corrosão [2]. Devido ao baixo custo de produção do aço inoxidável e propriedades aceitáveis para aplicação biomédicas, uma solução encontrada para a viabilidade econômica de próteses é o recobrimento de implantes de aço 316L por filmes finos de uma liga de titânio.

Para que a biocompatibilidade de um biomaterial seja excelente, o módulo de elasticidade da liga de recobrimento deve ser o mais próximo possível do tecido ósseo, com valor na faixa de 10-40 GPa, e ter estabilidade química no organismo humano. Ligas à base de titânio apresentam fases do tipo α e α' , de estrutura cristalina hexagonal compacta (HC), e β e α'' , com estruturas cúbica de corpo centrado (CCC) e ortorrômbica, respectivamente. As últimas duas apresentam os menores módulos de elasticidade entre as quatro devido à sua baixa densidade de empacotamento, o que as tornam as fases de interesse para aplicação. Adicionalmente também pode ser formada a fase ω , que possui estrutura hexagonal compacta e apresenta o maior módulo de elasticidade (E) dentre todas as fases possíveis ($\beta < \alpha'' < \alpha'/\alpha < \omega$) [3].

Um novo conjunto de ligas de titânio vem sendo investigado, apesar da liga Ti-6Al-4V ELI já ser conhecida e empregada. Tais investigações surgiram devido ao fato de a liga normalmente empregada apresentar uma séria desvantagem, a liberação de espécies de Al e V, que apresentam níveis de citotoxicidade indesejados. O novo conjunto de ligas de titânio deve conter elementos que atribuam três características para a liga: estabilização da fase β ou uma razão de fases α''/β para que o módulo de elasticidade seja o menor possível, que não apresentem citotoxicidade e que as propriedades mecânicas sejam superiores às do tecido ósseo. Diversos elementos vêm sendo estudados para este propósito, como Nb, Mo, Zr, Ta e outros. Até onde se averiguou na literatura, as ligas mais investigadas são as binárias, como Ti-Nb, Ti-Mo e Ti-Zr. Entretanto, pesquisas recentes mostram que ligas ternárias vêm sendo investigadas e que podem ser obtidas propriedades mais adequadas para aplicação biomédica, como ligas de Ti-Nb-Zr e Ti-Nb-Mg.

1.1 Objetivos

Este trabalho tem como escopo a investigação de ligas do sistema Ti-Nb-Zr em uma faixa composicional de 20-30%at Nb e 10-20%at Zr e sua caracterização morfológica, estrutural, química e mecânica a fim de determinar a sua aplicabilidade como materiais de próteses ortopédicas e dentárias.

Além do objetivo geral, também foram avaliadas diferentes metodologias para o design de ligas apropriadas em aplicações biomédicas, como diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$ e a equivalência de molibdênio.

2 REVISÃO DA LITERATURA

O presente capítulo apresenta os principais fundamentos no estudo de materiais para aplicações biomédicas e filmes finos, sendo os tópicos principais biomateriais, pulverização magneto-catódica, tecnologia de filmes finos, ligas β -titânio e o sistema Ti-Nb-Zr.

2.1 Biomateriais

Biomateriais são uma classe da ciência dos materiais que contém uma aplicação específica: serem utilizados em contato com organismos biológicos. A ciência dos biomateriais é um campo que estuda tanto as propriedades químicas e físicas quanto a performance desses materiais quando utilizados em um ambiente biológico. O ponto chave para se compreender esta classe de materiais é o de que um biomaterial é sempre considerado na sua forma final de fabricação e esterilizado e que não é exclusivamente aplicado na indústria médica, mas também em biologia, nanotecnologia e crescimento de células e tecidos [1].

A principal diferença entre os biomateriais e as outras classes de materiais, ou seja, metais, cerâmicos e polímeros, é a propriedade de biocompatibilidade. Dentro da literatura existem diversas definições para a biocompatibilidade, porém, a mais precisa e direta foi determinada por Williams, 2008:

“Biocompatibilidade refere-se à capacidade de um biomaterial para desempenhar sua função desejada em relação a uma terapia médica, sem provocar quaisquer efeitos indesejáveis, sejam eles locais ou sistêmicos, no destinatário ou beneficiário dessa terapia, mas gerando a mais adequada e benéfica resposta celular ou do tecido naquela específica situação, e otimizar o desempenho clinicamente relevante daquela terapia” [4].

Entretanto, Ratner (2011) ramificou as definições de biocompatibilidade em duas: biotolerabilidade e biocompatibilidade, descritas na Tabela 2.1 [5].

Tabela 2.1 - Definições de Biotolerabilidade e Biocompatibilidade propostas por Ratner [5].

Biotolerabilidade	Biocompatibilidade
A habilidade de um material em residir no corpo por longos períodos com apenas pequenos graus de reações inflamatórias	A habilidade de um material agir e guiar localmente uma regeneração de ferida não fibrótica, reconstrução e integração do tecido.

Desta forma, no caso de materiais aplicados em próteses ortopédicas e dentais, para o material apresentar as características de biotolerabilidade e biocompatibilidade ele deve possuir propriedades similares aos dos tecidos que o implante está substituindo, sendo algumas destas: **módulo de elasticidade, resistência ao desgaste, resistência à corrosão e resistência à fadiga**. Além disso também deve possuir **osseointegração** efetiva e conter elementos que não apresentem **citotoxicidade**, ou seja, que o material permita a formação e proliferação das células do tecido ósseo e cujos componentes não provoquem reações adversas nas células adjacentes ao implante. Uma analogia ao tetraedro dos materiais para biomateriais está ilustrada na Figura 2.1.

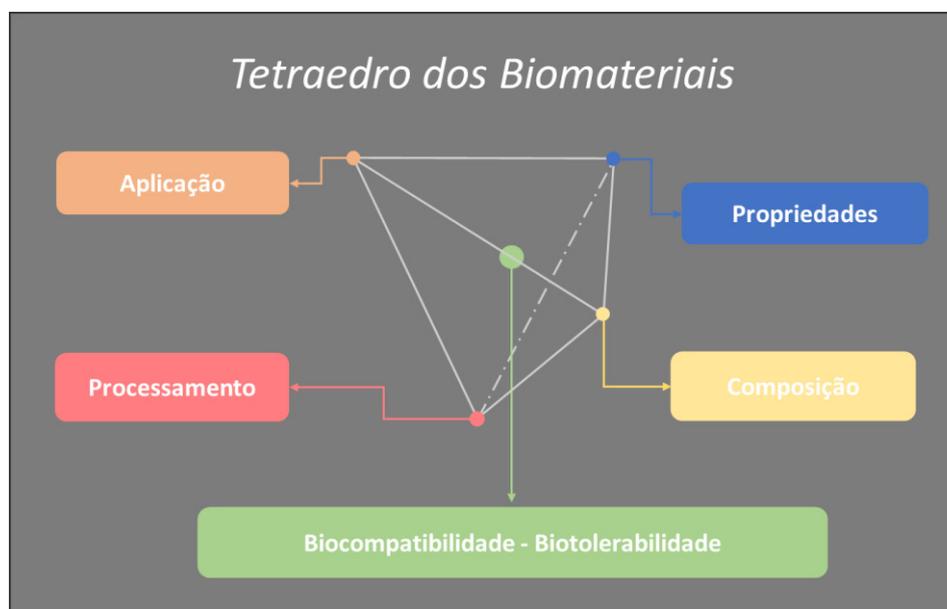


Figura 2.1 - Tetraedro dos Biomateriais.

No que se refere às propriedades dos materiais, foi destacado o módulo de elasticidade e a resistência ao desgaste destes. O biomaterial aplicado deve

apresentar módulo de elasticidade semelhante ao do osso, ou seja, em torno de 30 GPa, de forma a evitar o fenômeno físico de blindagem de tensões (*stress shielding*) [6, 7, 8]. Este fenômeno está relacionado com a redistribuição de tensões entre diferentes regiões do osso devido ao material utilizado no implante. Pelo fato de os materiais protéticos apresentarem módulo de elasticidade superior ao do osso, as tensões sofridas pelo tecido em sua região periférica se tornam baixas e reduzem o estímulo que seria necessário para que o osso tenha uma recuperação normal. Materiais com propriedades físicas impróprias para aplicação ortopédica apresentam tal fenômeno de forma que o osso adjacente ao implante, ao longo do tempo, irá apresentar uma redução de densidade óssea, chamada osteopenia, e que acarreta a atrofia do osso [9, 10, 11, 12]. Exemplos do efeito de osteopenia estão ilustrados na Figura 2.2 e o efeito de blindagem de tensões na Figura 2.3 [13, 14].

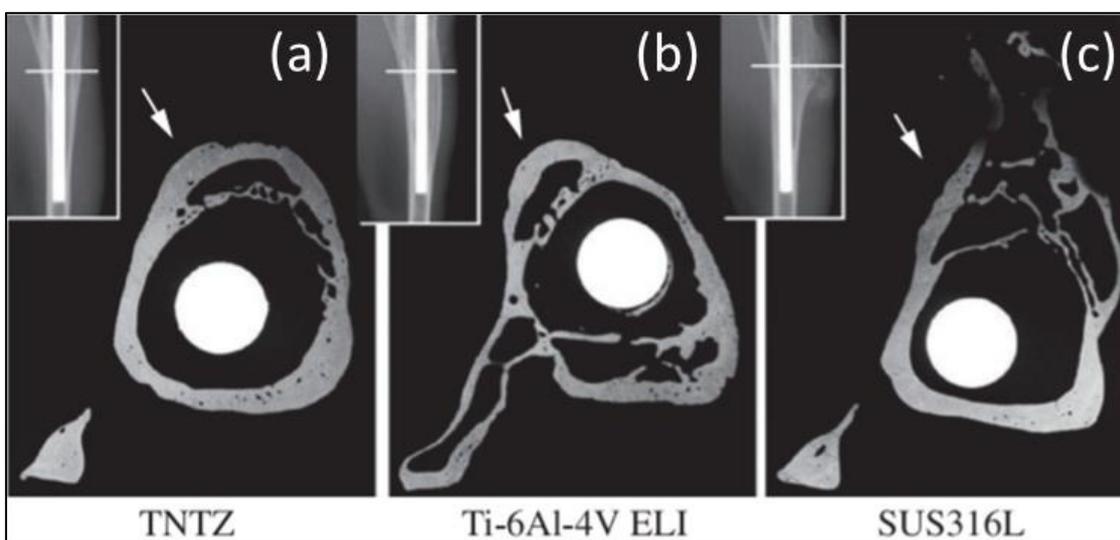


Figura 2.2 - Imagens de microrradiografia da seção transversal de uma tíbia após testes in vivo de coelhos implantados com próteses feitas de duas diferentes ligas de titânio, TNTZ (Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr) e Ti-6Al-4V ELI, e uma prótese de aço inoxidável (SUS 316L), registradas após 24 semanas de procedimento cirúrgico. O aço 316L provoca o pior caso de redução de densidade óssea [13].



Figura 2.3 - Ilustrações mostrando a mudança induzida pelo implante no osso hospedeiro após implantação de de uma haste femoral no fêmur proximal [14].

Além disso, no caso da resistência ao desgaste, o material deve apresentar uma longevidade dentro do organismo de forma a se evitar operações cirúrgicas em curtos períodos para a troca da peça. O fenômeno de desgaste está relacionado com a fricção que o material sofre devido a pequenos deslocamentos e a sua resistência é o que permite que a peça permaneça no organismo por longos períodos antes de sua falha. Tal fenômeno está diretamente relacionado à corrosão do material utilizado em implantes, devido ao fato de ambientes corrosivos acelerarem o processo de desgaste e vice-versa [15].

A fadiga é um fenômeno referente a fratura de materiais que estão submetidos a tensões cíclicas e variáveis em que a falha ocorre em níveis de tensões relativamente inferiores ao do limite de escoamento ou de resistência à tração para uma carga estática. Este fenômeno está relacionado com a falha de aproximadamente 90% dos materiais metálicos e, geralmente, ocorre de forma repentina. As falhas por fadiga são geralmente de natureza frágil, sendo originadas pela propagação de trincas no material sujeito a tensões cíclicas [16]. A susceptibilidade de materiais falharem por fadiga é avaliada através de ensaios de tensões cíclicas com trações máximas diferentes. A carga que gera a menor probabilidade de falha por fadiga é geralmente aquela entre 10^6 e 10^8 ciclos, sendo esta denominada limite de resistência à fadiga. Entretanto, este

limite varia com ambiente, temperatura, corrosão, deterioração e taxa de ciclos [1, 17]. As Figuras 2.4 e 2.5 mostram um gráfico com os limites de resistência à fadiga de alguns materiais e a fratura por fadiga de algumas próteses [18, 19, 20].

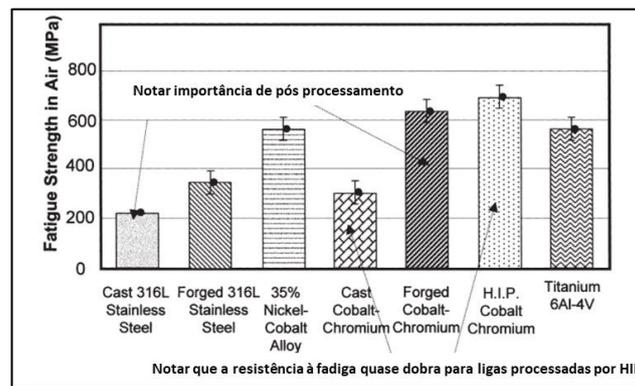


Figura 2.4- Resistência à fadiga de algumas ligas utilizadas em implantes ortopédicos [18] .

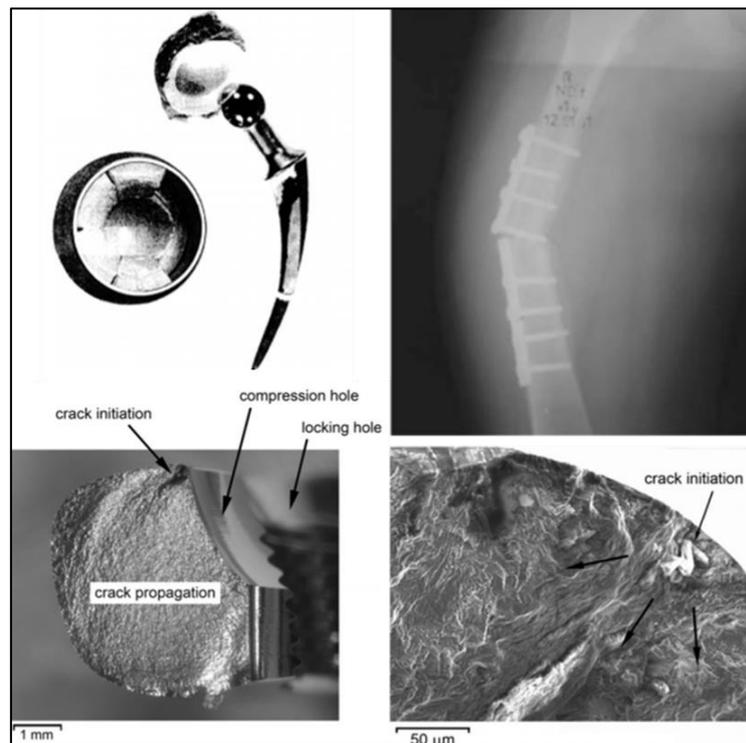


Figura 2.5 - Fraturas por fadiga de (a) prótese de quadril e (b) de uma placa de compressão de fêmur; (c) superfície de fratura de um buraco de compressão de uma placa de compressão e (d) micrografia dele [19, 20].

A corrosão de biomateriais no organismo humano é de suma importância ao se implantar próteses compostas por materiais metálicos. O corpo humano é um ambiente extremamente corrosivo devido à presença de íons no fluido corporal, como cloreto, fosfato, bicarbonato, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e oxigênio dissolvido. Além disso também algumas proteínas do corpo adsorvem na superfície do implante, causando redução de difusão de oxigênio e, conseqüentemente, criando regiões de corrosão preferencial [21]. É importante ressaltar que, para materiais fora do estado passivo, a taxa de corrosão tolerável e aceitável de uma prótese é em torno de $2,5 \cdot 10^{-4}$ mm/ano e que todo material está sujeito à corrosão até determinada extensão [21, 22, 23]. Além disso, é constatado que existem dois fenômenos principais relacionados à corrosão no organismo: forças termodinâmicas que levam à oxidação ou redução e a barreira cinética devido à película de óxido formado na superfície metálica da prótese [22, 24].

O termo osseointegração foi definido pela primeira vez em 1959, após se observar uma forte integração osso-implante ao se utilizar titânio como material da prótese [25, 26]. Ele pode ser descrito como a última etapa de osteogênese em torno do implante. Dentre os materiais com boa osseointegração, destacam-se ZrO_2 puro e com recobrimento de diamante, que apresentaram melhores respostas do organismo quando comparados com outros elementos puros como titânio e alumínio puro [27].

A última característica da prótese é a composição, em que os elementos constituintes do material não devem apresentar citotoxicidade, ou seja, que reajam com o tecido ao redor do implante de forma nociva. Os efeitos adversos dos elementos constituintes podem ocorrer devido à dois principais fenômenos, desgaste e corrosão, e que forma íons metálicos, complexos coloidais, óxidos ou sais metálicos inorgânicos e partículas de desgaste. Tais produtos possuem uma área superficial grande e interação em larga escala com o organismo, tais reações podem gerar reações inflamatórias e, conseqüentemente a destruição de tecido ósseo, denominado osteólise. Alguns dos efeitos citotóxicos dos elementos metálicos no organismo são danos cromossômicos e aos núcleos, lipídios e proteínas [28, 29]. A citotoxicidade de alguns elementos foi avaliada e

ranqueada do mais potente ao menos potente: Cu > Al > Ag > V > Mn > Cr > Zr > Nb > Mo > Ti. Portanto, ligas binárias de titânio apresentam os melhores resultados de citotoxicidade, em que as células adjacentes tiveram viabilidade acima de 80%, sendo as ligas Ti-Nb a de maior potencial para aplicação [30].

Os materiais que apresentam a melhor combinação de propriedades para aplicação biomédica, na forma de prótese ortopédica ou dentais, são os metais e suas ligas. Tais propriedades são dependentes de fatores do material como composição, microestrutura, fases presentes, suas orientações, quantidades e suas distribuições [1]. Como observado anteriormente a classe de materiais metálicos é aquele que pode prover à prótese as melhores propriedades, ou seja, módulo de elasticidade, resistência ao desgaste, resistência à corrosão, osseointegração e não citotoxicidade [31].

2.1.1 Aço Inoxidável 316L

A classe de aços inoxidáveis é extremamente ampla, entretanto, o tipo mais utilizado para implantes é o AISI 316L (ISO 5832-1:2016/ASTM F138-19) cuja composição ou limites composicionais estão indicados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Composição aproximada do aço inoxidável AISI 316L empregado em implantes ortopédicos (%p/p) [32, 33, 34, 35, 36].

Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Cu	C	N	P	Si	S
60 – 65	17 – 20	12 – 14	2 – 3	≤ 2	≤ 0,5	≤ 0,03	≤ 0,1	≤ 0,02	≤ 0,75	≤ 0,01

A presença de cromo em maiores concentrações no aço é o que permite ao material criar uma camada de óxido (Cr_2O_3) que atua como película de proteção à corrosão no material. Entretanto, a presença de carbono em altas concentrações torna a reação com cromo termodinamicamente favorável acarretando a precipitação de carbeto de cromo do tipo Cr_{23}C_6 , o consumo de cromo durante a precipitação deste composto reduz a concentração do elemento na solução sólida e inibe a capacidade de formar a película superficial protetora. Devido a isso, a concentração de carbono no aço inoxidável não deve ultrapassar a concentração de 0,030% em peso. A presença de carbeto de cromo no material torna o material susceptível à falha por fadiga assistida por corrosão nas regiões de contorno de grão do material.

A adição de outros elementos de ligas, como molibdênio e silício, também auxilia na resistência à corrosão do material. Entretanto, estes componentes, assim como cromo, são estabilizadores da fase ferrita (cúbica de corpo centrada-CCC), que possui propriedades mecânicas inferiores à da fase austenítica (cúbica de face centrada-CFC). Devido à necessidade de se obter o aço AISI 316L com fase austenítica, é adicionado níquel à solução sólida pelo fato dele ser um estabilizador da fase ferrita e, desta forma, se obter um material final com melhores propriedades mecânicas para aplicação como prótese ortopédicas e dentais.

Uma desvantagem observada na utilização do aço AISI 316L é a citotoxicidade dos seus elementos constituintes, principalmente níquel e cromo.

Estudos realizados por Puleo e Huh [32], indicaram que a liberação de íons individuais como Cr^{6+} , Mo^{6+} , Fe^{3+} e Ni^{2+} apresentam citotoxicidade aguda e média podendo ter efeitos irreversíveis quando expostos no organismo humano por longos períodos. Análises de solução iônicas representativas do aço AISI 316L indicaram dano de células para concentrações baixas tanto *in vitro* quanto *in vivo* [33]. Os estudos comprovaram que Cr^{6+} foi o elemento com maior resposta citotóxica, enquanto Mo^{6+} e Ni^{2+} induziram efeitos citotóxicos moderados. Não obstante, Díaz *et al* [34] relatam que a liberação de íons de níquel no organismo, mesmo abaixo de concentrações críticas, pode causar respostas inflamatórias e alterar o comportamento de células a longo prazo.

Em relação a microestrutura, a especificação ASTM do aço inoxidável AISI 316L para aplicação biomédica é a de uma única fase, austenítica, e a ausência de fases de carbeto ou ferrita. O tamanho de grão avaliado para tal aplicação é de 100 μm ou menor, de forma a não prejudicar as propriedades mecânicas estruturais da peça e que haja grãos equiaxiais. Algumas propriedades recomendadas ou desejáveis são a de que o material possua um percentual de trabalho a frio e texturização. A Figura 2.6 mostra as microestruturas de alguns aços 316L e a Tabela 2.3 indica suas propriedades físicas e mecânicas.

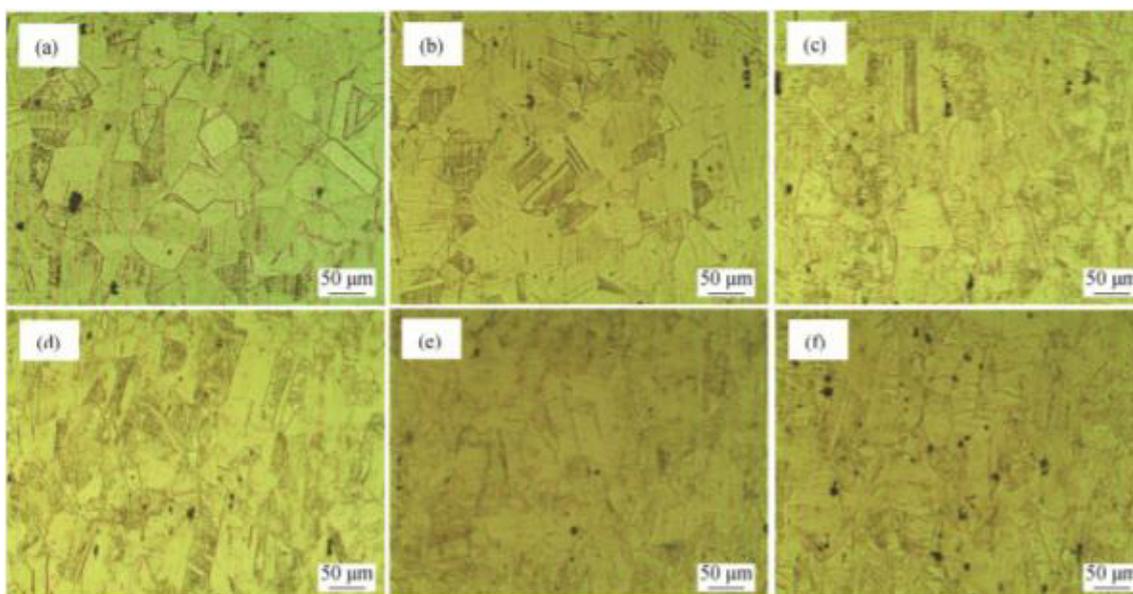


Figura 2.6 - Micrografias de amostras do aço 316L recozido e trabalhado a frio em diferentes percentuais: (a) 0%, (b) 15%, (c) 30%, (d) 40%, (e) 45% 4 (f) 50% [35].

Tabela 2.3 – Propriedades físicas e mecânicas de aços inoxidáveis AISI 316L fabricados em diferentes condições [1, 35, 36].

Material	Condição	Módulo de Young (GPa)	Tensão de Escoamento (MPa)	Resistência à Tração (MPa)	Resistência à Fadiga (MPa)	Ref.
AISI 316L – F745	Recozido	190	221	483	221-280	[1]
AISI 316L – F55, F56, F138, F139	Recozido	190	331	586	241-276	
	30% TF*	190	792	930	310-448	
	Forjado a frio	190	1213	1351	820	
AISI 316L**	0% LF***	-	265	577	-	[35]
	30% LF***	-	592	854	-	
	45% LF***	-	852	1057	-	
AISI 316L**	Impressão por jateamento	-	194	550,5	250	[36]
	Fusão seletiva a laser	-	470	565,5	101	
	Manufatura Convencional	-	273	622	-	

* TF = Trabalho a Frio; **As composições dos aços variam em concentrações baixas para os elementos de liga adicionados, verificar referências. *** LF = Laminado a frio.

Durante processos de conformação a frio são obtidas transformações microestruturas que não são desejáveis para a aplicação do material, sendo estas: indução de fase martensítica e aumento de concentração de defeitos devido à deformação plástica. A presença da fase martensita é responsável pelo endurecimento da liga, otimizando as propriedades mecânicas estruturais, desejáveis para aplicação em próteses ortopédicas [37]. Entretanto, acarreta a magnetização do implante. E também, o aumento de defeitos no material o torna prejudicial ao organismo devido à maior susceptibilidade de corrosão localizada. Técnicas mais modernas de processamento como fusão seletiva a laser e impressão por jateamento apresentaram bons resultados de propriedades mecânicas quando comparados com métodos de manufatura convencionais. Entretanto, como citado na literatura, o material recém-fabricado ainda apresenta um alto percentual de porosidade e requer tratamentos posteriores para melhor avaliação [36].

2.1.2 Ligas Cobalto-Cromo

As ligas de cobalto-cromo comumente empregadas em implantes ortopédicos são as ASTM F75, F90, F799 e F562. A principal divergência entre as ligas é o processamento e no caso da F90 e F562, que apresentam maiores teores de tungstênio e níquel, respectivamente. A Tabela 2.4 apresenta as faixas composicionais para cada uma delas.

Tabela 2.4 - Composição das principais ligas de Cr-Co emegadas em implantes ortopédicos [1, 38].

Liga ASTM	Material	Composição (%p/p)		Ref.
F75	Co-Cr-Mo	58,9 – 69,5 <i>Co</i> 27,0 – 30,0 <i>Cr</i> 5,0 – 7,0 <i>Mo</i> ≤ 1,0 <i>Mn</i>	≤ 1,0 <i>Si</i> ≤ 2,5 <i>Ni</i> ≤ 0,75 <i>Fe</i> ≤ 0,35 <i>C</i>	[1, 38]
F90	Co-Cr-W-Ni	45,5 – 56,2 <i>Co</i> 19,0 – 21,0 <i>Cr</i> 14,0 – 16,0 <i>W</i> 9,0 – 11,0 <i>Ni</i> ≤ 3,00 <i>Fe</i>	1,00 – 2,00 <i>Mn</i> 0,05 – 0,15 <i>C</i> ≤ 0,04 <i>P</i> ≤ 0,40 <i>Si</i> ≤ 0,03 <i>S</i>	[1, 38]
F799	Co-Cr-Mo	58 – 59 <i>Co</i> 26,0 – 30,0 <i>Cr</i> 5,0 – 7,00 <i>Mo</i> ≤ 1,00 <i>Mn</i> ≤ 1,00 <i>Si</i>	≤ 1,00 <i>Ni</i> ≤ 1,5 <i>Fe</i> ≤ 0,35 <i>C</i> ≤ 0,25 <i>N</i>	[1, 38]
F562	Co-Ni-Cr-Mo-Ti	29 – 38,8 <i>Co</i> 33,0 – 37,0 <i>Ni</i> 19,0 – 21,0 <i>Cr</i> 9,0 – 10,5 <i>Mo</i> ≤ 1,0 <i>Ti</i>	≤ 0,15 <i>Si</i> ≤ 0,010 <i>S</i> ≤ 1,0 <i>Fe</i> ≤ 0,15 <i>Mn</i>	[1, 38]

As três propriedades principais das ligas de cromo cobalto que permitem sua aplicam como próteses ortopédicas são a resistência à corrosão, a resistência ao desgaste e a resistência à fadiga. A primeira delas está relacionada principalmente com a composição de cada liga e as últimas duas com o processamento e microestrutura final. A resistência à corrosão destas

ligas se deve à camada de óxido formada na superfície, Cr_2O_3 , enquanto as propriedades mecânicas com o tamanho de grão da microestrutura, em que grãos mais refinados elevam a resistência mecânica de acordo com a relação de Hall-Petch.

No caso de ligas F75 fundidas, a microestrutura final consiste basicamente em uma matriz α rica em cobalto com carbeto M_{23}C_6 em regiões interdendríticas e contornos de grão, podendo M representar Co, Cr ou Mo. Além dessas fases, é possível a formação de fases intermetálicas γ e σ , geralmente ricas em Co. A liga F799, processada por forjamento a quente, possui uma microestrutura mais refinada que da F75 e uma fase hexagonal compacta formada por transformação induzida por tensão cisalhante, que acarreta a transformação $\text{CFC} \rightarrow \text{HC}$. A liga F562 possui uma microestrutura de fases múltiplas, com fases CFC , HC e precipitados de Co_3Mo sobre as placas hexagonais, além da possibilidade da formação de carbeto. A técnica de pressão isostática à quente (HIP) é geralmente empregada na fabricação das peças da liga F75 para a obtenção de uma microestrutura mais refinada em relação a liga fundida [39]. A Figura 2.7 ilustra as diferentes microestruturas de uma liga F75 processada por fundição e HIP.

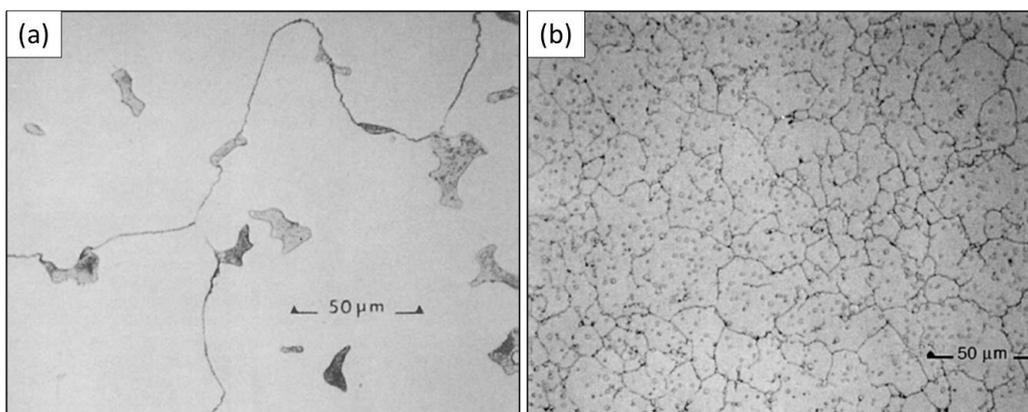


Figura 2.7 - Microestruturas com tamanhos de grão diferentes referentes a liga F75 processada por (a) fundição e recozimento e (b) HIP [39].

É importante destacar que a razão para as melhorias em módulo de elasticidade, limite de resistência à tração e limite de resistência à fadiga das demais ligas de cobalto-cromo se devem à presença de precipitados do tipo

$M_{23}C_6$, no caso do F75, e Co_3Mo , no caso do F562. Entretanto, a presença de carbeto precipitados na microestrutura está diretamente relacionado com a taxa de desgaste do material, em que as ligas com maior conteúdo de carbono apresentam menor resistência ao desgaste, e que as ligas de cromo cobalto sem níquel apresentam melhor comportamento de desgaste quando comparados com aços Cr-Ni-Mo [40, 41].

Mesmo com as propriedades mecânicas da liga F75 processadas por HIP sendo superiores as da fundida e recozida as demais ligas, F90, F799 e F562, apresentam propriedades mecânicas aprimoradas para aplicação como próteses ortopédicas, tendo como referência os limite de resistência à tração, indicado na Tabela 2.5, e alta resistência ao desgaste.

Tabela 2.5 - Propriedades físicas e mecânicas de ligas de Co-Cr utilizadas como implantes ortopédicos [1, 17, 42].

Liga	Condição	Módulo de Young (GPa)	Tensão de Escoamento (MPa)	Limite de Resistência à Tração (MPa)	Limite de Resistência à Fadiga (10^7 ciclos) (MPa)	Ref.
F75	Fundido/Recozido	210	448 – 610	655 – 889	207 – 310	[1, 42]
	HIP	253	841	1277	725 – 950	[1]
F799	Forjado a Quente	210	896 – 1200	1399 – 1586	600 – 896	[1]
F90	Recozido	210	448 – 648	951 – 1220	-	[1, 17]
	Trabalhado a Frio 44%	210	1606	1896	586	[1, 17]
F562	Forjado a quente	232	965 – 1000	1206	500	[1, 17]
	Trabalhado a Frio e envelhecido	232	1500	1795	689 - 793	[1, 17]

A resistência à corrosão das ligas de cromo cobalto se deve à formação da camada de passivação de Cr_2O_3 sobre a matriz. Entretanto, efeitos de processamento por trabalho a frio e alto teor de carbono acarretam a formação de carbeto de cromo nas regiões de contornos de grão que empobrecem a

matriz de cromo, tornando estas regiões sítios potenciais para corrosão. Além disso, a formação de fases do tipo HC na microestrutura também apresenta uma melhoria na resistência à corrosão [43, 44].

A citotoxicidade relativa às ligas de Co-Cr é extensamente reportada na literatura, porém, de forma generalizada devido à grande parte dos procedimentos experimentais serem realizados *in vitro* e não *in vivo*. Na literatura é reportado que: (i) toxicidade é maior quanto menor forem as partículas abrasivas de ligas Co-Cr-Mo, (ii) toxicidade é maior em ligas Co-Cr-Mo quando as partículas finas são de mesmo tamanho e (iii) a componente que apresenta maior citotoxicidade é o Co, sendo este último um dos elementos que se dissolvem em soluções proteicas quando comparado com outros metais como Al, Cr, Mo, Ni, Ti e Zr [45, 46].

As partículas encontradas em células são provenientes do efeito de abrasão e desgaste das ligas em contato com outras partes metálicas do implante. É reportado que o aumento de concentração de partículas de Co-Cr-Mo acarreta a diminuição significativa na viabilidade de células como osteoblastos, fibroblastos e monócitos/macrófagos. O mecanismo exato de toxicidade não é definido, porém alguns autores o relacionam com a liberação de íons metálicos provenientes da liga e na intervenção de processos intracelulares por partículas. Elas também foram estimuladoras significantes na secreção de citocina pro-inflamatória em osteoblastos, o que acarreta a destruição do tecido ósseo e falha do implante. Entretanto, ligas de Co-Cr-Mo são aquelas que produzem a menor quantidade de partículas abrasivas quando comparadas com outros biomateriais de aplicação ortopédica [45, 46].

Em suma, ligas Co-Cr são consideradas perigosas ao organismo humano devido à liberação de cobalto e deterioração acentuada e que outras ligas metálicas para implantes podem ser menos reativas e melhores candidatas para aplicações em ortopedia.

2.1.3 Titânio e suas ligas

As ligas à base de titânio comumente empregadas em próteses ortopédicas são o titânio puro (ASTM F67) e a liga Ti-6Al-4V (ASTM F136). No caso da liga F67 existem quatro graus diferentes para o material que estão relacionados com o teor de oxigênio, em posições intersticiais na estrutura cristalina da liga, que afetam as propriedades físicas e mecânicas da liga. A liga F136 é formada por solução sólida com os elementos Al e V, que são estabilizadores das fases α (HC) e β (CCC), respectivamente. Isso faz com que a liga Ti-6Al-4V seja uma liga α/β . As composições e observações de cada uma das ligas está indicada na Tabela 2.6.

Tabela 2.6 - Composição dos principais materiais a base de titânio empregados em implantes ortopédicos e dentais [1].

Material	Liga ASTM	Composição (%p/p)	Notas	Ref.	
Ti puro, grau 4	F67	Ti (<i>bal</i>) $\leq 0,10 C$ $\leq 0,5 Fe$ $\leq 0,0125$ $- 0,015 H$	$\leq 0,05 N$ $\leq 0,40 O$	Ti puro possui 4 graus: Grau 1: 0,18% O Grau 2: 0,25% O Grau 3: 0,35% O Grau 4: 0,40% O	[1]
Ti-6Al-4V ELI	F136	$88,3$ $- 90,8 Ti$ $5,5 - 6,5 Al$ $3,5 - 4,5 V$ $\leq 0,08 C$	$\leq 0,0125 H$ $\leq 0,25 Fe$ $\leq 0,05 N$ $\leq 0,13 O$	-	[1]

Para a liga F67, em que o material é praticamente titânio puro, a microestrutura típica é de uma única fase, a fase α (HC), e, para aplicações biomédicas, o material é trabalhado a frio para otimização das propriedades mecânicas. Além disso, como mencionado anteriormente, o teor de alguns elementos (C, O e N) endurece a liga através do mecanismo de endurecimento por solução sólida intersticial. O teor de oxigênio nas ligas F67 acarreta um aumento nos limites de escoamento, resistência à tração e fadiga, em que o valor nominal é mais que o dobro quando o teor é elevado de 0,18% (Grau 1)

para 0,40% (Grau 4). Em adição aos solutos intersticiais, o trabalho a frio da liga também aparenta otimizar as propriedades de fadiga da liga [47].

A liga F136 é uma liga geralmente composta pelas fases α e β na qual a microestrutura final depende de tratamentos térmicos e mecânicos posteriores à fabricação. Caso ela seja processada em condições de equilíbrio, as fases finais serão as descritas anteriormente, entretanto, para o caso de processos com alta taxa de resfriamento a partir de temperaturas elevadas é observada a transformação do tipo $\beta \rightarrow \alpha'$ (martensita), dado que a fase cúbica de corpo centrado é a fase de equilíbrio em altas temperaturas. O típico tratamento termomecânico deste material é a elevação de temperatura até o limite da transição α/β , trabalho a quente e depois recozido até se obter uma microestrutura de grãos refinados da fase alfa com partículas isoladas de beta nas regiões de contorno. A Figura 2.8 ilustra duas diferentes microestruturas da liga F136 devido a tratamentos termomecânicos diferentes [48].

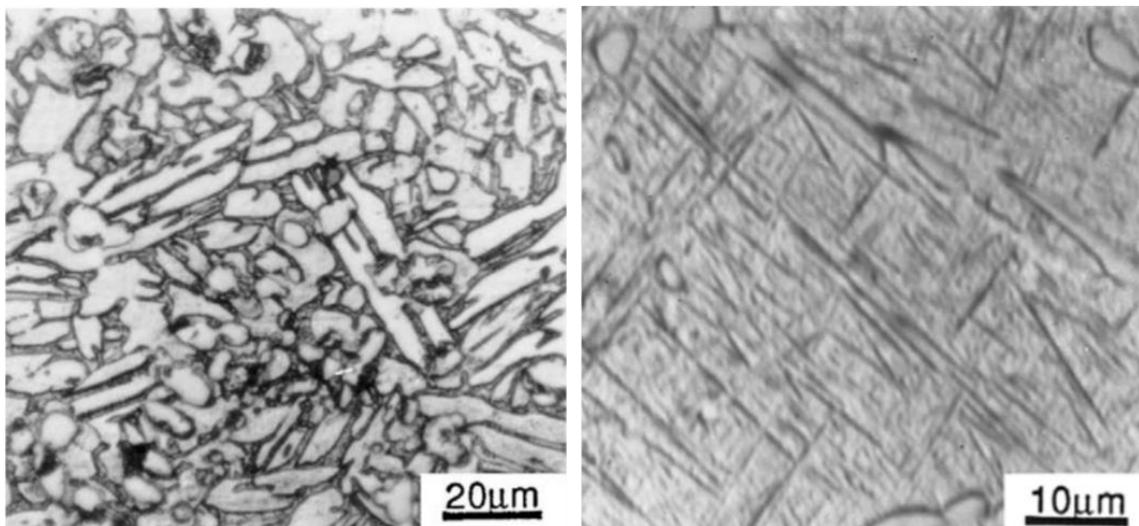


Figura 2.8 - Diferentes microestruturas da liga F136 (Ti-6Al-4V): (a) fundida e (b) tempera em água a partir de 1100°C [48].

A resistência à corrosão de ambos os materiais, F67 e F136, se deve principalmente à formação de óxido de titânio na superfície do material. Entretanto, estudos mostram que a taxa de desgaste das ligas de titânio é relativamente alta, e que a abrasão da camada de óxido pode acarretar a autoperpetuação da corrosão sobre a liga. Mesmo com a taxa de desgaste-

corrosão sendo alta para as ligas de titânio, é reportado que a resistência à corrosão de ligas de titânio, principalmente F136, é superior ou equivalente a de outros materiais aplicados na área biomédica [49, 50, 51].

As propriedades físicas e mecânicas das ligas à base de titânio estão indicadas na Tabela 2.7. Como pode ser observado, o módulo de elasticidade das ligas de titânio apresenta um valor menor que o de outros materiais, como aço AISI 316L e ligas à base de cobalto, e são mais próximos do módulo de elasticidade do tecido ósseo. Tal característica é responsável por uma melhor biocompatibilidade das ligas no que se refere ao efeito de blindagem de tensões, reduzindo substancialmente a probabilidade de atrofia óssea.

Tabela 2.7 – Propriedades físicas e mecânicas de materiais a base de titânio utilizados como implantes ortopédicos e dentais [1].

Material	Liga	Condição	Módulo de Young (GPa)	Tensão de Escoamento (MPa)	Limite de Resistência à Tração (MPa)	Limite de Resistência à Fadiga (10^7 ciclos) (MPa)	Ref.
Ti puro Grau 4	F67	30% trabalhado a frio	110	485	760	300	[1]
Ti-6Al-4V ELI	F136	Forjado e recozido	116	896	965	620	[1]
		Forjado, tratamento térmico	116	1034	1103	620-689	[1]

A principal desvantagem das ligas de titânio em aplicações ortopédicas e dentais é a citotoxicidade de elementos constituintes da liga, principalmente a F136, em que vanádio e alumínio foram reportados como tendo alto e médio nível de toxicidade para células adjacentes ao implante, respectivamente. Mesmo as ligas F136 e F67 apresentando propriedades melhores no campo da biomedicina, a citotoxicidade e a blindagem de tensões ainda são propriedades a serem otimizadas e, desta forma, a necessidade de se avaliar outras ligas à base de titânio como candidatas, principalmente as ligas β -titânio [52, 53].

As ligas β -titânio são candidatas devido ao fato da fase β apresentar o menor módulo de elasticidade entre as fases presentes nas ligas de titânio. Entretanto, a estabilidade da fase β ocorre para temperaturas altas e, dependendo dos elementos de liga adicionados, em altas concentrações. Desta forma, é necessário avaliar a retenção de fase β em temperatura ambiente para as diversas ligas de titânio e quais delas apresentam melhores propriedades para aplicação biomédica.

A fase β pode estar presente em temperatura ambiente na forma metaestável e estável. Porém, a estabilidade de β em temperatura ambiente requer uma alta concentração de soluto, o que implica em maior custo de fabricação. Já a metaestabilidade de β pode ser obtida com menor teor de elementos de liga e prover as propriedades necessárias para aplicações biomédicas. A avaliação e design de ligas de β -titânio será revisada no tópico 2.4.

2.1.4 Técnicas de Modificação de Superfície: Recobrimentos Metálicos

Dentre os materiais metálicos mais empregados na indústria médica de implantes ortopédicos e dentais estão o aço inoxidável AISI 316L, as ligas de cobalto-cromo e ligas à base de titânio [17]. Além disso, devido à variabilidade de propriedades entre os diversos materiais de aplicação, vem-se utilizando cada vez mais a modificação de superfícies de próteses, sendo esta dividida em duas categorias: (i) alteração da superfície já existente (modificação química, desbaste mecânico, *etching*) e (ii) recobrimento da superfície com um material de diferente composição (recobrimento, deposição de filme fino, enxertos).

A técnica relevante no escopo deste projeto é de revestimento por filmes finos. Desta forma, é possível a produção de um implante que possua tanto as propriedades mecânicas volumétricas (*bulk*) do substrato, geralmente de aço inoxidável AISI 316L, quanto as propriedades superficiais e biocompatibilidade/tolerabilidade do recobrimento. A Tabela 2.8 representa as vantagens e desvantagens nas propriedades dos biomateriais empregados em próteses ortopédicas e dentais.

Tabela 2.8 – Características de materiais metálicos para implantes ortopédicos [2].

Material	Aço Inoxidável	Ligas Cr-Co	Titânio e suas ligas
Liga ASTM	F138	F75; F799; F1537	F67; F136; F1295
Composição Principal (%p/p)	<i>Fe (bal)</i> 17 – 20 <i>Cr</i> 12 – 14 <i>Ni</i> 2 – 4 <i>Mo</i>	<i>Co (bal)</i> 19 – 30 <i>Cr</i> 0 – 10 <i>Mo</i> 0 – 37 <i>Ni</i>	<i>Ti (bal)</i> 6 <i>Al</i> 4 <i>V</i> 7 <i>Nb</i>
Vantagens	<ul style="list-style-type: none"> • Custo • Processamento 	<ul style="list-style-type: none"> • Resistência ao desgaste • Resistência à corrosão • Resistência à fadiga 	<ul style="list-style-type: none"> • Osseointegração • Resistência à corrosão • Resistência à fadiga • Baixa citotoxicidade
Desvantagens	<ul style="list-style-type: none"> • Alto módulo de elasticidade 	<ul style="list-style-type: none"> • Alto módulo de elasticidade • Citotoxicidade 	<ul style="list-style-type: none"> • Baixa resistência ao desgaste • Baixo limite de cisalhamento
Referência	[2]	[2]	[2]

A escolha por um substrato de aço para próteses ortopédicas e dentais se deve ao custo-benefício do material, já que o processamento e fabricação de um implante constituído por ele é de menor custo, além de possuir algumas das propriedades desejáveis para sua aplicação final, como resistência a fadiga e resistência à corrosão moderados.

A modificação de superfície da prótese por revestimento irá depender da aplicação final. No caso de implantes de artroplastia de quadril, diferentes regiões da prótese estarão sujeitas aos ambientes bioquímicos, assim como de esforços mecânicos variados. A Figura 2.9 ilustra as diferentes partes de uma típica prótese de quadril assim como os esforços requisitados e interações químicas [54].

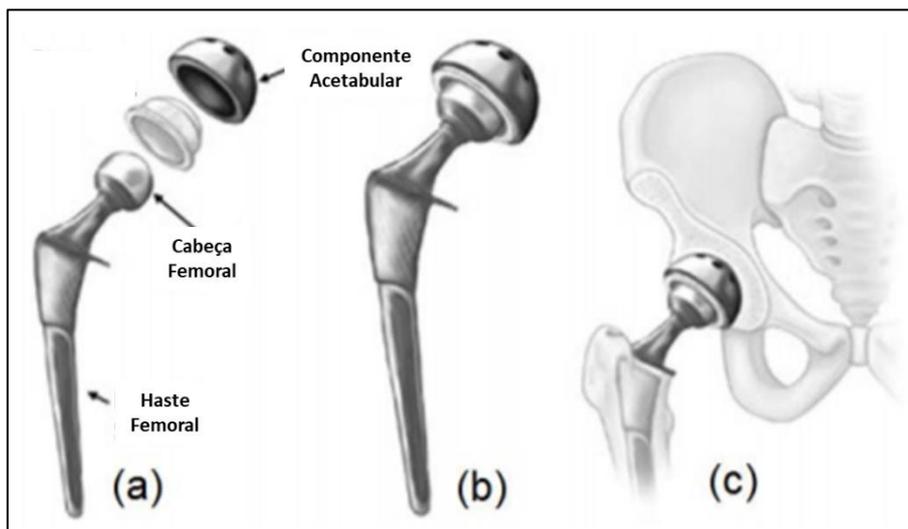


Figura 2.9 - (a) Componentes de uma prótese de artroplastia de quadril; (b) prótese montada e (c) implante do corpo [54].

A componente acetabular e cabeça femoral são as partes do implante que estão sujeitas a desgaste e abrasão constantes, enquanto a haste femoral é a componente que apresenta a concentração de carga aplicada e que está em contato direto com o tecido ósseo. Devido a isso, diferentes materiais podem ser aplicados para cada uma destas componentes, sendo mais indicados ligas de cobalto para a região da cabeça femoral, por apresentarem melhor resistência ao desgaste, e ligas de titânio para a haste femoral, por

apresentarem módulo de elasticidade mais próximos ao do osso e, desta forma, reduzindo o efeito de blindagem de tensões [55].

Uma avaliação por simulação da distribuição de tensões da prótese de quadril foi feita por Jung *et al* [56] e comparada com as tensões sofridas pelo osso saudável como ilustrado na Figura 2.10. Os diferentes tipos de prótese ilustrados são referentes a diferentes geometrias e o módulo de elasticidade equivalentes a 200 GPa, similar ao de ligas à base de cobalto, enquanto os ossos esponjosos e corticais apresentam módulos de elasticidade de 17 GPa.

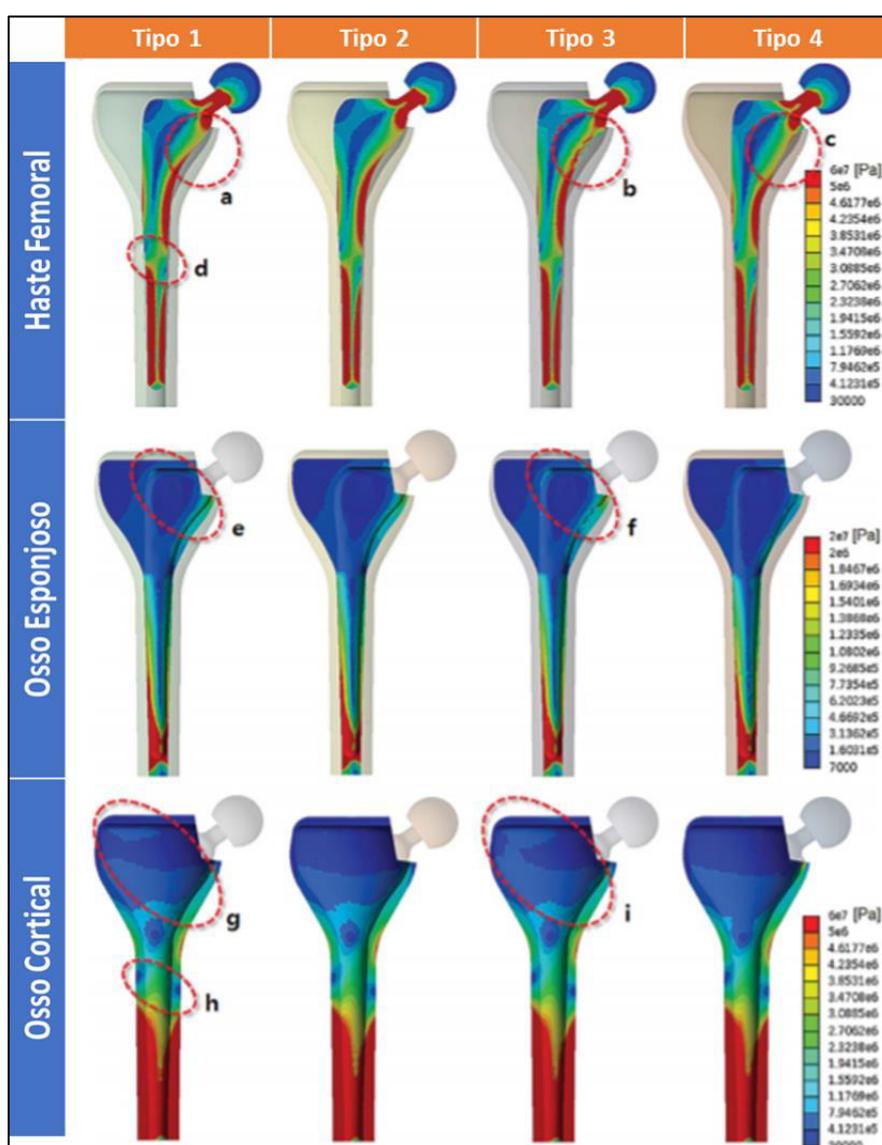


Figura 2.10 - Distribuição de tensões ao longo da seção transversal do comprimento da haste do implante, osso cortical e osso esponjoso [56].

De forma a atender os requisitos de cada componente e tornar a viabilidade do processamento da peça, a utilização de próteses do tipo metal sobre metal é uma alternativa para a confecção do implante. Avaliando as características discutidas anteriormente, uma solução seria a aplicação de uma prótese cujas componentes tenham substrato de aço inoxidável AISI 316L revestidos pela liga metálica que mais se adequa aos esforços exigidos.

A forma de recobrimento metálico mais desenvolvido e utilizado é na forma de filmes finos, dado que um recobrimento mais espesso poderia alterar a funcionalidade do substrato do implante. Filmes finos são processados por técnicas tanto químicas quanto físicas. As técnicas que empregam métodos físicos para a deposição de recobrimentos são geralmente as que possuem resultados mais precisos e melhor controle do filme depositado. A Tabela 2.9 mostra algumas técnicas de deposição para filmes finos [57].

Tabela 2.9 – Técnicas para deposição de filmes finos [57] .

Métodos Químicos		Métodos Físicos	
Processo Químico em Fase Gasosa	Deposição por Vapor Químico	Evaporação	Evaporação à Vácuo
	Processos por Formação Térmica		
Processo Químico em Fase Líquida	Processos Elétricos	Processos de Descarga	<i>Sputtering</i>
	Técnicas Mecânicas		

Diversos trabalhos foram publicados sobre o recobrimento de próteses por materiais metálicos e os resultados apresentados possuem aplicação tecnológica. Dentre os recobrimentos utilizados, são muito exploradas as ligas de titânio, como descrito anteriormente, por possuírem um módulo de elasticidade mais baixo que reduz o efeito de blindagem de tensões, alta resistência à corrosão e a utilização de elementos de liga que não apresentem toxicidade elevada nas células adjacentes a região do implante. A osseointegração relativa às ligas de titânio é uma consequência da última característica da liga, em que íons e partículas apresentam baixa influência no organismo biológico e permitem que as células do tecido ósseo cresçam e

prolifere de maneira adequada e que outros efeitos adversos sejam evitados como hipersensibilidade, por exemplo [58, 59, 60].

2.2 Pulverização Magneto-Catódica

A técnica de pulverização magneto-catódica (*magnetron sputtering*) é uma modificação da técnica de pulverização catódica simples em que somente um diodo é aplicado ao sistema, como ilustrado na Figura 2.11. Entretanto ambas as técnicas possuem aplicações em análise de superfície, modificação de superfície e recobrimento de superfícies de um material com uma fina camada de um componente desejado, chamado de filme fino. No último caso, o filme é depositado com o objetivo de adicionar propriedades novas ao material ou de otimizar as propriedades presentes. O recobrimento pode variar a sua espessura de alguns nanômetros até vários microns [61].

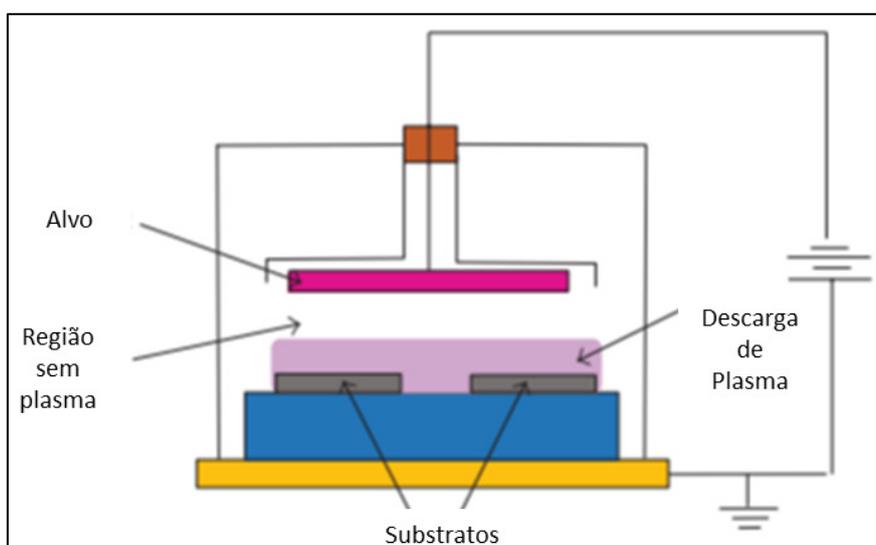


Figura 2.11 – Esquema ilustrativo da técnica de pulverização catódica [61].

Uma particularidade da técnica é que ela permite a deposição de dois ou mais elementos simultaneamente, formando compostos químicos ou ligas metálicas, dado que pelo menos um dos elementos é um metal. Este componente é fornecido ao sistema na forma sólida, chamada de alvo, é transformado em um vapor atômico através do *sputtering* em vácuo e o recobrimento é formado durante a condensação do vapor sobre um substrato [62].

A transformação do metal de sólido para vapor atômico ocorre por bombardeamento de íons positivos energéticos, extraídos de um plasma de baixa pressão. Um potencial negativo, em relação ao plasma da câmara de vácuo, é aplicado ao alvo metálico para garantir a aceleração dos íons em direção ao metal sólido. Desta forma o alvo atua como um catodo do sistema, em que os íons, ao atingirem ele, extraem os átomos da superfície para a câmara de vácuo e que posteriormente irão se depositar nas superfícies que atingirem, ou seja, no substrato [63].

O bombardeamento de partículas, dentro da técnica de *sputtering*, é realizado com o emprego de íons de gases inertes, como Ar^+ , com energias numa faixa de sub-keV. O fluxo de partículas emitidas é composto majoritariamente por átomos neutros em que apenas menos que 5% estão ionizados.

A remoção de átomos do alvo geralmente ocorre nas camadas próximas da superfície, de um fenômeno chamado de colisão em cascata, em que a energia e momento das partículas ionizadas é transferido para os átomos do alvo e, quando a componente de energia perpendicular à superfície excede a energia de ligação dos átomos localizados na superfície, o metal passa para a forma de vapor [64].

O efeito de *sputtering* possui como cofatores a energia e massa das partículas bombardeadas, em que partículas de alta energia e baixa massa apresentam baixo efeito de sputter enquanto partículas de baixa energia e alta massa otimizam o processo de *sputtering*.

O fenômeno físico de *sputtering* não é a única consequência do bombardeamento de partículas sobre uma superfície, outros processos como implantação/retro espalhamento de íons, emissão de elétrons, foto emissão e modificação estrutural de superfície podem ocorrer. O fator mais relevante do fenômeno de *sputtering* é a grandeza Y , que é a razão entre número médio de átomos pulverizados pelo número de partículas bombardeadas incidentes. Ele é influenciado por fatores como massa e energia da partícula incidente assim como a massa dos átomos alvos, energia de ligação de superfície, cristalinidade do alvo, orientação cristalográfica e ângulo de incidência das

partículas ionizadas sobre o alvo. A Tabela 2.10 ilustra a variação de Y de acordo com alguns dos parâmetros [65, 66].

Tabela 2.10 - Parâmetro de *sputter yield* em função da energia dos íons Ne^+ e Ar^+ [65, 66] .

Sputter Yield (Y)								
Alvo	Energia do íon incidente: Ne^+ (eV)				Energia do íon incidente: Ar^+ (eV)			
	100	200	300	600	100	200	300	600
Be	0,012	0,1	0,26	0,56	0,074	0,18	0,29	0,8
Al	0,031	0,24	0,43	0,83	0,11	0,35	0,65	1,24
Si	0,034	0,13	0,25	0,54	0,07	0,18	0,31	0,53
Ti	0,08	0,22	0,3	0,45	0,081	0,22	0,33	0,58
V	0,06	0,17	0,36	0,55	0,11	0,31	0,41	0,7
Cr	0,18	0,49	0,73	1,05	0,3	0,67	0,87	1,3
Fe	0,18	0,38	0,62	0,97	0,2	0,53	0,76	1,26
Co	0,084	0,41	0,64	0,99	0,15	0,57	0,81	1,36
Ni	0,22	0,46	0,65	1,34	0,28	0,66	0,95	1,52
Cu	0,26	0,84	1,2	2	0,48	1,1	1,59	2,3
Ge	0,12	0,32	0,48	0,82	0,22	0,5	0,74	1,22
Zr	0,054	0,17	0,27	0,42	0,12	0,28	0,41	0,75
Nb	0,051	0,16	0,23	0,42	0,068	0,25	0,4	0,65
Mo	0,1	0,24	0,34	0,54	0,13	0,4	0,58	0,93
Ru	0,078	0,26	0,38	0,67	0,14	0,41	0,68	1,3
Rh	0,081	0,36	0,52	0,77	0,19	0,55	0,86	1,46
Pd	0,14	0,59	0,82	1,32	0,42	1	1,41	2,39
Ag	0,27	1	1,3	1,98	0,63	1,58	2,2	3,4
Hf	0,057	0,15	0,22	0,39	0,16	0,35	0,48	0,83
Ta	0,056	0,13	0,18	0,3	0,1	0,28	0,41	0,62
W	0,038	0,13	0,18	0,32	0,068	0,29	0,4	0,62
Re	0,04	0,15	0,24	0,42	0,1	0,37	0,56	0,91
Os	0,032	0,16	0,24	0,41	0,057	0,36	0,56	0,95
Ir	0,069	0,21	0,3	0,46	0,12	0,43	0,7	1,17
Pt	0,12	0,31	0,44	0,7	0,2	0,63	0,95	1,56
Au	0,2	0,56	0,84	1,18	0,32	1,07	1,65	2,43(500)
Th	0,028	0,11	0,17	0,36	0,097	0,27	0,42	0,66
U	0,063	0,2	0,3	0,52	0,14	0,35	0,59	0,97

A eficiência da técnica de *sputtering* é otimizada a partir da aplicação de um forte campo magnético sobre a superfície do alvo, assim, a técnica de deposição para a ser chamada de magnetron *sputtering*, ou em português, pulverização magneto-catódica. O campo magnético é aplicado através da adição de um magnetron ao sistema, como ilustrado na Figura 2.12 [67, 68].

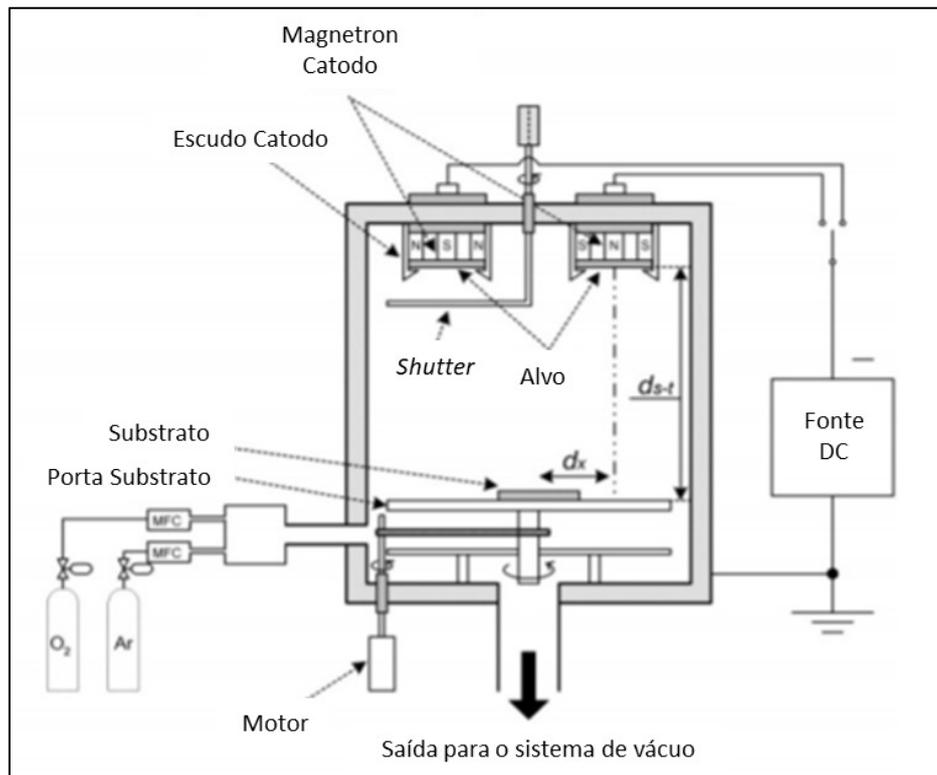


Figura 2.12 - Esquema ilustrativo da técnica de pulverização magneto-catódica.

O campo magnético aplicado tem como função confinar os elétrons em uma região do plasma próxima ao alvo, com o objetivo de intensificar a ionização do gás utilizado e ampliar a densidade de corrente de íons em pressões de operação baixas. Ambas as taxas de pulverização e de deposição são otimizadas devido à maior quantidade de íons bombardeados e do fator Y .

A baixa pressão na câmara de vácuo reduz a transferência simétrica de cargas entre átomos lentos e íons rápidos fazendo com que a taxa de deposição seja intensificada não somente pela alta taxa de pulverização, mas também pela direcionalidade de átomos pulverizados em direção ao substrato. O caráter direcional de pulverização ocorre também devido à redução de transferência de cargas, que reduz o espalhamento dos átomos pelo gás de trabalho.

2.3 Tecnologia de Filmes Finos: Mecanismos de Crescimento

Após a pulverização, as partículas na fase vapor irão colidir com o substrato e irão se mover ao longo da superfície até atingirem um sítio fixo. A deposição sucessiva de átomos, assim como a difusão deles através da superfície, originará o filme final. O crescimento de filmes pode ser explicado através de três modelos básicos, como ilustrado na Figura 2.13.

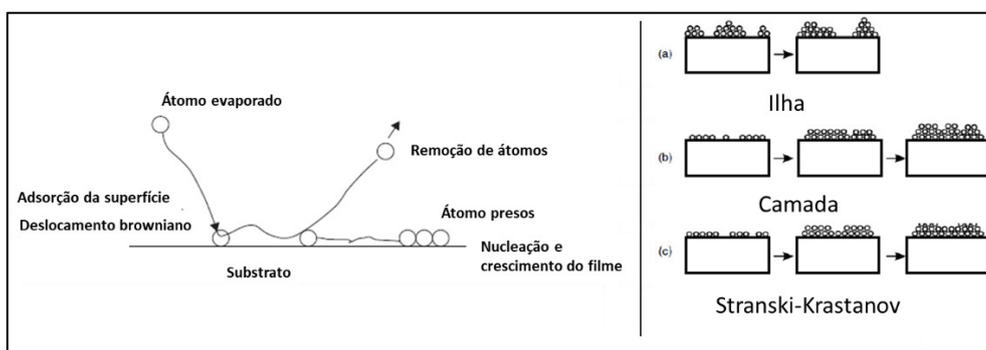


Figura 2.13 - À esquerda: Esquema de deposição e difusão de átomos; À direita: Modelos de crescimento de filme: (a) Volmer-Weber, crescimento por ilhas; (b) Frank e Vander Merwe, crescimento por camadas; (c) Stranski-Kranstanov, crescimento por camadas e ilhas.

No modelo de Volmer-Weber a nucleação ocorre na forma de núcleos tridimensionais discretos localizados em defeitos na superfície do substrato e tanto o número de núcleos quanto o tamanho deles aumenta até que se encontrem e formem o filme. No modelo de Frank e Vander Merwe a nucleação ocorre na forma de ilhas em monocamadas dos átomos depositados, o crescimento horizontal total das monocamadas faz com que o filme seja formado e o processo se repete até a formação de um filme de multicamadas. Uma condição para que este tipo de crescimento ocorra é de que a interação entre átomos e substrato seja maior que de átomos vizinhos. O crescimento no modelo de Stranski-Kranstanov combina as características dos outros dois e é comum em deposições do tipo metal sobre metal e à baixas temperaturas [69, 70].

A cinética de crescimento de filmes possui como fatores a temperatura do substrato, ponto de fusão do material de recobrimento, taxa de condensação e química da superfície do substrato. Além disso, em processos

por bombardeamento de plasma, a energia das partículas é de suma importância, dado que o gás ionizado também atinge a superfície do filme com alta energia. As fases cristalinas e orientações cristalográficas de filmes são governadas pelas condições de deposição.

Diversos modelos para o mecanismo de crescimento de filmes foram desenvolvidos, sendo os mais relevantes os modelos propostos por B.A. Movchan e A.V. Demchishin [71], J. A. Thornton [72, 73], R. Merssier [74], C. Fountzoulas e W. B. Nowak [70] e A. Anders [75] .

Os modelos propostos são caracterizados pela formação de zonas e dos parâmetros mais relevantes entre diferentes técnicas de deposição. A Tabela 2.11 atribui os modelos propostos por cada autor, parâmetros mais relevantes e condições da deposição. A Tabela 2.12 indica as diferentes zonas que podem ser formadas e quais as características microestruturais de cada uma enquanto as Figuras 2.14 e 2.15 ilustram as zonas formadas em função dos parâmetros relevantes.

Tabela 2.11 – Modelos propostos de crescimento de filmes finos [70, 71, 72, 73, 74, 75].

Modelo	Zonas	Parâmetros	Técnica	Ref.
Movchan e Demchishin	1,2,3	<ul style="list-style-type: none"> • Temperatura do substrato; • Temperatura de fusão do material de recobrimento; 	Evaporação (0,1 - 0,2 eV)	[71]
Thornton	1,T,2 e 3	<ul style="list-style-type: none"> • Temperatura do substrato; • Temperatura de fusão do material de recobrimento; • Pressão do gás; 	Pulverização catódica (4 – 40 eV)	[72, 73]
Merssier e Fountzoulas	1,T,2 e 3	<ul style="list-style-type: none"> • Temperatura do substrato; • Temperatura de fusão do material de recobrimento; • Energia do íon 	Pulverização catódica com voltagem aplicada a substrato (4 – 40 eV)	[74]
Nowak	2 e 3	<ul style="list-style-type: none"> • Temperatura do substrato; • Temperatura de fusão do material de recobrimento; • Energia do íon; 	Galvanização iônica com descarga de gás (200 - 500 eV)	[70]
Anders	1,T,2 e 3	<ul style="list-style-type: none"> • Temperatura do substrato; • Energia normalizada das partículas; • Espessura do filme; 	HIPIMS	[75]

Tabela 2.12 - Característica das diferentes zonas estruturais de filmes finos depositados de acordo com os modelos propostos por diversos autores.

Zona	1	2	3	T
Morfologia	Estrutura dendrítica porosa de cristais em forma de agulha com pontas redondas.	Estrutura colunar com superfície de baixa rugosidade.	Estrutura recristalizada, com alta densidade e filme com superfície de baixa rugosidade.	Estrutura fibrosa fechada com superfície de baixa rugosidade.

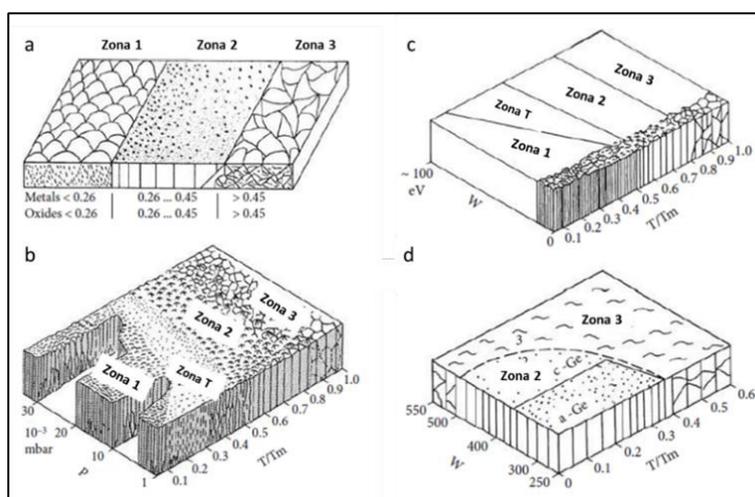


Figura 2.14 - Modelos estruturais propostos por (a) B.A. Movchan e A.V. Demchishin, (b) J. A. Thornton, (c) R. Messier e C. Fountzoulas, (d) W. B. Nowak. Os parâmetros descritos são: T_m = temperatura de fusão do material; T = temperatura do substrato; p = pressão do gás; W = energia dos íons.

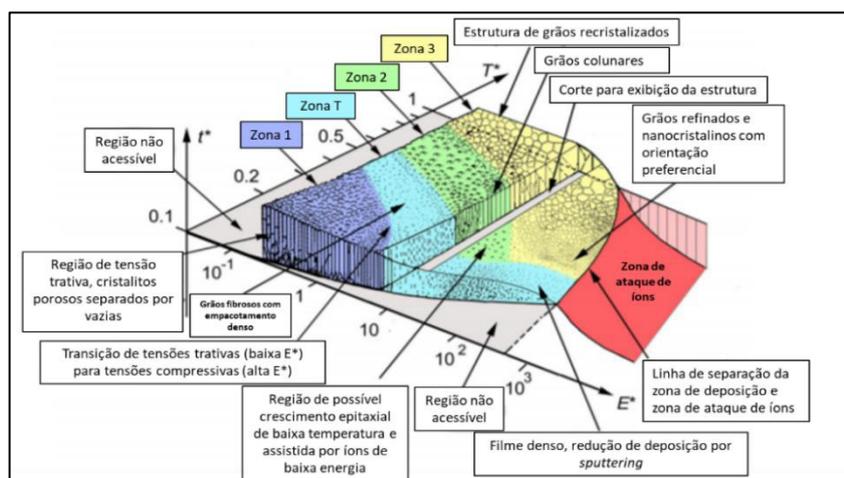


Figura 2.15 - Modelo estrutural proposto por Anders. Os valores dos eixos são apenas para orientação, os valores reais dependem do material a ser depositado. Os parâmetros descritos são: T^* =temperatura generalizada; E^* =Fluxo de energia normalizado; t^* =espessura.

Os filmes finos apresentam propriedades diferentes daquelas do material bulk devido ao processo de crescimento atômico sobre o substrato e efeitos do tamanho quântico, originados pela espessura, orientação cristalográfica e aspecto de multicamadas do filme. Além disso, a formação de filmes finos a partir de deposições atômicas permite o preparo de ligas e compostos sobre uma extensa faixa de composições não observadas em materiais bulk. Isso se deve ao fenômeno de relaxamento de solubilidade [76].

O diagrama proposto por Anders [75] apresenta algumas adaptações dos eixos em relação aos demais diagramas. A primeira delas é a substituição da temperatura homologa, $T_h = T/T_m$, por uma temperatura generalizada, T^* , que inclui T_h mais uma variação de temperatura causada pela energia potencial das partículas que chegam na superfície, T_{pot} . A segunda é a substituição do eixo linear de pressão por outro relacionada à energia normalizada, E^* , que descreve o deslocamento e efeitos térmicos causados pela energia cinética das partículas bombardeadas. A terceira é a substituição do eixo não rotulado (eixo z) pela espessura do filme, t^* .

2.4 Ligas β -Titânio

Uma metodologia utilizada para o design e avaliação de ligas de titânio é o diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$, em alternativa aos cálculos termodinâmicos para fases de equilíbrio. Este usa como base as estruturas eletrônicas e cálculos do orbital molecular para determinar dois parâmetros eletrônicos que são utilizados para prever a estrutura cristalina da liga.

O método, desenvolvido por Morinaga *et al* [77], utiliza cálculos da estrutura eletrônica de ligas de titânio pelo método discreto-variacional (DV) X_α de *clusters*, cujo componente principal é o número de primeiros e segundos vizinhos de um átomo em uma estrutura cristalina (α -18 e β -14). Os parâmetros obtidos pelo método DV- X_α são a ordem de ligação (Bo), que indica a força da ligação covalente entre o titânio e o elemento de liga, e o nível de energia do orbital- d do metal (Md), relacionado à eletronegatividade e transferência de carga dos elementos metálicos. Ambos ilustrados na Figura 2.16 [78].

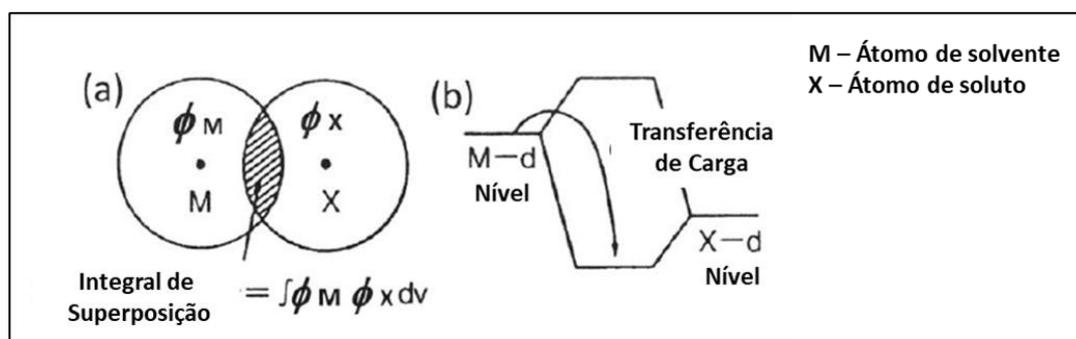


Figura 2.16 – Parâmetros (a) ordem de ligação, Bo , e (b) nível do orbital- d , Md . Em (a) ϕ_M e ϕ_X são os orbitais atômicos de M e X, e Bo é proporcional à superposição entre eles.

Adaptado de [78].

No caso de ligas, os parâmetros Md e Bo são definidos pela média composicional (X_i), de acordo com as Equações 2.1 e 2.2:

$$\overline{Md} = \sum_{i=1}^n X_i \times (Md)_i \quad (2.1)$$

$$\overline{Bo} = \sum_{i=1}^n X_i \times (Bo)_i \quad (2.2)$$

Nas equações acima, X_i são as frações atômicas dos componentes na liga, $(Md)_i$ e $(Bo)_i$ são os respectivos valores da componente i , listados na Tabela 2.13 para as estruturas β -Ti e α -Ti. Além disso, a partir dos valores obtidos de \overline{Md} e \overline{Bo} para ligas de titânio, é possível determinar as temperaturas da linha β -transus e a construção de um diagrama do tipo $\overline{Bo} - \overline{Md}$. Para ligas comerciais de titânio (α , $\alpha + \beta$, β) o diagrama apresenta regiões separadas para cada tipo de liga, como ilustrado na Figura 2.17, junto à dados experimentais coletados de ligas resfriadas por têmpera.

Tabela 2.13 – Valores de Bo e Md para β -Ti, destacando os elementos Ti, Nb e Zr.

Adaptado de [77, 78, 79]

M		Bo		Md (eV)	M		Bo		Md (eV)
Grupo	Elem.	α -Ti	β -Ti		Grupo	Elem.	α -Ti	β -Ti	
3d	Ti	3,513	2,790	2,447	4d	Zr	3,696	3,086	2,934
	V	3,482	2,805	1,872		Nb	3,767	3,099	2,424
	Cr	3,485	2,779	1,478		Mo	3,759	3,063	1,961
	Mn	3,462	2,723	1,194		Tc	-	3,026	1,294
	Fe	3,428	2,651	0,969		Ru	-	2,704	0,859
	Co	3,368	2,529	0,807		Rh	-	2,736	0,561
	Ni	3,280	2,412	0,724		Pd	-	2,208	0,347
	Cu	3,049	2,114	0,567		Ag	-	2,094	0,196
M		Bo		Md (eV)	M		Bo		Md (eV)
Grupo	Elem.	α -Ti	β -Ti		Grupo	Elem.	α -Ti	β -Ti	
5d	Hf	3,664	3,110	2,975	Outro	Al	3,297	2,426	2,200
	Ta	3,720	3,144	2,531		Si	3,254	2,561	2,200
	W	3,677	3,125	2,072		Sn	2,782	2,283	2,100
	Re	-	3,061	1,490					
	Os	-	2,980	1,018					
	Ir	-	3,168	0,677					
	Pt	-	2,252	0,146					
	Au	-	1,953	0,258					

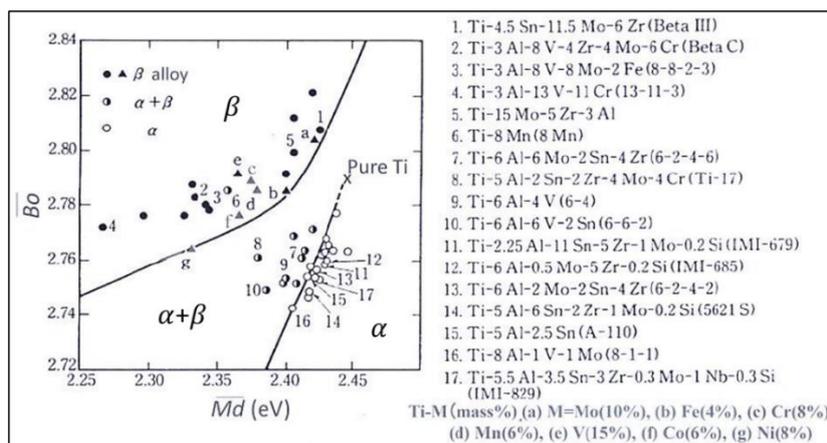


Figura 2.17 – Diagrama \overline{Bo} - \overline{Md} e grupamento de ligas comerciais de titânio em três tipos de liga: α , $\alpha+\beta$ e β [78].

Outro parâmetro avaliado por Morinaga foi a temperatura de β -transus (T_β), em que ocorre a transformação de fases $\alpha + \beta \rightarrow \beta$. Utilizando os dados das ligas Ti-M para a região de fronteira $(\alpha + \beta)/\beta$ e isotermas de β -transus, foi estimada o valor de T_β (K) utilizando-se os parâmetros \overline{Md} e \overline{Bo} . A Equação (2.3) é descrita abaixo e apresenta boa consistência com as temperaturas calculadas e medidas, ilustradas na Figura 2.18.

$$\overline{Bo} = 0,326 \overline{Md} - (1,950 \times 10^{-4}) T_\beta + 2,217 \quad (2.3)$$

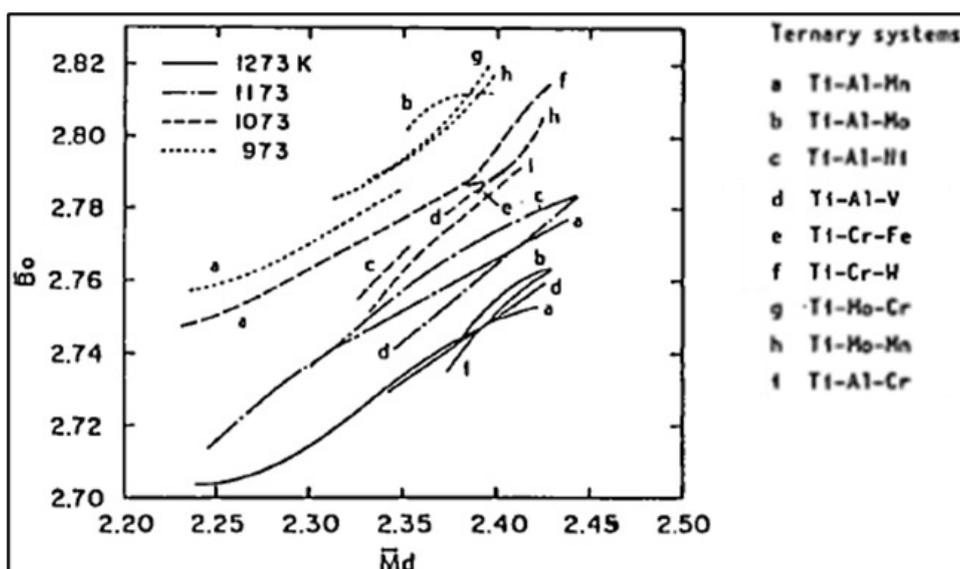


Figura 2.18 – Curvas iso- β -transus para várias ligas ternárias de titânio processadas por têmpera [77].

Em complemento ao grupamento mostrado, Morinaga estabeleceu uma metodologia para prever o efeito estabilizador de fases β ou α para diferentes elementos de liga. Com o auxílio de um vetor de liga para ligas binárias do tipo Ti-M que se inicia em Ti puro e termina em Ti-10M (%p/p), é possível observar como a adição de um elemento M leva o sistema binário para as diferentes regiões (α , $\alpha + \beta$, β) do diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$. Os vetores de diferentes ligas binárias estão ilustrados na Figura 2.19.

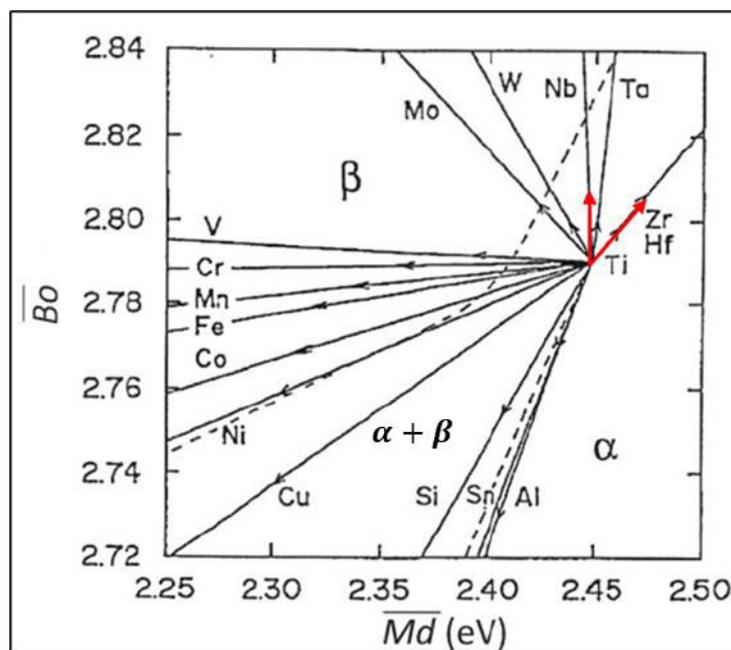


Figura 2.19 – Mudança da estabilidade de fase na presença dos elementos de liga, indicando Ti-Nb e Ti-Zr. O vetor representa o local da liga Ti-10M (%p/p). Adaptado de [77, 78]

Como pode ser observado, a adição de nióbio em 10%p/p direciona o vetor Ti-Nb no sentido da região β , enquanto a adição de zircônio tem pouca influência na direção da liga, dado que o vetor Ti-Zr fica sobre a fronteira entre as regiões α e $\alpha + \beta$. Morinaga também estabelece que as ligas Ti-M previstas no diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$ retêm a fase β de forma metaestável até mesmo em temperatura ambiente quando a composição da liga excede um determinado limite [78].

Outro método utilizado para prever a retenção da fase β em temperaturas ambientes é a equivalência de molibdênio ($[Mo]_{Eq}$) desenvolvido

por Molchanova e Glazunov, em 1965 [80]. O método é descrito em *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys* [81]. A equivalência de molibdênio consiste em avaliar a eficiência da estabilização da fase β com a adição de elementos de liga. O parâmetro $[Mo]_{Eq}$ é demonstrado na Equação (2.4).

$$[Mo]_{eq} = [Mo] + \frac{[Ta]}{5} + \frac{[Nb]}{3,6} + \frac{[W]}{2,5} + \frac{[V]}{1,5} + 1,25[Cr] + 1,25[Ni] + 1,7[Mn] + 1,7[Co] + 2,5[Fe] \quad (2.4)$$

Em que [M] é a concentração (%p/p) do elemento indicado e o índice que acompanha [M] é a relação entre concentração crítica do elemento dividida pela concentração crítica do molibdênio ($\beta_c^{elem}/\beta_c^{Mo}$), cujos valores estão indicados na Tabela 2.14. Os valores de β_c são determinados para ligas que retêm 100% de fase β a partir de têmpera acima de T_β .

Tabela 2.14 – Concentração dos elementos de transição necessários para reter a fase β em temperatura ambiente [81].

Nº do Grupo	Elemento	Concentração Crítica (%p/p)
V	V	15
	Nb	36
	Ta	50
VI	Cr	8
	Mo	10
	W	25
VII	Mn	6
VIII	Fe	4
	Co	6
	Ni	8

Para a Equação desenvolvida por Molchanova, o valor esperado para a retenção de fase β é o da composição crítica de Mo (%p/p), ou seja, em que $[Mo]_{Eq}$ fique em torno de 10. Diversas ligas estudadas foram categorizadas por

esse parâmetro e subdividas em grupos conforme as regiões de estabilidade (α , $\alpha + \beta$ e β), ilustradas na Tabela 2.15.

Tabela 2.15 – Equivalência de molibdênio, $[Mo]_{Eq}$, para diversas ligas de titânio [81].

Classificação da Liga	Composição (%p/p)	Equivalência de Molibdênio ($[Mo]_{Eq}$)
α	Ti-0,8Ni-0,3Mo	1,3
	Ti-5Al-2,5Sn	-
	Ti-8Al-1Mo-1V	1,7
	Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0,1Si	2,0
	Ti-6Al-2Nb-1Ta-0,8Mo	1,6
	Ti-2,25Al-11Sn-5Zr-1Mo	1,0
$\alpha + \beta$	Ti-5Al-5Sn-2Zr-2Mo	2,0
	Ti-6Al-4V	2,7
	Ti-6Al-6V-2Sn	4,0
	Ti-7Al-4Mo	4,0
	Ti-4,5Al-5Mo-1,5Cr	6,9
	Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo	6,0
	Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr	9,0
	Ti-6Al-2Sn-2Zr-2Mo-2Cr	4,5
	Ti-3Al-2,5V	1,7
	Ti-10V-2Fe-3Al	11,7
β (Metaestável)	Ti-8Mn	13,6
	Ti-11,5Mo-6Zr-4,5Sn	11,5
	Ti-10V-2Fe-3Al	11,7
	Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn	13,8
	Ti-13V-11Cr-3Al	22,5
	Ti-8Mo-8V-2Fe-3Al	18,3
	Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr	16,8

Além das avaliações sobre a metaestabilidade da fase β , outro fator importante no design de ligas a base de titânio são as transformações fora do equilíbrio que provém da fase β . Na literatura são reportadas três transformações fora do equilíbrio, que possuem a fase β como precursora, sendo estas: $\beta \rightarrow \omega$, $\beta \rightarrow \alpha'$ e $\beta \rightarrow \alpha''$.

Além da extensão do diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$, Abdel-Hady também avaliou o efeito de supressão da fase ω em ligas do sistema Ti-Nb-Zr-Ta-O. Como pode ser observado na Figura 2.21. A fronteira da região $\beta/(\beta + \omega)$ é deslocada para baixo, da linha sólida para a linha tracejada, conforme os teores de Nb e Ta aumentam. Todas as composições estudadas estão apresentadas em %p/p.

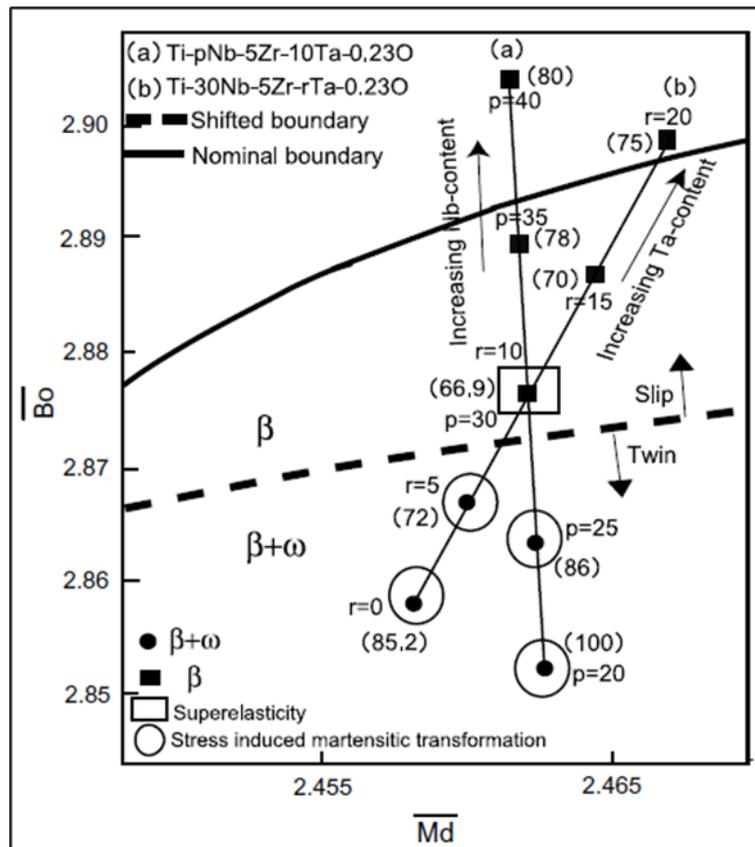


Figura 2.21 – Mudança na estabilidade de fases com o teor de Nb e Ta em ligas Ti-Nb-5Zr-Ta-0,23O. O valor do módulo de elasticidade (GPa) é indicado entre parênteses. Junto à adição de elementos de liga Zr e O, $\beta/(\beta + \omega)$ é deslocada da nominal (linha sólida) para a nova fronteira (linha tracejada) [79].

Até o presente momento foram abordadas duas ferramentas para avaliar a formação de ligas β -titânio. Entretanto, o parâmetro $[Mo]_{Eq}$ determinado por Molchanova ainda vêm sendo estudado e novas equações foram propostas para melhor avaliar a metaestabilidade da fase β em ligas de titânio. Uma das propostas posteriores à Molchanova foi a de Bania [87], em que os coeficientes dos elementos foram ajustados devido à novos dados experimentais e com a

adição de alumínio, entrando na equação de forma negativa, devido ao fato de ser um estabilizador de fase α . A Equação (2.5) mostra o parâmetro $[Mo]_{Eq}$ elaborado por Bania.

$$[Mo]_{eq} = [Mo] + 0,67[V] + 0,44[W] + 0,28[Nb] + 0,22[Ta] + 2,9[Fe] + 1,6[Cr] - [Al] \quad (2.5)$$

A partir da equação proposta por Bania, valores de $[Mo]_{Eq}$ foram utilizados para categorizar diversas ligas de titânio em relação à retenção de fase β . Na literatura, o trabalho de Eylon *et al* [88] indica uma variedade de ligas de titânio em função do parâmetro $[Mo]_{Eq}$ e das fases retidas. As constatações feitas pelo autor estão indicadas na Tabela 2.16.

Tabela 2.16 – Categorias de ligas β -titânio de acordo com $[Mo]_{Eq}$ [88].

Tipo	$[Mo]_{Eq}$ (%p/p)
β	>30
β -Metaestável	8-30
$\alpha + \beta_{rich}$	<8

Outros trabalhos, independentes das definições de $[Mo]_{Eq}$, também foram elaborados para categorizar as ligas β -titânio. Esses trabalhos incluem a presença da fase ω e dividem as ligas β -titânio em β_{rich} e β_{lean} , sendo ambos abordados em diagramas de fase pseudo-binário do tipo Ti-M. O primeiro deles, por Duerig e Williams [89], propõe a divisão conforme a transformação $\beta \rightarrow \omega$ ocorre de forma isotérmica e atérmica, de forma a serem formados ω_{iso} e ω_a , respectivamente. Essa proposta foi utilizada primeiramente por Froes e Bomberger [90], na avaliação das propriedades de ligas β -titânio, e posteriormente por Cotton *et al* [91].

O trabalho elaborado por Cotton *et al*, correlaciona as divisões anteriormente discutidas, tanto por $[Mo]_{Eq}$, em β , β -metaestável e $(\alpha + \beta_{rich})$, quanto pela formação de ω_{iso} , em β_{rich} e β_{lean} . Como pode ser observado na

Figura 2.22, a abscissa horizontal utilizada por Cotton *et al* apresenta os valores de $[Mo]_{Eq}$ no lugar de $\beta_{estabilizador}$ do diagrama original.

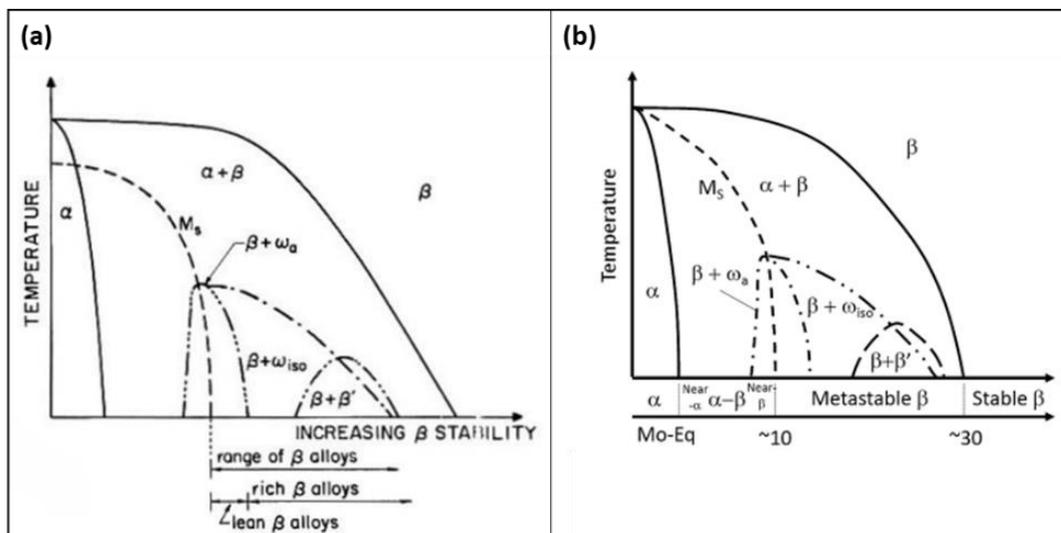


Figura 2.22 – Diagramas esquemáticos propostos por (a) Duerig e Williams, com a subdivisão em β_{rich} e β_{lean} , e (b) Cotton *et al*, com novas subdivisões das ligas β -titânio em função dos valores de $[Mo]_{Eq}$ [89, 91].

A região denominada β -metaestável, na Figura 2.22(b), coincide com as regiões β_{rich} e β_{lean} , ou seja, as ligas nesta região poderão apresentar transformações em ω_a ou ω_{iso} , em dependência de $[Mo]_{Eq}$. Na nova classificação proposta por Cotton *et al* aparecem mais duas subdivisões das ligas β -titânio, ambas dentro do campo denominado $\alpha - \beta$. Estas incluem os tipos “quase β ”, com valores de $[Mo]_{Eq}$ entre 5-10% e $\alpha + \beta_{rich}$, com valores de $[Mo]_{Eq}$ inferiores à 5%.

Todos os trabalhos descritos até o momento indicam formas de avaliar a metaestabilidade da fase β para ligas de titânio, mas pouca informação quantitativa referente às transformações martensíticas foi indicada, tanto no diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$ quanto pela equivalência de molibdênio.

No diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$ é indicado a fronteira de regiões $\beta/(\beta + \omega)$, mas sem indicativos se ω seria ω_{iso} ou ω_a , também são indicadas as linhas de transformação martensítica M_s e M_f , mas sem indicativos de qual fase é predominante, α' ou α'' . As discussões e categorizações em relação $[Mo]_{Eq}$

sequer mencionam a formação destas fases, com exceção dos diagramas pseudo-binários que, em contrapartida, indicam a formação de fases martensíticas e a fronteira entre ω_{iso} e ω_a .

A avaliação de fases martensíticas é relevante no escopo de materiais para implantes, principalmente pelo maior módulo de elasticidade em comparação com a fase β . Entretanto, como mencionado anteriormente, a fase α'' apresenta um módulo de elasticidade menor que as demais, e sua compreensão para aplicações biomédicas é importante.

Kolli e Devaraj [92] mencionam que a supressão de fases martensíticas, α' e α'' , dependem da quantidade de elementos estabilizadores de fase β e que abaixo de uma concentração crítica as fases martensíticas serão formadas. Uma forma de se abordar as transformações $\beta \rightarrow \alpha'$ e $\beta \rightarrow \alpha''$ foi baseada no em trabalho de Davis *et al* [93], usando ligas do sistema Ti-Mo. Foi constatado que, a partir de resfriamentos da região β , para concentrações de Mo(%p/p) entre 2% e 4% é formada somente a fase α' enquanto para concentrações entre 6% e 8% a fase α'' é a única formada. Acima de 10% de Mo as transformações martensíticas são completamente suprimidas, formando somente a fase metaestável β . A partir desses resultados Davis *et al* propõe curvas de energia livre para as fases α' , α'' e β em função da concentração de Mo e determina que as curvas para α' e α'' se interceptam para uma determinada concentração, como ilustrado na Figura 2.23.

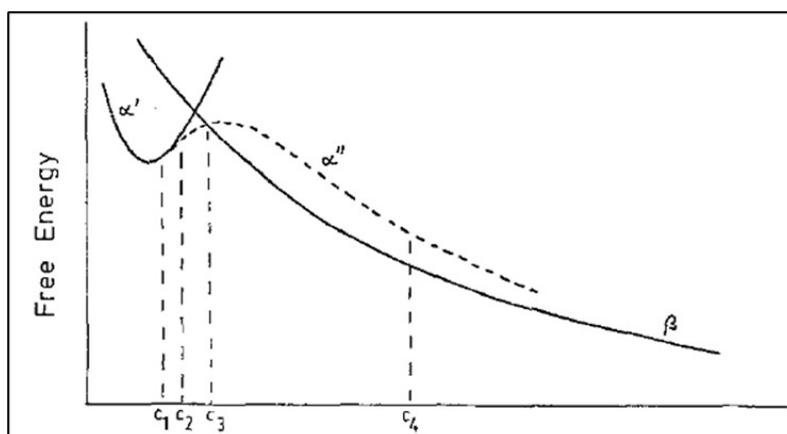


Figura 2.23 – Forma proposta das curvas de energia livre para α' , α'' e β em uma temperatura T_0 , representando o limite superior de temperatura para formação de α'' [93].

Outro estudo para avaliar os limites de transformação $\beta \rightarrow \alpha'/\alpha''$ foi realizado por Sasano *et al* [94]. Diversas ligas Ti-xMo-3Al (%p/p) foram resfriadas por tempera a partir da região da fase β . O teor de Mo variou de 0 a 17%p/p e os difratogramas estão ilustrados na Figura 2.24. Alumínio foi adicionado para suprimir a transformação $\beta \rightarrow \omega$.

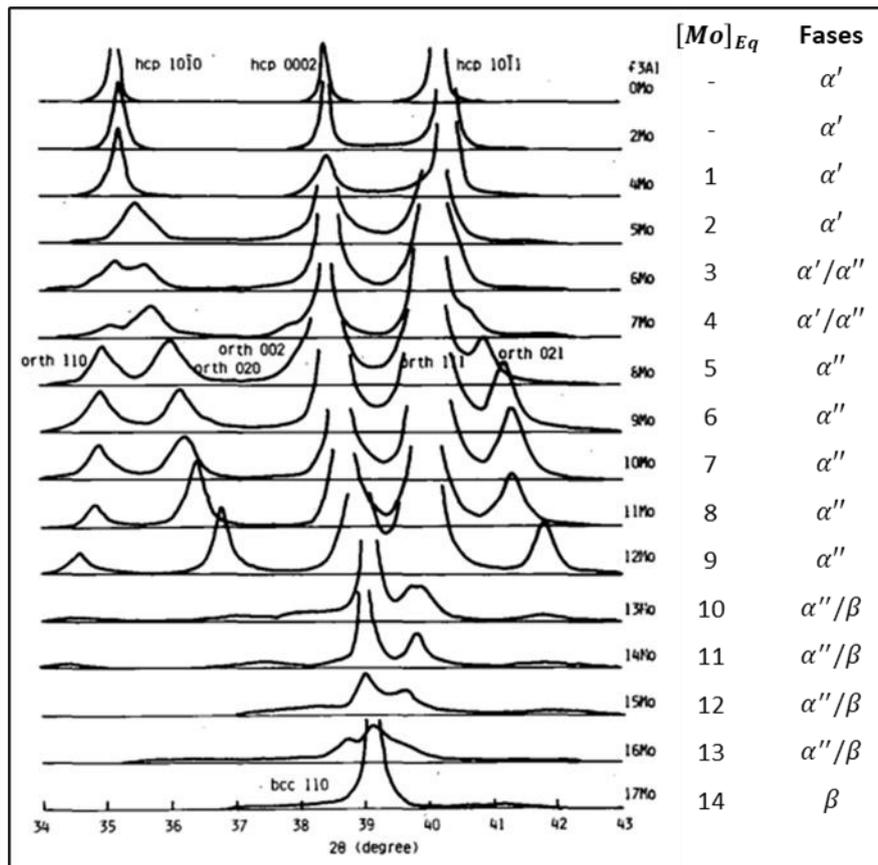


Figura 2.24 – Perfis de difração de raios-X dos espécimes bulk processados por têmpera da série de ligas Ti-xMo-3Al. Indicados os valores de $[Mo]_{Eq}$ e as fases presentes para cada composição. Adaptado de [94].

Os valores de $[Mo]_{Eq}$ para a relação entre fases α'/α'' é coerente com valores calculados para as ligas Ti-Mo estudadas por Davis *et al* indicando que para valores de $[Mo]_{Eq}$ inferiores à 3, a fase α' predomina, para valores de $[Mo]_{Eq}$ entre 3 e 4 ambas α'/α'' estão presentes e para $[Mo]_{Eq}$ entre 5 e 10 a fase α'' predomina. Nas ligas com valores de $[Mo]_{Eq}$ entre 10 e 13 é possível observar que a fase α'' continua presente embora, conforme relatado

anteriormente, para $[Mo]_{Eq}$ maior que 10, somente a fase β fosse esperada. Uma possibilidade para essa incoerência é o efeito α estabilizador do alumínio, elevando T_{β} , e fazendo com que a estabilidade de β ocorra para maiores valores de $[Mo]_{Eq}$. A fase ω não foi relatada por Sasano *et al*, indicando que a supressão dela por adição de alumínio realmente ocorreu.

O trabalho de Dobromyslov e Elkin [95], avaliou a formação da transformação martensítica $\beta \rightarrow \alpha''$ para ligas binárias Ti-X (X= V, Mo, Ru, Nb, W, Os, Ta, Re, Ir). Todas as ligas foram resfriadas rapidamente a partir da região monofásica β . A partir dos resultados por difração de raios-X foi constatada a concentração mínima na qual os parâmetros de rede divergem, indicando o limite das transformações martensíticas $\beta \rightarrow \alpha'/\beta \rightarrow \alpha''$ e que este limite ocorre em proporção ao período e grupo da tabela periódica para cada elemento estudado.

Ainda na definição da transição entre as transformações indicadas, Yan e Olson [96] avaliaram a divergência de parâmetros de rede entre α' e α'' a partir de diversos dados experimentais na literatura para os sistemas Ti-Mo, Ti-Nb e Ti-Ta. Como pode ser observado na Figura 2.25 as concentrações mínimas em que ocorre a mudança da fase martensítica são 2%, 6% e 6%at. para a adição de Mo, Nb e Ta, respectivamente. É importante observar que as concentrações mínimas (%at) para Nb e Ta são muito similares e que ambos os elementos se encontram no Grupo VA e que o valor decai para Mo, que está no Grupo VIA. A Tabela 2.17 indica as mesmas ligas em %p/p e o valor de $[Mo]_{Eq}$.

Tabela 2.17 – Concentrações mínimas das ligas Ti-Mo, Ti-Nb e Ti-Ta em %at e %p/p e seus respectivos valores de $[Mo]_{Eq}$ para a formação de α'' .

Liga (%at)	Liga (%p/p)	Equivalência de Molibdênio ($[Mo]_{Eq}$)
Ti-2Mo	Ti-4Mo	4,00
Ti-6Nb	Ti-11Nb	3,08
Ti-6Ta	Ti-19,5Ta	4,29

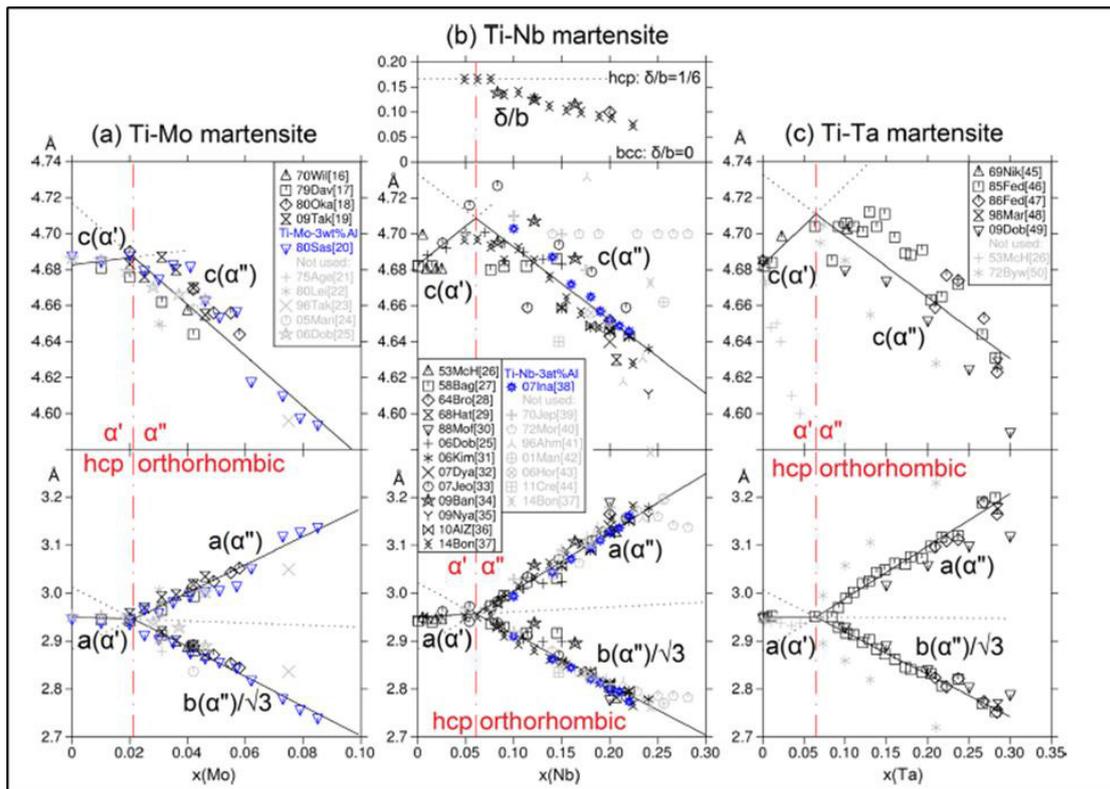


Figura 2.25 – Parâmetros de rede de α' e α'' nos sistemas (a) Ti-Mo, (b) Ti-Nb e (c) Ti-Ta. Linhas sólidas são o *fitting* linear dos dados experimentais [96].

É possível estimar que, para os valores de $[Mo]_{Eq}$ abaixo de 4, a transformação será predominantemente $\beta \rightarrow \alpha'$ e que, a partir de 3 a fase α'' começa a ser formada. Os valores indicados de $[Mo]_{Eq}$ seguem a mesma tendência de período/grupo da tabela periódica indicado por Dobromyslov e Elkin.

A formação de α'' é relacionada à uma transição entre as estruturas β e α' , em que os parâmetros de rede da martensita ortorrômbica são alterados conforme o teor do elemento β estabilizador aumenta. A mesma constatação foi feita por Moffat e Larbalestier [85], que avaliou a competição entre as transformações martensíticas e ômega em ligas Ti-Nb.

Além da menção às transformações martensíticas resultando em α' e α'' , também são reportadas as transformações $\beta \rightarrow \omega_a$ e $\beta \rightarrow \omega_{iso}$. A fase ω_a é formada por têmpera a partir do campo monofásico β e pode possuir uma estrutura hexagonal para baixas concentrações de β estabilizadores (ligas pobres em soluto) ou uma estrutura trigonal para concentrações maiores de

elementos β estabilizadores (ligas ricas em soluto). A fase ω_{iso} é formada como resultado de envelhecimento em baixas temperaturas e apresenta estrutura hexagonal. Além disso, a fase β pode sofrer decomposição em $\beta + \beta'$ durante envelhecimento para ligas com uma quantidade de elementos β estabilizadores maiores que a concentração crítica.

No estudo de Moffat e Labalestier utilizando ligas do sistema Ti-Nb, resfriadas rapidamente a partir da região β , para composições acima de 20%at de Nb foi observado que a preferência de transformações $\beta \rightarrow \alpha''$ e $\beta \rightarrow \omega$ ocorrem em proporção ao teor de nióbio da liga e que, a partir de 30%at, ocorre supressão da transformação $\beta \rightarrow \alpha''$. A precipitação de fase ω ocorre para ligas com teor maior que 30%at Nb e a partir de 60%at Nb somente a fase β está presente. A Tabela 2.18 indica as fases martensíticas presentes de acordo com a composição de nióbio para ligas resfriadas rapidamente. Além disso, também são indicados os valores de $[Mo]_{Eq}$ delas.

Tabela 2.18 – Fases secundárias presentes em ligas do sistema Ti-Nb para resfriamento rápido [85].

Liga (%at)	Liga (%p/p)	Fases Martensíticas Presentes	Equivalência de Molibdênio ($[Mo]_{Eq}$)
Ti-20Nb	Ti-32Nb	α''	8,96
Ti-25Nb	Ti-39Nb	$\alpha'' + \omega$	10,92
Ti-30Nb	Ti-45Nb	ω	12,60
Ti-35Nb	Ti-51Nb	ω	14,28
Ti-40Nb	Ti-56Nb	ω	15,68
Ti-50Nb	Ti-66Nb	ω	18,48
Ti-60Nb	Ti-74Nb	-	20,72
Ti-70Nb	Ti-82Nb	-	22,96

Em estudos posteriores, Moffat e Kattner [97] indicam as faixas de fases presentes utilizando-se de cálculos termodinâmicos e dados da literatura. Como pode ser observado na Tabela 2.19, as faixas em que as fases α' , α'' , ω e β são previstas para composições específicas de nióbio no sistema Ti-Nb.

Tabela 2.19 – Fases martensíticas presentes em diferentes faixas composicionais do sistema Ti-Nb processadas por têmpera [97].

Faixa (%at Nb)	Faixa (%p/p Nb)	Fases Martensíticas Presentes	Faixa de Equivalência de Molibdênio ($[Mo]_{Eq}$)
< 14	< 24	α' / α''	< 6,72
14 - 25	24 - 39	α'' / ω	6,72 – 10,92
25 - 42	39 - 58	ω	10,92 – 16,24
> 42	> 58	-	> 16,24

Utilizando-se o parâmetro $[Mo]_{Eq}$, a categoriza o por Cotton *et al* e os trabalhos para transforma es martensíticas, as regiões ($\alpha + \beta_{rich}$) e “quase β ” podem ser relacionadas com a forma o das fases martensíticas. Essa nova suposi o para as fases formadas em ligas β -titânio utilizando o parâmetro $[Mo]_{Eq}$ está ilustrada na Figura 2.26.

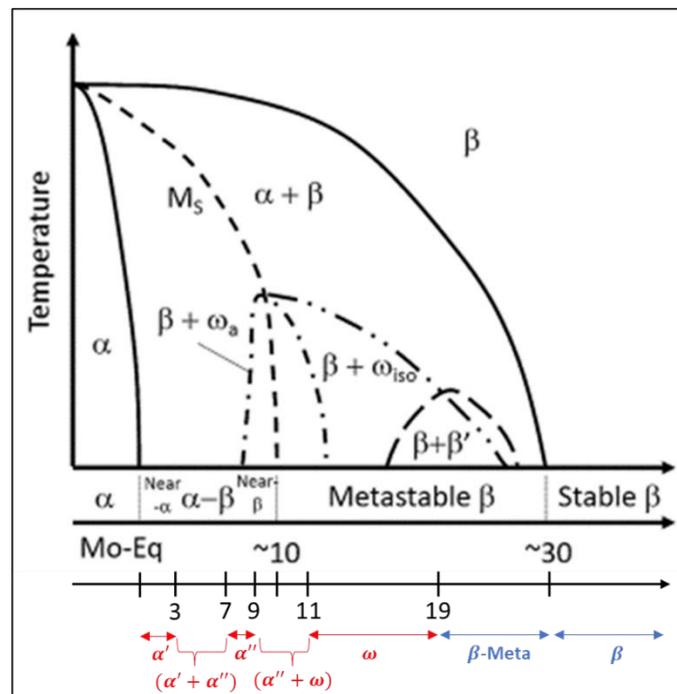


Figura 2.26 - Correla o entre fases presentes, $[Mo]_{Eq}$ e a classifica o da liga. As fases presentes são referentes   resfriamentos rápidos a partir da região monofásica β .

Na Figura 2.27 estão indicadas as ligas Ti-Mo, Ti-Nb, Ti-Ta e Ti-Mo-3Al (%p/p), anteriormente discutidas, no diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$. Como pode ser observado a maioria das ligas que apresentaram fases α' e α'' estão situadas dentro do campo $\alpha + \beta$. Nas ligas binárias a fase α'' predomina entre as linhas M_S e M_F , a ocorrência de α'/α'' entre M_F e o campo α , a ocorrência de α' dentro do campo α e, conforme o teor de elemento β estabilizador aumenta (acompanhado do valor de $[Mo]_{Eq}$) as transformações martensíticas ocorrem na sequência $\beta \rightarrow \alpha'$, $\beta \rightarrow \alpha'/\alpha''$, $\beta \rightarrow \alpha''$, $\beta \rightarrow \alpha''/\omega$ e $\beta \rightarrow \omega$.

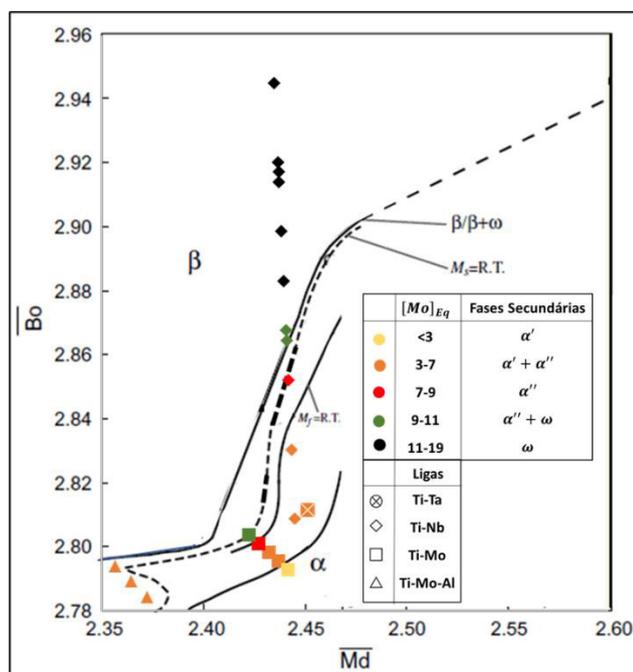


Figura 2.27 – Posição das ligas dos sistemas Ti-Mo, Ti-Nb, Ti-Ta e Ti-Mo-Al no diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$. Estão indicados os valores de $[Mo]_{Eq}$ e as fases secundárias presentes.

Entretanto, duas contradições ocorrem para os dados coletados. A primeira de que para ligas Ti-Nb com alto teor de Nb há ocorrência da fase ω acima da fronteira $\beta/(\beta + \omega)$, estando a fase ω presente até valores de \overline{Bo} em torno de 2,95 e que a fronteira é mais bem descrita por $\beta/(\beta + \omega + \alpha'')$. A segunda que para as ligas ternárias Ti-xMo-3Al, a ocorrência mútua de α'/α'' está acima da linha M_S e, embora não indicado no diagrama, a fronteira $\beta/(\beta + \omega)$ estaria situada para valores \overline{Bo} e \overline{Md} de 2,82 e 2,32, respectivamente.

Até o momento foram abordadas ligas de titânio com elementos de liga β estabilizadores e que a concentração crítica destes promove a metaestabilidade de β na temperatura ambiente. Outros tipos de elementos de liga também vêm sendo estudados para o design de ligas β -titânio para aplicação biomédicas, sendo um destes o zircônio.

Dentro da literatura, é constatado que o Zr é um elemento de liga neutro, dado que ele não promove a estabilização de uma determinada fase, como a fase β no sistema Ti-Zr. A partir de dados coletados por Murray [98], para ligas do sistema Ti-Zr resfriadas a partir da região β , é observado para baixas concentrações de zircônio somente a formação de fase α' , sem indícios da fase α'' . Conforme o teor de zircônio aumenta, a fase β é retida a partir de uma determinada concentração, similar a abordagem feita para a concentração crítica de elemento β estabilizador no cálculo de $[Mo]_{Eq}$. Entretanto, para os elementos β estabilizadores, a retenção de fase β acontece para todas as concentrações acima da concentração crítica e, no caso do sistema Ti-Zr, é observado que a partir de uma concentração máxima de Zr a retenção de fase β não ocorre. Acima deste valor somente α' é formada e, novamente, nenhum indício da fase α'' . Em uma das referências utilizadas por Murray a fase ω é observada, mas sem discriminar a faixa de concentração de Zr. A metaestabilidade de β no sistema Ti-Zr ocorre entre concentrações mínima e máxima, indicadas na Tabela 2.20.

Tabela 2.20 – Fases presentes no sistema Ti-Zr a partir de resfriamento rápido [98].

Faixa (%at Zr)	Faixa (%p/p Zr)	Fases Presentes
< 18,4	< 30	α'
18,4 – 40	30 – 56	$\alpha' + \beta$
40 – 80	56 – 88	$\alpha' + \beta + \omega$
> 80	> 88	α'

Na equação de $[Mo]_{Eq}$ proposta por Bania, o termo referente à Zr não é indicado. Outros autores elaboram modificações da equação de $[Mo]_{Eq}$ e

indicam que o coeficiente para Zr é zero. No diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$ os pontos equivalentes a cada um dos limites da Tabela 2.20 ficam em regiões não determinadas por Morinaga. A fase ω aparece entre 40-80%at Zr indicando valores de \overline{Bo} maiores que os das ligas com 20-40%at Zr, o que entra em divergência com o que foi observado para diversas outras ligas binárias no diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$.

Embora sendo reportado como elemento neutro e não promover uma boa metaestabilidade da fase β no sistema Ti-Zr, trabalhos reportaram que em sistemas ternários e quaternários contendo Zr e elementos β estabilizadores, as transformações martensíticas são suprimidas conforme o teor de Zr aumenta.

No trabalho de Sakaguchi *et al* [99] foram avaliadas quatro ligas Ti-xNb-10Ta-5Zr (%p/p), com $x = 20, 25, 30, 35$ e resfriamento a ar. As ligas com teor de Nb inferior à 30 apresentaram as fases ω e β enquanto as demais apresentaram somente a fase β . Já no trabalho de Ferrandini *et al* [100] foram avaliadas duas ligas quaternárias, Ti-35Nb-7Zr-5Ta e Ti-35Nb-7Ta, resfriadas rapidamente e envelhecidas a 300°C. Ambas as ligas apresentaram somente fase β após solubilização. Porém, para a liga Ti-35Nb-7Ta, o envelhecimento acarretou a precipitação de fase ω e, na liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta, a precipitação de fase α .

O último trabalho avaliado foi o de Correa *et al* [101], em que as ligas estudadas foram do sistema Ti-Mo-Zr (%p/p). O primeiro conjunto de ligas, Ti-15Mo-xZr, com teor crescente de Zr, apresentou estabilização da fase β a partir de 5%Zr, enquanto o segundo conjunto de ligas, Ti-xMo-15Zr, apresentou resultados variados. Quando $x = 0$, representando a liga binária Ti-15Zr, somente foi obtida a fase α' , conforme o teor aumenta para $x = 5$ a liga apresenta as fases α''/β e quando $x > 10$ a fase β é a única retida.

Na Tabela 2.21 está uma comparação de fases presentes, fases esperadas e o valor de $[Mo]_{Eq}$ das ligas. As fases esperadas são as mesmas indicadas anteriormente, na Figura 2.27. Como pode ser observado, utilizando o parâmetro $[Mo]_{Eq}$ como referência, as fases presentes nas ligas divergem das fases esperadas. É possível observar que a supressão de fases

martensíticas ocorre completamente para ligas Ti-Mo-Zr com teor de molibdênio acima de 15%p/p e com adição de zircônio. A supressão de ω parece independe da quantidade de zircônio adicionado nestas ligas. Este fato pode ser associado ao fato de que Mo é um bom elemento β estabilizador e necessita de pouco Zr para suprimir a formação de ω . Nas ligas com teor de Mo igual ou menor que 10 são observados dois fatores: a adição de zircônio promove a supressão de α'' e ω e que, para pequenas concentrações do elemento β estabilizador ela favorece a formação de α'' quando esta compete com a fase α' .

Para as ligas Ti-Nb-Ta-Zr são observados dois fatores: a adição de zircônio promove a supressão de ω e α'' quando os valores de $[Mo]_{Eq}$ são maiores que 10 e, conforme o valor de $[Mo]_{Eq}$ é reduzido e abaixo de 10, a fase ω é formada em divergência as fases martensíticas esperadas. Neste segundo caso, as ligas apresentam menos elementos β estabilizadores, e estes não são tão eficientes quanto o Mo, por comparação com os coeficientes usados no cálculo de $[Mo]_{Eq}$: Mo=1;Nb=0,28;Ta=0,22.

Tabela 2.21 - Comparação de fases presentes, fases esperadas e o valor de $[Mo]_{Eq}$ das ligas Ti-Mo-Zr e Ti-Nb-Ta-Zr.

Liga (%at)	Liga (%p/p)	Equivalência de Molibdênio ($[Mo]_{Eq}$)	Fases Martensíticas Esperadas	Fases Martensíticas Presentes
Ti-26Mo-14Zr	Ti-15Mo-15Zr	15	ω	-
Ti-26Mo-9Zr	Ti-15Mo-10Zr	15	ω	-
Ti-26Mo-5Zr	Ti-15Mo-5Zr	15	ω	-
Ti-18Mo-14Zr	Ti-10Mo-15Zr	10	α''/ω	-
Ti-9Mo-15Zr	Ti-5Mo-15Zr	5	α'/α''	α''
Ti-25Nb-4Ta-4Zr	Ti-35Nb-10Ta-5Zr	12	ω	-
Ti-23Nb-2Ta	Ti-35Nb-7Ta	11,34	ω	-
Ti-24Nb-2Ta-5Zr	Ti-35Nb-5Ta-7Zr	10,9	α''/ω	-
Ti-20Nb-3Ta-3Zr	Ti-30Nb-10Ta-5Zr	10,6	α''/ω	-
Ti-16Nb-3Ta-3Zr	Ti-25Nb-10Ta-5Zr	9,2	α''/ω	ω
Ti-13Nb-3Ta-3Zr	Ti-20Nb-10Ta-5Zr	7,8	α''	ω

Além da análise das ligas a partir do parâmetro $[Mo]_{Eq}$, também foram indicadas as posições de algumas delas no diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$, ilustrado na Figura 2.28. É possível observar que todas as ligas do sistema Ti-Mo-Zr apresentam a fase β com exceção da liga Ti-5Mo-15Zr, muito abaixo da fronteira $\beta/(\beta + \omega + \alpha'')$, e que apresentou a fase α'' retida. No caso das ligas quaternárias, nenhuma está situada na região β do diagrama mesmo quatro delas tendo retido somente a fase β . Todas as ligas que retiveram β (indicadas pelos números 7, 8, 9, 10) tiveram adição de zircônio, indicando que para estas ligas a região de fronteira $\beta/(\beta + \omega + \alpha'')$ estaria situada para menores valores de \overline{Bo} e \overline{Md} . As ligas 5 e 6 não estabilizaram β mesmo com a adição de zircônio, evidente pela presença de ω . Porém, elas possuem um teor baixo de β estabilizadores quando comparadas com as demais, o que pode ser um indicativo da concentração necessária de Zr para o efeito β estabilizador. Outra característica é que essas duas ligas estão na região $(\alpha + \beta)$, que foi associada anteriormente à formação de α'/α'' e que agora apresentam a fase ω formada.

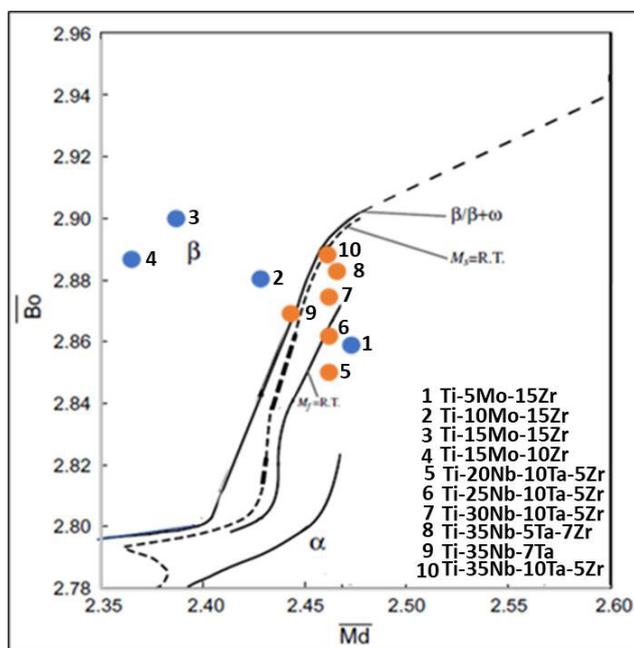


Figura 2.28 – Diagrama $\overline{Bo}-\overline{Md}$ com as ligas ternárias e quaternárias indicadas.

Embora o diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$ tenha sido discutido para prever a estabilização da fase β e a presença de fases α' , α'' e ω , ele também é associado às propriedades físicas das ligas de titânio. Ligas situadas logo acima da fronteira $\beta/(\beta + \omega + \alpha'')$ apresentam a mesma tendência em relação aos parâmetros \overline{Bo} e \overline{Md} , em que o aumento destes parâmetros está associado à uma redução do módulo de elasticidade (E) da liga e, desta forma, é possível elaborar o design de uma liga que necessite de valores específicos de E. Além disso, conforme uma liga se afasta da região de fronteira o módulo de elasticidade apresenta uma tendência a crescer. Na Figura 2.29 estão os diagramas $\overline{Bo} - \overline{Md}$ ilustrando a tendência do módulo de elasticidade ao longo da fronteira $\beta/(\beta + \omega + \alpha'')$ e ligas do sistema Ti-Nb-Ta-Zr-O ilustrando como o módulo de elasticidade varia conforme as ligas se afastam da fronteira.

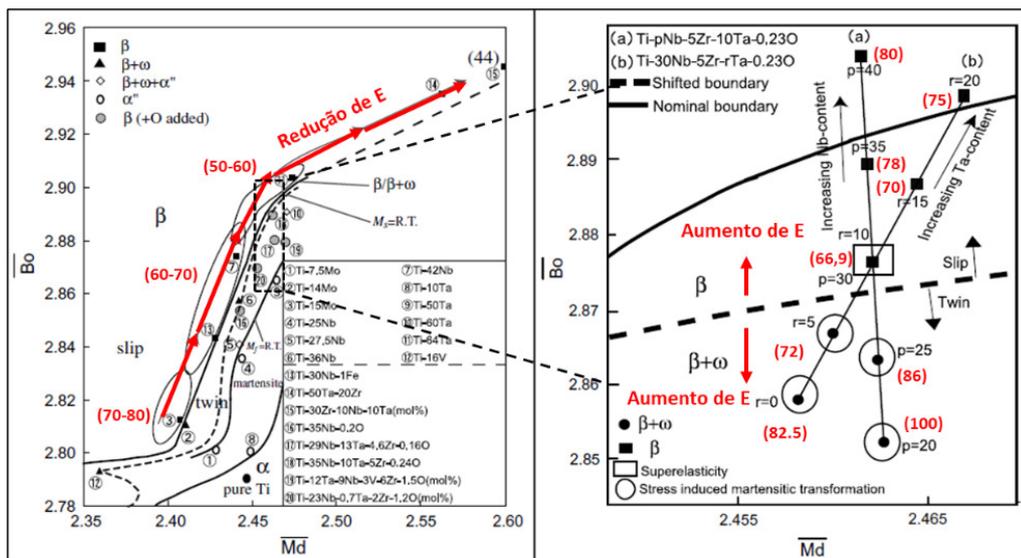


Figura 2.29 – Tendências do módulo de elasticidade em relação a posição da liga no diagrama $\overline{Bo}-\overline{Md}$. Valores de E(GPa) estão entre parenteses.

No caso de aplicações biomédicas, o valor de E da liga deve ser o mais próximo possível do osso, em torno de 30 GPa. Um módulo de elasticidade dessa magnitude só seria possível, a partir do diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$, com uma adição relativamente alta de elementos de liga. Porém, como constatado anteriormente, a adição de Zr no sistema permite que a fase β seja estável em regiões abaixo da fronteira $\beta/(\beta + \omega + \alpha'')$ o que torna possível a adição de um

menor teor de elementos β estabilizadores e, assim, melhora o custo de processamento do material.

Os módulos de elasticidade de diversas ligas β -titânio foram coletados por Chen et al e Kolli e Devaraj [92, 102]. A Figura 2.30 mostra estas ligas em ordem decrescente de módulo de elasticidade. O gráfico mostra que a maioria das ligas com módulo de elasticidade próximo ao do osso cortical são ligas β com adição de elementos neutros (em verde), sendo um deles o zircônio. Os valores para aço AISI 316L e Ligas Co-Cr também foram indicados (em vermelho) para fins comparativos.

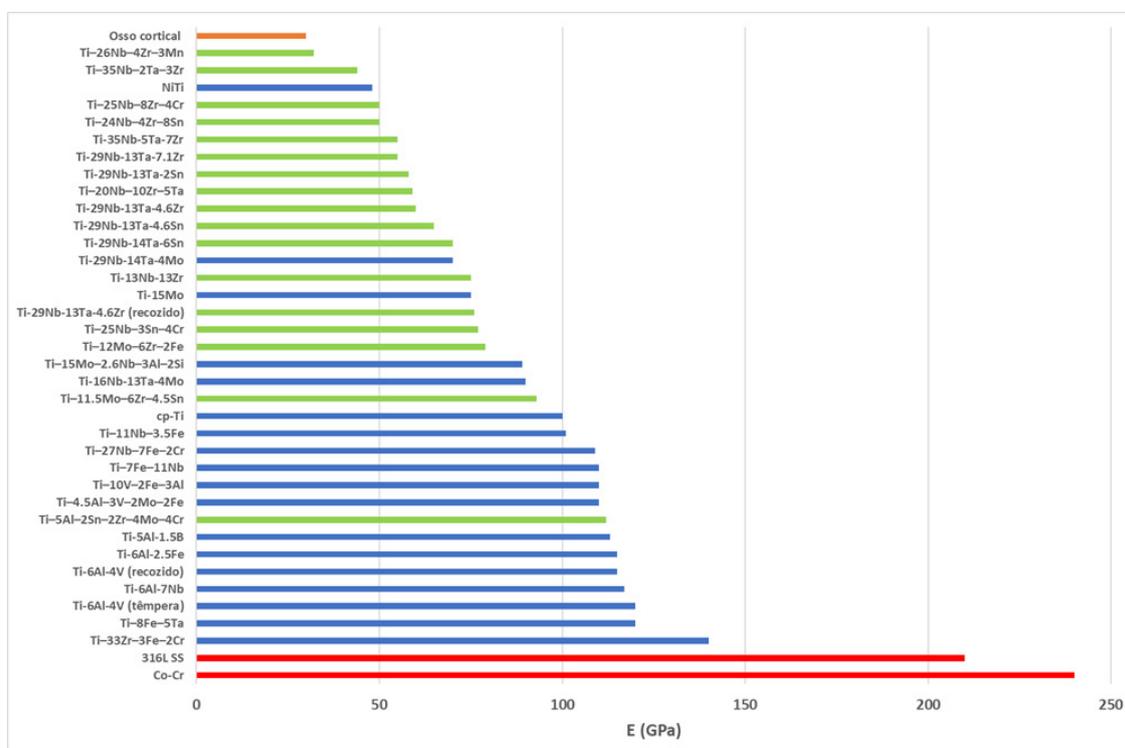


Figura 2.30 – Módulo de Elasticidade (E) de diversas ligas β -titânio. Em verde, as ligas com adição de elementos neutros. Em vermelho, as ligas Co-Cr, aço AISI 316L e osso cortical [92, 102].

2.5 Sistema Ti-Nb-Zr

A classificação de ligas de titânio é determinada pelos elementos de liga que o compõe, que podem estabilizar as fases α (HC) ou β (CCC) presentes no titânio puro. Elementos como Al, O, N, e C estabilizam a fase hexagonal compacta, enquanto outros elementos como Mo, V, Nb, Ta e Cr estabilizam a fase cúbica de corpo centrado.

De acordo com o percentual composicional (%at.) de cada elemento as ligas de titânio podem ser subdivididas em três categorias: α -titânio ($\leq 10\% \beta$), $\alpha + \beta$ e β -titânio. A última das categorias vem apresentando melhor aplicação na área biomédica devido ao menor módulo de elasticidade e maior resistência mecânica relativos à fase β . Além do fator de estabilização da fase cúbica de corpo centrado os elementos de ligas que constituem a liga não devem apresentar toxicidade no organismo, sendo alguns deles Nb, Zr, Ta, Mo e Sn. Por isso a escolha pelo sistema Ti-Nb-Zr.

2.5.1 Elementos Estabilizadores e Estrutura Cristalina

No sistema Ti-Nb-Zr todos os elementos de liga apresentam baixa toxicidade no organismo. Além disso, o Nb é um estabilizador de fase β e o Zr, apesar de ser considerado neutro, apresenta efeito β estabilizador na presença de outros elementos β estabilizadores em ligas ternárias. Os diagramas binários Ti-Zr e Ti-Nb estão ilustrados na Figura 2.31, indicando o efeito estabilizador dos elementos ou a falta dele no sistema binário Ti-M [103, 104].

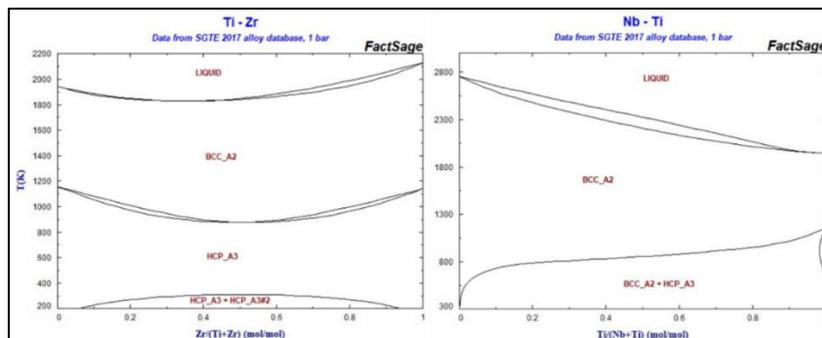


Figura 2.31 - Diagramas binários Ti-Zr e Ti-Nb ilustrando o efeito estabilizador. Fonte da imagem: https://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/SGTE2017/SGTE2017_Figs.htm

Até o presente momento existe uma variedade de diagramas de fases ternários referente ao sistema Ti-Nb-Zr. As seções isotérmicas em 900, 700, 615, 500 e 410°C foram calculadas utilizando um método CALPHAD, por Kumar *et al* [105] ilustrados na Figura 2.32. Os parâmetros termodinâmicos aplicados foram relativos aos sistemas Ti-Nb e Nb-Zr. Os parâmetros de Ti-Zr foram obtidos pelo método de mínimos quadrados de dados da literatura. Pode-se observar que para temperaturas maiores a região da fase β predomina e o gap de miscibilidade (β -Nb e β -Zr) é estendido para o diagrama ternário. Para as regiões com gap de miscibilidade, o componente indicado na fase β é o que apresenta maior concentração (β -Nb, rico em nióbio, e β -Zr, rico em zircônio). Conforme a temperatura diminui, o gap de miscibilidade se torna mais evidente e são formadas regiões bifásicas ($\beta + \alpha$). (β -Nb e β -Zr) e bifásicas ($\beta + \alpha$). Além disso, para temperaturas inferiores a 620°C, é observada a formação de um campo trifásico ($\alpha + \beta_{Nb} + \beta_{Zr}$) que se torna mais proeminente conforme a temperatura se aproxima de 500°C e que degenera em torno de 420°C. A seção isotérmica para 410°C é caracterizada por uma grande região bifásica ($\alpha + \beta$).

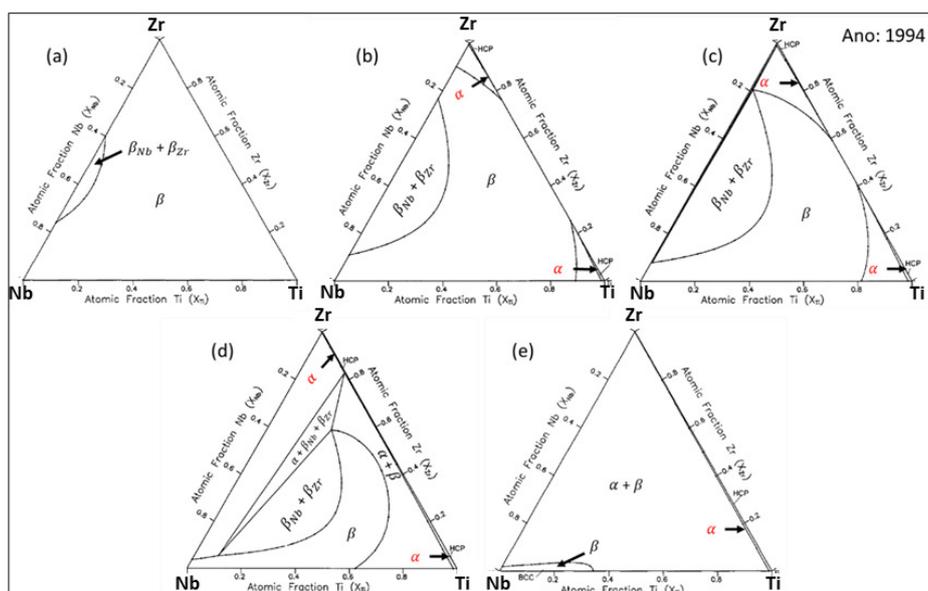


Figura 2.32 – Seções isotérmicas do sistema Ti-Nb-Zr para: (a) 900°C, (b) 700°C, (c) 615°C, (d) 500°C e (e) 410°C. Adaptado de [105].

As seções isotérmicas em 900, 820, 770, 720, 670 e 620°C foram calculadas utilizando um método *simplex* acelerado, por Lin *et al* [106], ilustrados na Figura 2.33. Os parâmetros termodinâmicos aplicados foram relativos aos sistemas Ti-Nb, Ti-Zr e Nb-Zr. Os resultados indicados são consistentes com aqueles observados por Kumar *et al* [105].

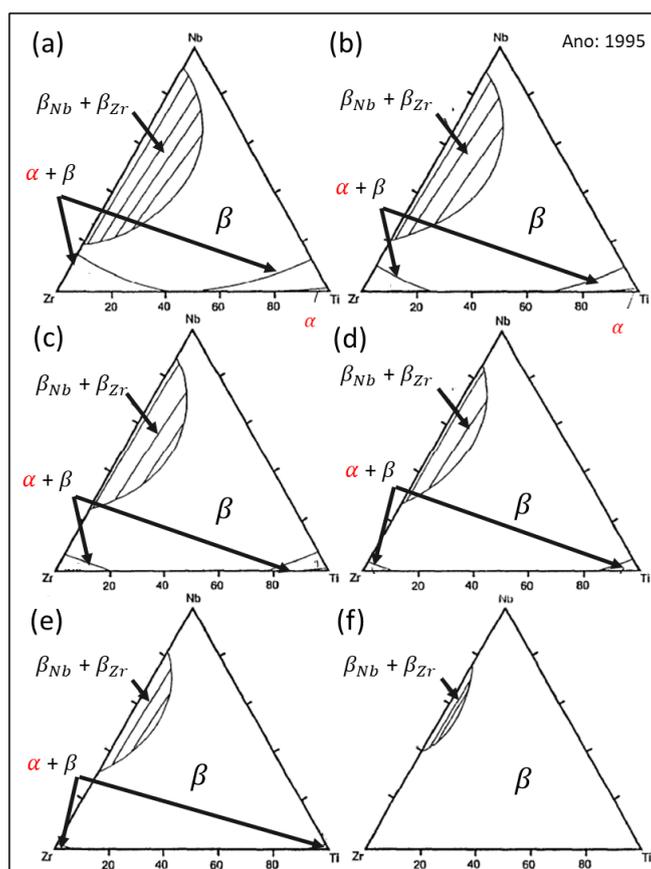


Figura 2.33 – Seções isotérmicas do sistema Ti-Nb-Zr em (a) 620°C, (b) 670°C, (c) 720°C, (d) 770°C, (e) 820°C e (f) 900°C. Adaptado de [106].

Seções isotérmicas em 900, 700, 615 e 500°C foram calculados utilizando o método CALPHAD (software Pandat) por Li-Li *et al*, ilustrados na Figura 2.34 [107]. Os parâmetros termodinâmicos aplicados foram relativos aos sistemas Ti-Nb, Ti-Zr e Nb-Zr. Os resultados apresentados são consistentes com os trabalhos mencionados anteriormente. Entretanto, para a região trifásica, indicada em vermelho, os resultados divergem de dados experimentais coletados pelo autor, como os obtidos por Toshio *et al* [108, 109].

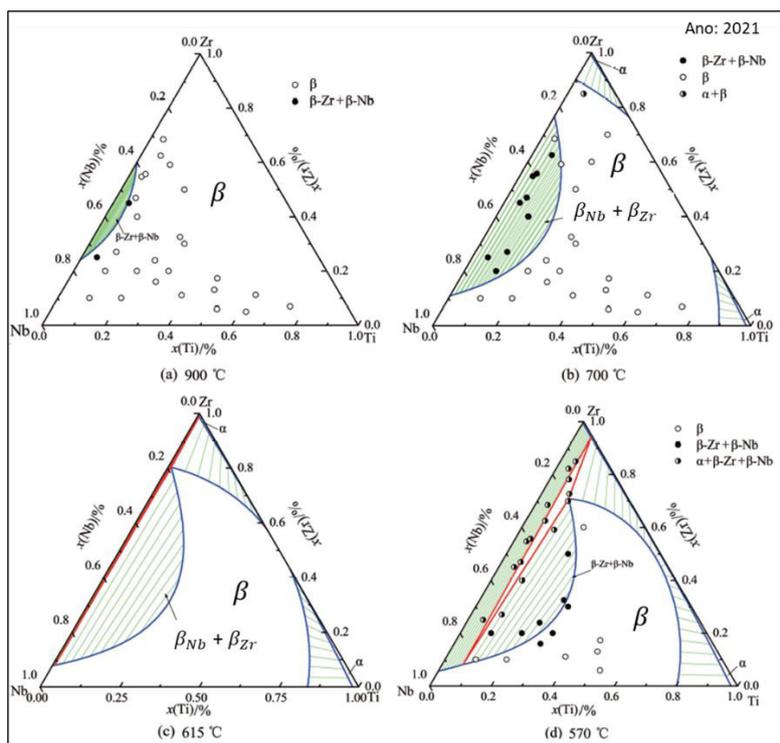


Figura 2.34 – Comparação das seções isotérmicas calculadas com dados experimentais. (a) 900°C, (b) 700°C, (c) 615°C e (d) 570°C [107]

O efeito de zircônio em ligas ternárias, como as do sistema Ti-Nb-Zr, ainda vêm sendo investigado. De acordo com o diagrama de fases do sistema Ti-Zr, ele apresenta uma característica neutra e não estabiliza nenhuma das fases, fazendo com que o diagrama tenha uma relação de fase/temperatura similar à do Ti puro, fora um gap de miscibilidade em baixas temperaturas para a fase α . Entretanto, como mencionado anteriormente, alguns autores têm observado o zircônio como estabilizador da fase β quando presente com outros elementos β -estabilizadores.

O trabalho reportado por Illarionov *et al* [110], utilizando cálculos computacionais termodinâmicos (ThermoCalc), cálculos dos diagramas binários Ti-Nb e Ti-Zr e por experimentos calorimétricos, mostra que ligas de titânio do tipo Ti-39%Nb-xZr ($x \approx 5, 7$ e 9% p/p) apresentam uma redução da temperatura de β -transus conforme o teor de zircônio aumenta. As três ligas se encontram na região β do diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$. Os valores obtidos para T_{β} estão ilustrados na Tabela 2.22.

Tabela 2.22 – Temperaturas obtidas de T_β para as ligas Ti-39%Nb-xZr ($x \approx 5, 7$ e 9% p/p) [110].

Liga (%p/p)	Ti ₅₅ Nb ₄₀ Zr ₅	Ti ₅₃ Nb ₄₀ Zr ₇	Ti ₅₂ Nb ₃₉ Zr ₉
Liga (%at)	Ti ₇₁ Nb ₂₆ Zr ₃	Ti ₆₉ Nb ₂₆ Zr ₅	Ti ₆₈ Nb ₂₆ Zr ₆
T_β (°C) ThermoCalc	534	522	514
T_β (°C) (Ti-Nb, Ti-Zr)	534,1	522,1	517,8
T_β (°C) (DSC)	531,5	522,6	516,6

As temperaturas obtidas pelos três métodos apresentaram valores coerentes, com uma diferença limite de 4°C. Os dados de T_β (Ti-Nb, Ti-Zr) foram obtidos utilizando os dados $T_\beta=882^\circ\text{C}$ para titânio, $T_\beta=400^\circ\text{C}$ para Ti-38Nb (%at), $T_\beta=602^\circ\text{C}$ para Ti-50,4Zr (%at) e a Equação (2.6):

$$T_\beta = 882,5 - 12,68C_{Nb} - 5,56C_{Zr} \quad (2.6)$$

Os valores de C_{Nb} e C_{Zr} são as concentrações atômicas de nióbio e zircônio, respectivamente. Como pode ser observado, para as ligas discriminadas acima, o zircônio atua como estabilizador da fase β , devido à redução de T_β conforme seu teor aumenta.

As informações discutidas até agora foram referentes à termodinâmica do sistema, que indicam as fases estáveis presentes em ligas Ti-Nb-Zr. Além destas o sistema Ti-Nb-Zr também pode apresentar as fases metaestáveis α' , α'' e ω . Porém, a temperatura β -transus (T_β) é um fator importante a ser avaliado, de forma que quanto menor for T_β maior a probabilidade de estabilizar β . Como foi demonstrado anteriormente, os valores de T_β no diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$, são inversamente proporcionais a \overline{Bo} e diretamente proporcionais a \overline{Md} .

Uma segunda forma de prever a estabilização de β com adição de zircônio foi proposta por Abdel-Hady *et al* [111] e utiliza o diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$. A primeira condição nesta avaliação é o teor de Nb necessário para estabilizar β

no sistema binário Ti-Nb (β_c). O valor adotado por Abdel-Hady *et al* é 42%p/p (27,2%at) de Nb, devido à sua posição no diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$ coincidir com a fronteira $\beta/(\beta + \omega + \alpha'')$. Este valor diverge da concentração crítica (β_c) adotada por Bania na equação de $[Mo]_{Eq}$, em que o valor utilizado era 36%p/p de Nb.

As ligas utilizadas neste trabalho foram Ti-30Zr-XNb (X=12, 14 e 16), (50-Y/2)Ti-(50-Y/2)Zr-YNb (Y= 0, 4 8, 10 e 12) e $[77Ti-23Nb]_{(100-Z)}-(Z)Zr$ (Z=0, 3 6, 9 e 12). Todas as concentrações em %at. Todas as amostras foram solubilizadas na região β e resfriadas em água. Nas ligas Ti-30Zr-XNb (X=12, 14 e 16) a estabilização de β ocorre para valores de β_c entre 12% e 14%Nb. O mesmo comportamento foi observado nas ligas (50-Y/2)Ti-(50-Y/2)Zr-YNb (Y= 0, 4 8, 10 e 12), e que β_c ficou entre 8% e 10% Nb. Além disso, a adição de Zr em ligas Ti-Nb suprimiu as transformações $\beta \rightarrow \alpha'$ e $\beta \rightarrow \alpha''$ e reduziu a temperatura de transformação martensítica (M_s) proporcionalmente ao teor de Zr. O efeito β estabilizador de Zr, observado neste trabalho, está associado com a estabilidade de fase da liga em dependência dos outros elementos de liga.

Na discussão sobre o efeito β estabilizador de Zr, é proposto que que o Zr age de forma a aumentar a razão entre elementos β estabilizadores e titânio. No caso das ligas Ti-30Zr-XNb, a razão de composição Nb/Ti é de 20,7%, 25,0% e 29,6% para X=12%, 14% e 16%, respectivamente. O valor de β_c dessas ligas fica entre 20,7% e 25,0% Nb, que são menores que β_c da liga binária Ti-Nb, de 27,2%at Nb. Este também é o caso das ligas (50-Y/2)Ti-(50-Y/2)Zr-YNb (Y= 0, 4 8, 10 e 12) que possuem a razão Nb/Ti 17,4%, 22,2% e 27,3% para Y=8, 10 e 12, respectivamente. O valor de β_c fica entre 17,4% e 22,2%Nb. Em ambos os casos os valores de β_c são inferiores ao valor de β_c da liga binária Ti-Nb. Para confirmações do efeito de Zr na estabilidade da fase β foram estudadas as ligas $[77Ti-23Nb]_{(100-Z)}-(Z)Zr$ (Z=0, 3 6, 9 e 12) em que a razão Nb/Ti foi constante e igual à 23/77. A adição de zircônio levou à supressão de ω quando Z=6%, a partir de Z=12% também ocorreu a supressão da fase α'' . O β_c desta liga foi intermediário entre 9% e 12%Zr.

Em complemento, You e Song [112], elaboram a nova fronteira $\beta/(\beta + \omega + \alpha')$ usando as ligas do trabalho de Abdel-Hardy *et al* e incluindo 6 novas ligas que estão sobre a fronteira. Estas ligas, em %at, são Ti-24Nb, Ti-20Nb-12Zr, Ti-17Nb-21Zr, Ti-11Nb-38Zr, Ti-6Nb-53Zr e Ti-70Zr, numeradas de 1 a 6, respectivamente. A Figura 2.35 ilustra a nova fronteira β -metaestável, a posição das ligas abordadas por Abdel-Hady e as seis novas ligas.

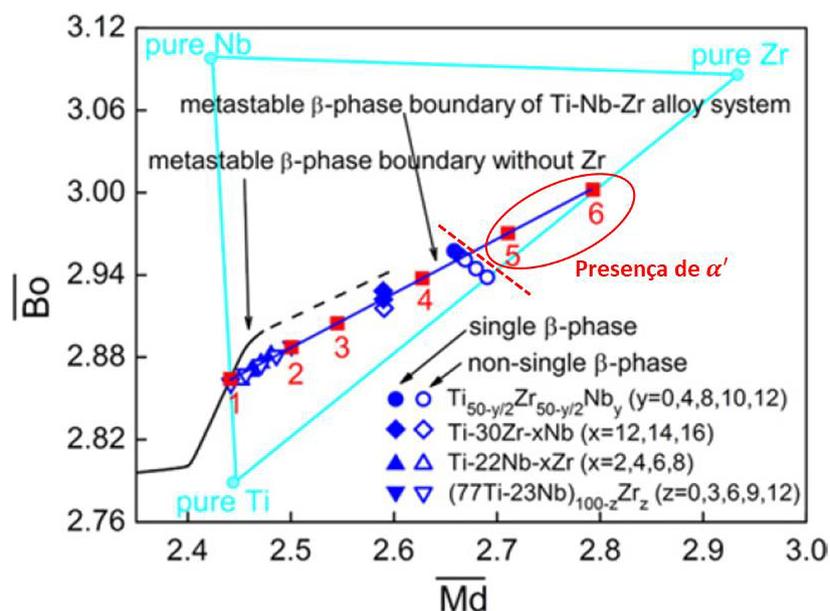


Figura 2.35 – As seis ligas Ti-Nb-Zr junto à nova fronteira proposta da fase β metaestável no diagrama $\overline{B_0}-\overline{M_d}$. A linha tracejada vermelha indica o limite no qual a fase α' estava presente.

Adaptado de [112].

Embora a fronteira β -metaestável englobe as ligas 5 e 6 (Ti-6Nb-53Zr e Ti-70Zr) estas apresentaram a fase α' e o novo limite termina, efetivamente, no ponto da liga Ti-45Zr-10Nb, indicado pela linha tracejada vermelha.

A terceira abordagem para prever o efeito β estabilizador de Zr foi elaborada por Mehjabeen *et al* [113]. O estudo utiliza o parâmetro $[Mo]_{Eq}$ e o diagrama $\overline{B_0}-\overline{M_d}$ com a nova fronteira proposta por You e Song. A partir de dados coletados para 9 ligas Ti-Nb-Zr que apresentam somente fase β , Mehjabeen elabora uma nova equação de $[Mo]_{Eq}$, em que zircônio não é mais considerado um elemento neutro. Nessa nova equação proposta, a influência

de Zr é correlacionada com o teor de Nb presente na liga, avaliado através de um parâmetro $\Delta(\text{Zr})$, definido como uma quantidade para estimar o efeito β estabilizador de Zr. A Figura 2.36 mostra o gráfico utilizado por Mehjabeen para determinar $\Delta(\text{Zr})$.

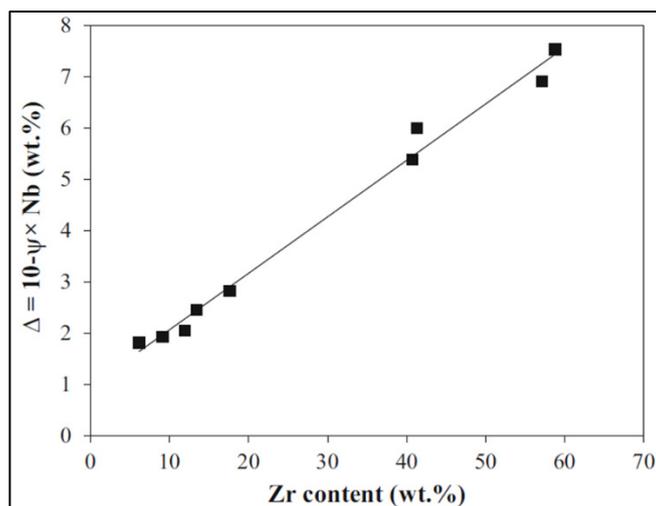


Figura 2.36 – Dependência da quantidade $\Delta(\text{Zr})=10-\psi \times \text{Nb}(\% \text{p/p})$ em relação ao teor de Zr em ligas Ti-Nb-Zr [113].

Na avaliação do parâmetro Δ , a constante 10 é utilizada por ser a equivalência de molibdênio necessária para reter β , ψ é a relação entre β_c de molibdênio e nióbio. O valor de β_c adotado para nióbio é o mesmo por Abdel-Hardy, 42%p/p Nb. A Equação (2.7) é a relação linear entre os parâmetros avaliados na Figura 2.36, em que $\Delta(\text{Zr}) = 0,11 * \text{Zr} + 0,97$.

$$[\text{Mo}]_{Eq}^{\text{Ti-Nb-Zr}} = 0,238 * \text{Nb} + 0,11 * \text{Zr} + 0,97 \quad (2.7)$$

A Equação (2.7) foi aplicada para diversas ligas Ti-Nb-Zr e, de acordo com as informações coletadas das fases presente, foi proposto que para $[\text{Mo}]_{Eq} \geq 10$ a liga contém a fase β como fase primária (junto a outras fases secundárias) e para $[\text{Mo}]_{Eq} \leq 10$ a fase secundária predominante é martensítica α'/α'' . Utilizando o diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$ e $[\text{Mo}]_{Eq}^{\text{Ti-Nb-Zr}}$, foram estabelecidas duas regiões no diagrama, conforme ilustrado na Figura 2.37.

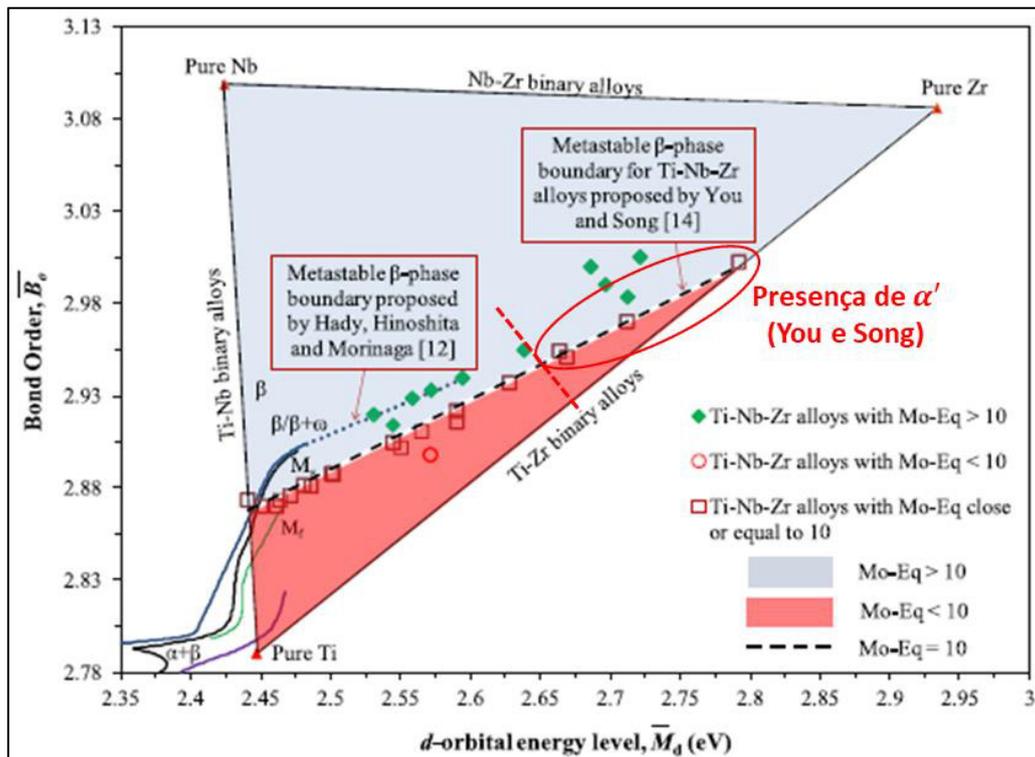


Figura 2.37 – Ligas Ti-Nb-Zr no diagrama $\overline{B_o} - \overline{M_d}$. Adaptado de [113].

Os resultados discutidos anteriormente foram determinados pelo parâmetro $[Mo]_{Eq}$ e diagrama $\overline{B_o} - \overline{M_d}$. Ambos são formas empíricas de se determinar a estabilização da fase β em diversas ligas de titânio. Entretanto, algumas constatações foram feitas por Abdel-Hady *et al* [111], na tentativa de explicar o porquê de Zr atuar como β estabilizador.

Além da observação sobre a razão Nb/Ti, cálculos teóricos foram abordados para prever o efeito de Zr em ligas Ti-Nb-Zr. Na abordagem teórica, as energias de coesão entre átomos para diferentes sistemas foram obtidas e apresentaram os valores de 4,76, 4,80, 4,80 e 4,97 eV/átomo em estruturas cúbicas de corpo centrado (β) de Ti puro, Ti-Nb, Ti-Zr e Ti-Nb-Zr, respectivamente. Como pode ser observado, o sistema ternário Ti-Nb-Zr apresenta o maior valor de energia, indicando que a ligação química entre os átomos na estrutura β é maior no sistema Ti-Nb-Zr que nos sistemas Ti-Nb e Ti-Zr.

2.5.2 Propriedades Físicas e Mecânicas

A primeira propriedade física a ser avaliada das ligas β -titânio para aplicações em implantes ortopédicos é o módulo de elasticidade (E). Devido ao fato dos ossos corticais humanos (tíbia e fêmur) apresentarem módulos de elasticidade entre 17 e 28 GPa, o sistema Ti-Nb-Zr apresenta um bom conjunto de propriedades na aplicação como próteses ortopédicas. As ligas de Ti-Nb-Zr apresentam uma variação de módulo de Young entre 14 e 88,8 GPa, como ilustrado na Figura 2.38 [103].

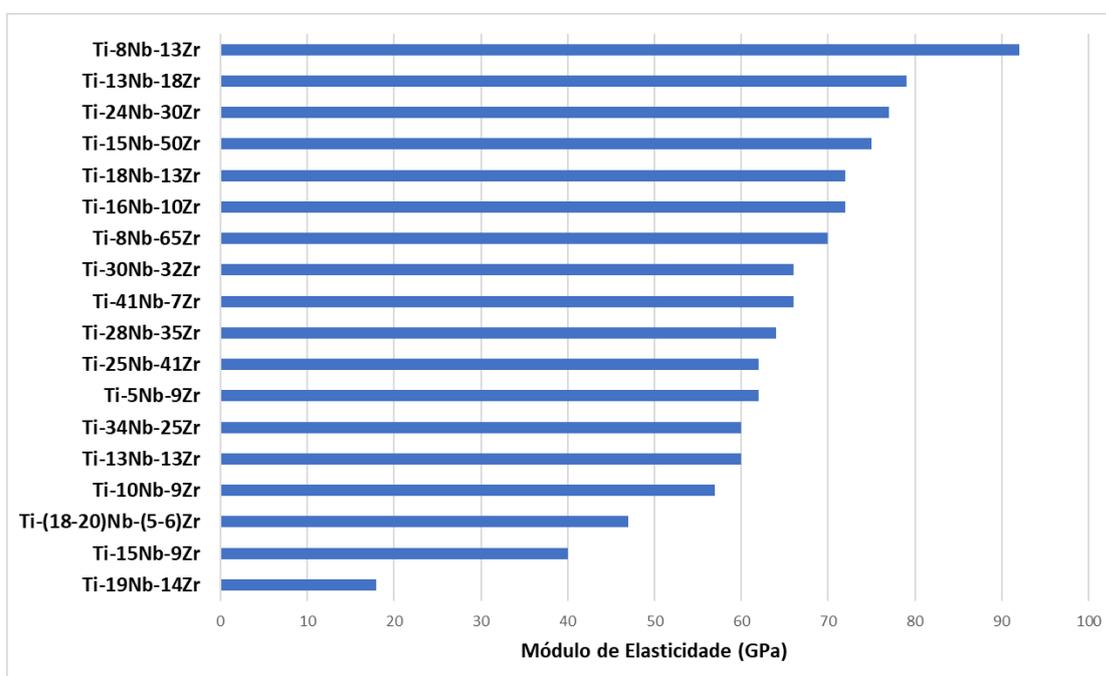


Figura 2.38 - Módulo de elasticidade de ligas de Ti-Nb-Zr. Adaptado de [103].

Dentro da literatura são abordadas algumas propostas para avaliar o módulo de elasticidade das ligas Ti-Nb-Zr em função da concentração dos elementos. Além disso, o módulo de elasticidade é uma propriedade física do material devido ao fato dele ser uma função das ligações químicas entre os átomos da estrutura.

You e Song [112] avaliaram o módulo de elasticidade através da relação com a força de ligação dos átomos e propuseram uma correlação entre os valores de \overline{Bo} e \overline{Md} . Partindo-se do princípio de que os metais de transição apresentam elétrons de valência na camada d , a ligação entre eles possui a

um maior grau de ligação covalente. Logo, estes elétrons estarão mais localizados na estrutura. Os núcleos dos átomos e os elétrons de valência de cada um deles irão ter uma interação atrativa e a força de ligação pode ser estimada a partir da Lei de Coulomb, indicada na Equação (2.8).

$$F \propto \frac{q_1 q_2}{r^2} \quad (2.8)$$

Em que q_1 e q_2 são as cargas e r é a distância entre elas. Nesta abordagem uma das cargas é referente à carga nuclear efetiva (Z_{eff}) sentida pelos elétrons d . Uma média dos valores de Z_{eff} é feita para cada um dos elétrons. A segunda carga é determinada com o valor de \overline{Bo} . Essa aproximação é sugerida devido ao fato de \overline{Bo} representar a sobreposição dos orbitais entre átomos, considerada uma medida da densidade de elétrons compartilhada. A distância é relacionada ao valor de \overline{Md} que, como discutido anteriormente, é correlacionado com o raio atômico. Como os elétrons de valência se encontram na camada mais externa do átomo, a distância entre eles e o núcleo é tida como o raio atômico. Ao realizar essa abordagem, a Lei de Coulomb é reescrita em função dos parâmetros Z_{eff} , \overline{Bo} e \overline{Md} , indicada na Equação (2.9).

$$F \propto \frac{\overline{Z_{eff}} \times \overline{Bo}}{(\overline{Md})^2} \quad (2.9)$$

Em que $\overline{Z_{eff}}$, \overline{Bo} e \overline{Md} são a média composicional dos parâmetros Z_{eff} , \overline{Bo} e \overline{Md} em uma liga de titânio, respectivamente. Usando as ligas Ti-24Nb, Ti-20Nb-12Zr, Ti-17Nb-21Zr, Ti-11Nb-38Zr, Ti-6Nb-53Zr e Ti-70Zr, os valores de $\overline{Z_{eff}}$ e da força de ligação foram calculados e comparados com os módulos de elasticidade de cada liga, como indicado na Tabela 2.23. Os valores de \overline{Bo} utilizados foram referentes as fases α e β , dependendo das fases presentes em cada liga.

Tabela 2.23 -Valores médios de Z_{eff} e força de ligação de seis ligas Ti-Nb-Zr. Adaptado de [112].

Liga (%at)	Liga (%p/p)	\overline{Z}_{eff}	Fases Presentes	Força de Ligação	E(GPa)
Ti-24Nb	Ti-38Nb	3,477	β	1,671	66,7
Ti-20Nb-12Zr	Ti-30Nb-18Zr	3,464	β	1,599	54,8
Ti-17Nb-21Zr	Ti-24Nb-30Zr	3,454	β	1,549	52,4
Ti-11Nb-38Zr	Ti-15Nb-50Zr	3,435	β	1,459	38,8
Ti-6Nb-53Zr	Ti-8Nb-66Zr	3,419	α'	1,541	48,0
Ti-70Zr	Ti-82Zr	3,400	α'	1,593	74,7

A partir dos dados da Tabela 2.23 é possível observar que a força de ligação decresce inicialmente e depois aumenta enquanto o valor de \overline{Z}_{eff} decresce continuamente. O módulo de elasticidade das ligas segue a mesma tendência que a força de ligação. Além disso, é constatado que a força de ligação não é somente função dos átomos e da distância entre eles, mas também da estrutura cristalina. A Figura 2.39 ilustra como o módulo de elasticidade variou em função da força de ligação.

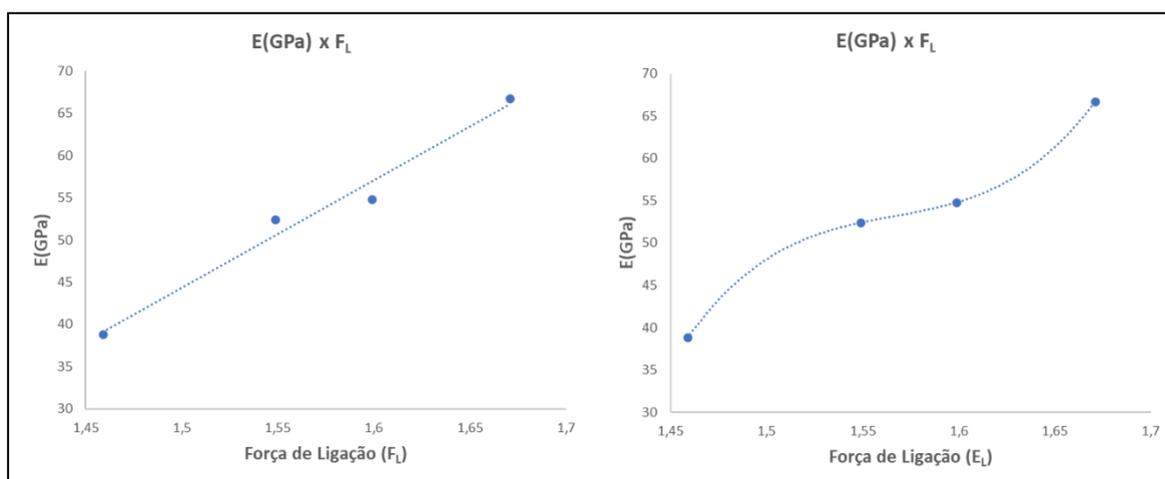


Figura 2.39 – Módulo de elasticidade (E) em função da força de ligação (F_L). Duas linhas de tendência foram indicadas para indicar como os parâmetros se correlacionam.

Além da avaliação do módulo de elasticidade em função da força de ligação, outras abordagens mais complexas foram encontradas para prever o módulo de elasticidade de ligas β -titânio no sistema Ti-Nb-Zr. Todas elas utilizando cálculos computacionais.

Salvador *et al* utilizou [114] Machine Learning para prever os módulos de elasticidade dentro do sistema Ti-Nb-Zr. Somente os resultados obtidos por dois métodos utilizados por ele serão discutidos, o de Regressores Random Forest (RF) e Neural Network (NN). Uma observação importante é que a estrutura do sistema não foi considerada nos cálculos. Os resultados previstos por Salvador *et al* estão indicados na Tabela 2.24.

Tabela 2.24 – Ligas do sistema Ti-Nb-Zr e os módulos de elasticidade previstos [114].

Liga (%at)	Liga (%p/p)	E(GPa) RF	E(GPa) NN
Ti-22Zr	Ti-35Zr	67,0	78,3
Ti-3,7Nb-22Zr	Ti-6Nb-34Zr	71,0	78,7
Ti-7,4Nb-22Zr	Ti-11Nb-33Zr	72,8	78,9
Ti-11,1Nb-22Zr	Ti-17Nb-32Zr	74,7	79,5
Ti-14,8Nb-22Zr	Ti-21Nb-31Zr	77,3	80,6
Ti-18,5Nb-22Zr	Ti-26Nb-31Zr	79,6	81,4
Ti-22,2Nb-22Zr	Ti-31Nb-30Zr	82,2	81,9

O resultado apresentado para Ti-22Zr é improvável, dado que esta liga apresenta somente a fase α ou, caso seja resfriada após solubilização em β a fase α' . Utilizando os parâmetros \overline{Bo} e \overline{Md} , somente as ligas Ti-18Nb-22Zr e Ti-22Nb-22Zr estão acima da fronteira β -metaestável no diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$, indicando que somente estas apresentam a fase β .

Para as ligas com teor de Nb entre 14,8% e 3,7% o valor E decresce conforme a liga se afasta da fronteira β -metaestável do diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$. Esses resultados apresentam uma tendência contrária a que foi observada por Abdel-Hady *et al* [111] para ligas do sistema Ti-Nb-Ta-Zr. Neste último caso o

valor de E aumenta conforme as ligas se afastam da fronteira. A Figura 2.40 indica a posição das ligas.

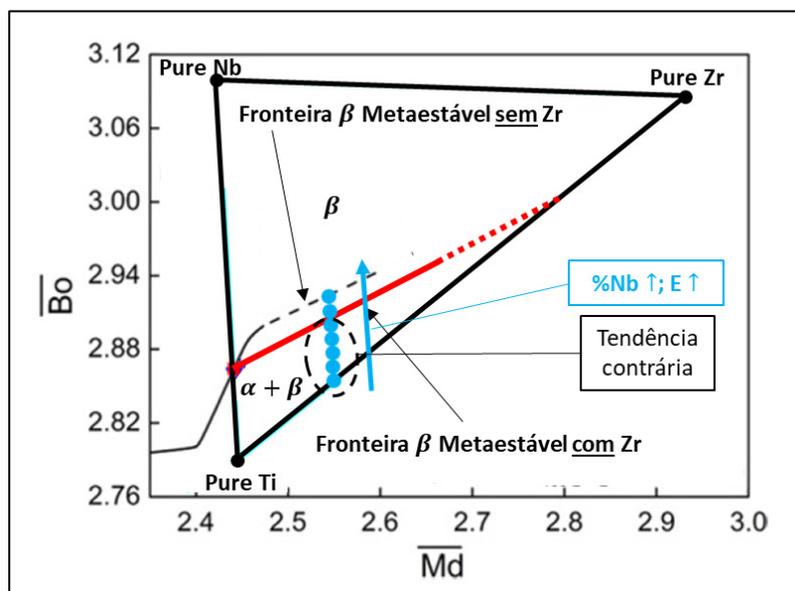


Figura 2.40 – Diagrama $\overline{B_0}$ - $\overline{M_d}$ indicando a posição das ligas Ti-xNb-22Zr com teor de Nb crescente. As ligas com a tendência contrária estão indicadas.

Salvador *et al* também elaborou um mapa ternário para os módulos de elasticidade no sistema Ti-Nb-Zr, utilizando ambos os métodos, RF e NN, ambos ilustrados na Figura 2.41. Como mencionado anteriormente, os valores de E foram calculados sem levar em consideração a estrutura. Entretanto, eles permitem uma avaliação qualitativa das regiões que apresentam os maiores e menores valores de E.

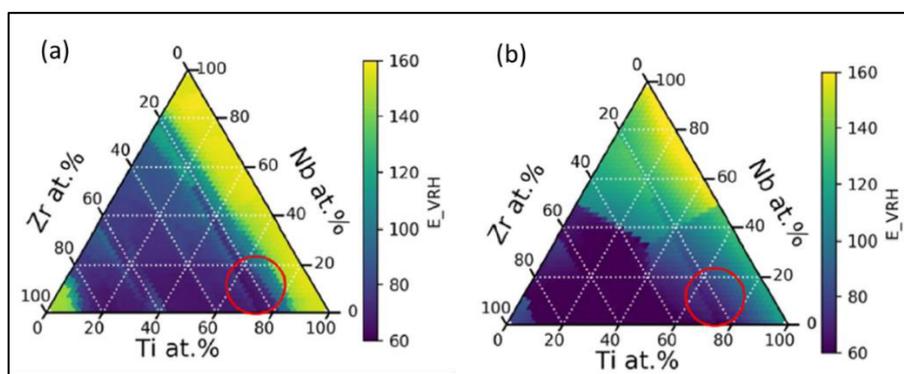


Figura 2.41 – Módulo de elasticidade previsto por (a) RF e (b) NN. A região circutada é referente às ligas Ti-xNb-22Zr ($x = 0,4,7,11,15,18,22$) [114].

Em contrapartida, Karre *et al* [115] investigaram o módulo de elasticidade de ligas Ti-Nb-Zr por cálculos de primeiros princípios, porém, as transformações martensíticas não são consideradas. O estudo abordou ligas com variação do teor de Zr e um teor fixo de Nb (25%at) utilizando como base a energia de formação das ligas com o máximo de configurações estruturais possíveis no sistema.

A Figura 2.42 ilustra os valores de E para as ligas conforme o teor de Zr aumenta. É possível observar que a liga com 6,25% Zr apresenta o menor módulo de elasticidade médio (linha vermelha) e as ligas com concentrações maiores de Zr apresentam valores de E crescente para as configurações estáveis (linha azul). Esses resultados apresentam boa correlação com o que foi observado por Abdel-Hady *et al* [111], para as ligas Ti-Nb-Ta-Zr. A liga com menor E (6,25% Zr) está mais próxima da fronteira β -metaestável e, conforme o teor de Zr aumenta, as ligas se afastam desse limite e o módulo de elasticidade aumenta.

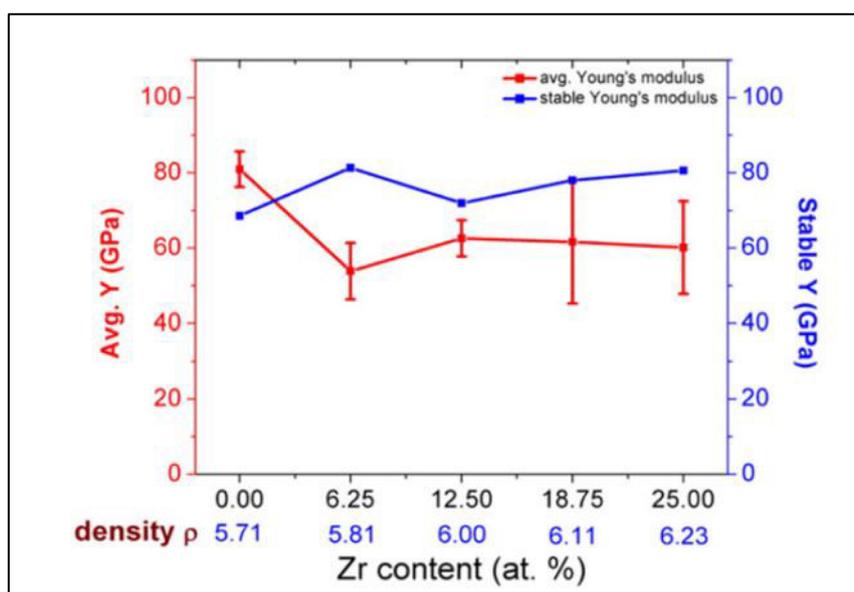


Figura 2.42 – Módulo de elasticidade das ligas β -Ti-25Nb-xZr (%at) em função do teor de Zr. A linha azul indica os valores de E para as menores energias de formação configuracionais e a vermelha indica a média dos valores de E para todas as configurações possíveis [115].

A Figura 2.43 mostra as posições das ligas dos trabalhos de Salvador *et al* e Karre *et al* conforme o teor de um determinado elemento aumenta. Para as

ligas estudadas por Karre *et al* (em laranja) fica evidente o seu afastamento da fronteira β metaestável (linha vermelha).

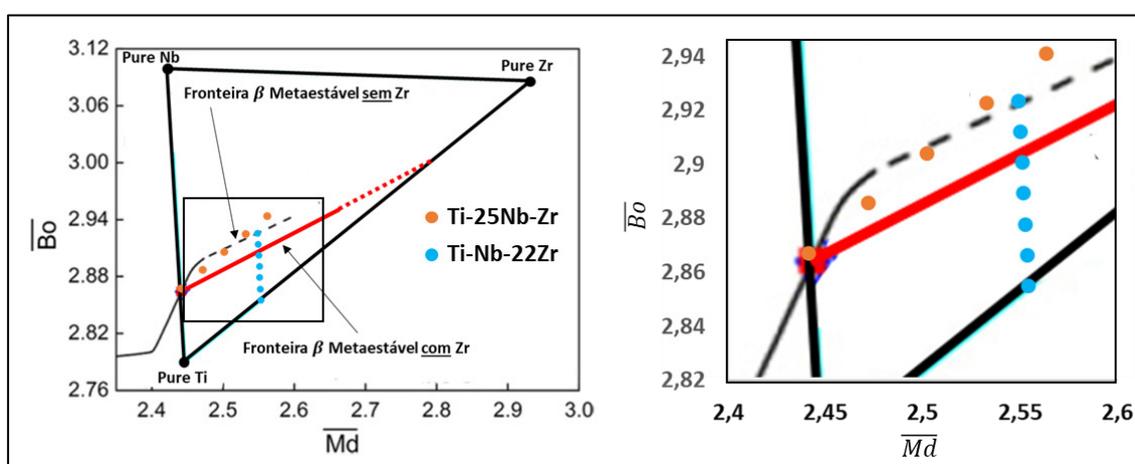


Figura 2.43 – Posição das ligas no diagrama $\overline{B_o}-\overline{M_d}$. Utilizando os dados de [114, 115]

Em suma, o módulo de elasticidade das ligas Ti-Nb-Zr exibe uma tendência a aumentar conforme se afasta da fronteira $\beta/(\beta + \omega)$, de forma similar ao que foi observado para ligas Ti-Nb-Ta-Zr. E, além disso, as ligas apresentam valores de E decrescentes conforme elas se deslocam sobre a fronteira $\beta/(\beta + \omega)$ para maiores valores de $\overline{B_o}$ e $\overline{M_d}$.

Porém, como discutido anteriormente, durante o processamento do material a metaestabilidade da fase β pode vir acompanhada das fases metaestáveis α' , α'' e ω . Estudos realizados por diversos autores demonstram que o aumento na fração destas fases no material final provoca um aumento no módulo de elasticidade, principalmente no caso da fase ω que apresenta módulo superior as fases β e martensita α'/α'' [103].

Além do módulo de elasticidade (E), outras duas propriedades físicas observada no sistema Ti-Nb-Zr, o efeito de memória de forma e a superelasticidade. Ambas as propriedades estão relacionadas com a transformação martensítica $\beta \rightarrow \alpha''$, determinada como reversível para sistemas baseados em Ti-Nb [116].

O efeito de memória de forma se refere a habilidade de um material recuperar sua forma inicial após a deformação da fase martensítica em baixas temperaturas. Essa recuperação ocorre através do aquecimento da fase

martensítica deformada até altas temperaturas em que a fase parente (β) é estável. Após o aquecimento, o material retorna ao seu volume e forma iniciais, equivalentes a martensita pré-deformada [117, 118].

A superelasticidade é referente à transformação martensítica induzida por tensão em temperatura constante. Mantendo o sistema na mesma temperatura e removendo a tensão a martensita retorna à fase parente (β) durante o descarregamento [117, 118].

Ambas as propriedades acima são limitadas por tensão, temperatura e deformação. Ou seja, existem limites em que essas propriedades estarão presentes e estes variam entre ligas metálicas.

Na literatura foram encontrados dois trabalhos que avaliam as propriedades de memória de forma e superelasticidade nas ligas Ti-Nb-Zr, por Kim et al [119] e Kim et al [120]. As ligas selecionadas foram Ti-22Nb-(2-8)Zr, Ti-(24-28)Nb, Ti-(15-19)Nb-12Zr, Ti-(12-16)Nb-18Zr e Ti-(9-13)Nb-24Zr, todas em %at. A Figura 2.44 ilustra um diagrama composicional do sistema Ti-Nb-Zr e a presença das propriedades em dependência da composição.

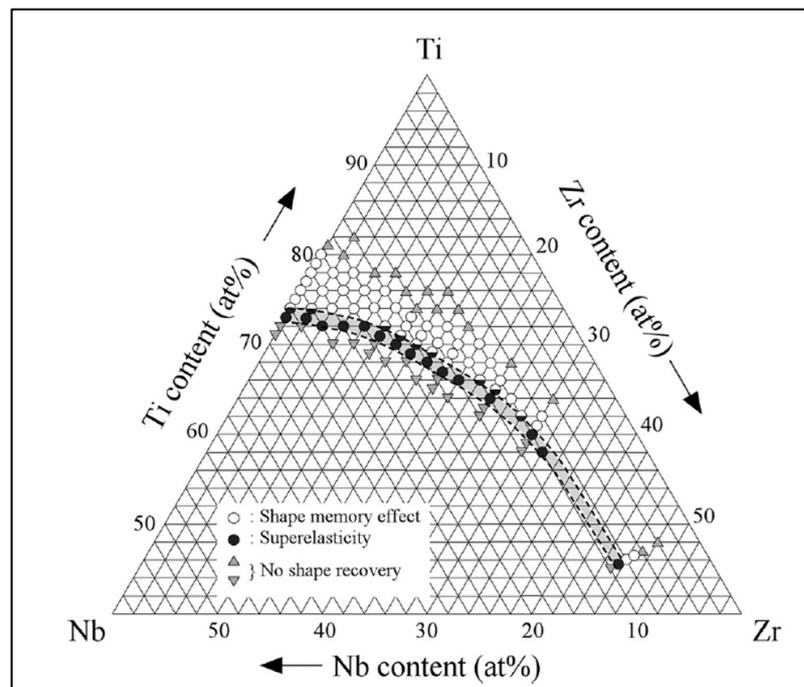


Figura 2.44 – Dependência de composição no efeito de memória de forma e superelasticidade nas ligas Ti-Nb-Zr. [120]

Embora não sejam apresentados os resultados para todas as ligas estudadas são reportados os difratogramas de quatro ligas. A partir destes difratogramas é possível observar que as duas ligas, Ti-14Nb-18Zr e Ti-15Nb-18Zr, apresentam superelasticidade e fase β predominante, enquanto as ligas Ti-12Nb-24Zr e Ti-9Nb-24Zr, apresentam memória de forma e fase α'' predominante. A partir dessa relação de propriedade e fase, as ligas que apresentam superelasticidade foram indicadas no diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$, ilustrado na Figura 2.45.

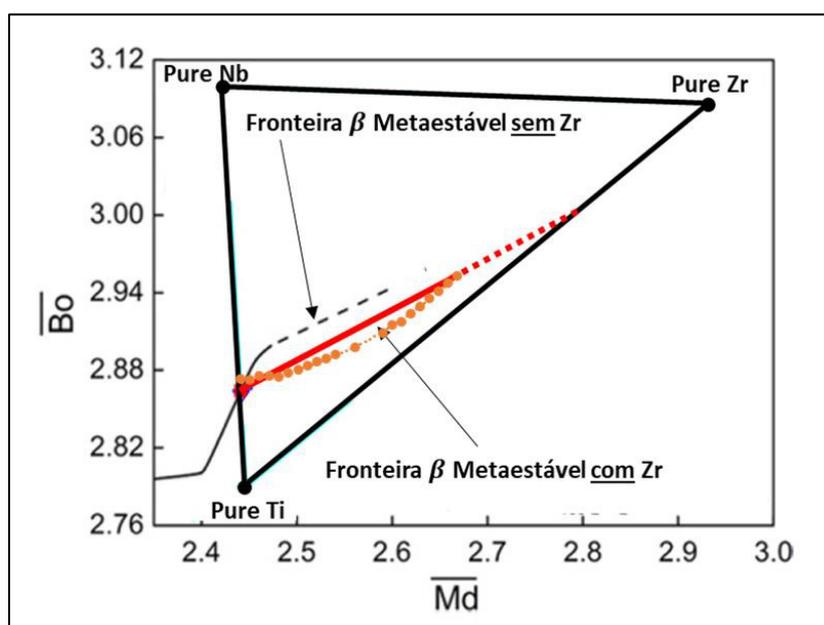


Figura 2.45 – Diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$ com a posição das ligas que apresentam superelasticidade. A linha vermelha sólida é a fronteira proposta por You e Song [112].

A fronteira β metaestável de You e Song [112] foi proposta com base nos dados obtidos por Abdel-Hady para ligas TNTZ, como já mencionado. Entretanto, pela observação de que ligas Ti-Nb-Zr que apresentam superelasticidade também apresentam a fase β predominante, existe a possibilidade de que a fronteira β -metaestável do sistema Ti-Nb-Zr seja diferente do sistema TNTZ. As ligas que apresentam superelasticidade indicam que a fronteira não seja exatamente uma reta, mas sim uma curva, logo abaixo da reta, como indicada na Figura 2.45 pelos pontos laranjas e uma linha pontilhada laranja.

A propriedade mecânica a ser abordada para ligas Ti-Nb-Zr é a resistência ao desgaste. Outras propriedades mecânicas dessas ligas são extensamente discutidas na literatura, porém, como o escopo do trabalho é referente as ligas Ti-Nb-Zr na forma de recobrimentos somente a resistência ao desgaste será abordada.

Okhubo *et al* [121] investigou a resistência ao desgaste de ligas de β titânio em comparação com CP-Ti e ligas $(\alpha + \beta)$ -Ti. A metodologia consistiu em aplicações de cargas cíclicas e deslizamento após o contato entre os mesmos materiais. De forma geral as ligas β -Ti apresentaram os maiores volumes de desgaste em comparação com CP-Ti e $(\alpha + \beta)$ -Ti. Dentre as ligas β avaliadas, Ti-13Nb-13Zr apresentou o menor volume de desgaste. Além disso, o mecanismo de desgaste predominante observado para todos os materiais foi de desgaste por abrasão. Para ligas β -Ti foi constatado o desgaste é afetado pela resistência à deformação plástica e que a liga Ti-13Nb-13Zr apresentou menores indícios de deformação plásticas em comparação com as outras ligas β . Em suma, o trabalho indica que ligas com a formação de $\alpha + \beta$ apresentaram os menores volumes de desgaste e que a microestrutura pode influenciar na resistência ao desgaste.

Choubey *et al* [122] investigou o comportamento de fretting para diversas ligas de titânio, incluindo Ti-13Nb-13Zr, em comparação com um material padrão (Co-Cr). A metodologia consistiu em deslocamentos tangenciais de baixa amplitude entre o material e uma esfera de aço. A avaliação foi realizada dentro em uma solução de Hank para simular o efeito de desgaste em um meio que simule o fluido corporal. Todas as ligas de titânio apresentaram alta taxa de desgaste cujos mecanismos foram abrasão, formação de camada de transferência e trincas provenientes de deformação plástica. Duas conclusões do trabalho foram que fretting em simulação de fluido corporal (SBF) é menor que em condições de deslizamento sem lubrificação e que a formação de TiO_2 , produto de corrosão das ligas de titânio, é a maior causa de desgaste severo.

Alagié *et al* [123] comparou a resistência ao desgaste da liga Ti-13Nb-13Zr em relação a ligas Ti-6Al-4V submetidas a diferentes tratamentos

térmicos. A metodologia empregada foi o deslizamento do material sobre um disco de aço e diferentes velocidades de rotação e cargas foram aplicadas. Os ensaios foram realizados em solução de Ringer à temperatura ambiente. A liga que apresentou o maior volume de desgaste em todos os ensaios foi a Ti-13Nb-13Zr. Os mecanismos de desgaste observados foram abrasão, transferência de camada de formação e trincamento. É concluído que ambas, velocidade de deslizamento e carga aplicada, são fatores predominantes para a resistência ao desgaste. Para velocidades menores a formação da camada de transferência por delaminação é o mecanismo predominante enquanto em velocidades maiores o mecanismo predominante é o de abrasão.

Suresh *et al* [124] avaliou a resistência a fretting em relação ao tamanho de grão de ligas $\alpha + \beta$ Ti-13Nb-13Zr. A metodologia empregada na avaliação da resistência ao desgaste foi o deslizamento do material contra uma esfera de aço. O ensaio foi realizado em solução de Hank para simular o fluido corporal. Não foram observadas diferenças significativas da resistência ao desgaste para as ligas com diferentes tamanhos de grão. Uma observação dos autores é de que para um tamanho de grão intermediário o volume de desgaste é menor, mas que nenhuma correlação com dureza pode ser constatada. Além disso, é destacado que o mecanismo predominante de desgaste das ligas Ti-13Nb-13Zr é por abrasão.

Hussein *et al* [41] fazem uma síntese da resistência ao desgaste para diversas ligas de titânio, incluindo as ligas β -Ti-Nb-Zr e β -TNTZ. É constatado mecanismo de desgaste predominante é a abrasão. Além disso, a adição de nióbio em ligas de titânio otimiza a resistência ao desgaste e este efeito é associado a um aumento na dureza. Tratamentos térmicos subsequentes aparentam aumentar, além da adição de Nb, a resistência ao desgaste devido à formação de partículas de Nb₂O₅. Entretanto, tratamentos de superfície e recobrimentos são necessários para o aumento da resistência ao desgaste das ligas de titânio.

Davidson *et al* [125] fizeram uma avaliação da resistência ao desgaste de ligas Ti-13Nb-13Zr e Zr-2,5Nb, ambas oxidadas, em solução salina. Para ligas Ti-13Nb-13Zr a profundidade de desgaste é inferior a de outros materiais

utilizados como implantes ortopédicos (316L, ligas Co-Cr e Ti-6Al-4V) quando testados por abrasão contra cimento de osso contendo ZrO_2 . Esse resultado é relacionado à camada passivada do material ser mais espessa.

Mohan e Anandan [126] estudaram o comportamento de desgaste da liga Ti-13Nb-13Zr oxidada em comparação com a liga Ti-13Nb-13Zr, ambas imersas em solução de Hank. O volume de desgaste da liga oxidada é menor em diferentes cargas aplicadas no ensaio de desgaste. Além disso, a análise da superfície após o ensaio de desgaste mostrou que a profundidade de desgaste para a liga oxidada é menor.

Em suma, as ligas Ti-Nb-Zr recém processadas não apresentam boa resistência ao desgaste. A perda de material é superior a de outros biomateriais aplicados em próteses ortopédicas, como relatado. Logo, o seu uso não é propício para certas partes do implante que estão sujeitos ao desgaste, como cabeça femoral e cúpula acetabular. Tratamentos de superfície podem otimizar sua resistência ao desgaste, mas ainda são tópicos de estudo como indicado pela literatura.

2.5.3 Resistência à Corrosão

A primeira característica a ser discutida no que se refere à corrosão é o meio ao qual as ligas Ti-Nb-Zr são expostas. Devido ao escopo do trabalho ser sobre ligas de titânio para aplicações biomédicas, os meios a serem avaliados são de fluidos corporais que consistem em uma solução areada (O_2) contendo aproximadamente 1%p/p de NaCl junto a frações menores de outros sais e compostos orgânicos em uma temperatura média de 37°C. Como comparativo, a corrosividade no corpo humano é similar a da água do mar aerada e quente, de forma que os tipos de corrosão previstos são por fresta, pitting e galvânica [127].

As taxas de corrosão para materiais implantados são controladas por fatores biológicos e, com isso, ocorre a liberação de produtos de corrosão no corpo que podem afetar as funções deste. Essas alterações podem ocorrer de forma localizada ou sistêmica, influenciando desde tecidos adjacentes ao implante até efeitos remotos devido ao transporte de produtos de corrosão ao longo do corpo. Em suma, é desejável que tais produtos apresentem duas características: boa aderência ao material metálico e/ou não provocarem reações adversas no organismo [127].

Em adição ao meio corrosivo, outro fator relevante para a corrosão no corpo humano é a corrosão biológica, pois, a presença de organismos biológicos afeta as propriedades do meio corrosivo, tornando-o mais agressivo. Os principais organismos que podem alterar as propriedades do meio corrosivo, o corpo humano, podem ser divididos em dois: microrganismos, como as bactérias, e macroorganismos, como os fungos [127].

As características de resistência à corrosão das ligas Ti-Nb-Zr podem ser categorizadas, inicialmente, em relação aos seus elementos constituintes. Primeiramente, o titânio é um metal reativo e formador de uma camada protetora de óxido de titânio (TiO_2), responsável pela sua resistência à corrosão. Três características desse elemento o tornam candidato a aplicações em meios corrosivos: resistência a soluções contendo sais de cloreto (ex.: fluido corporal), resistência aos hipocloritos e cloro úmido, e resistência à ácido

nítrico. Além disso, ele apresenta baixa corrosão galvânica por passar rapidamente, um dos tipos de corrosão observados em fluido corporal. Entretanto apresenta baixa resistência em ácido sulfúrico e ácido clorídrico, quando puros. É observado que a adição de elementos de liga β estabilizadores ao titânio aumenta a resistência ao ácido clorídrico e à corrosão por frestas [127].

A camada passiva de TiO_2 deixa o titânio resistente à corrosão aquosa, em meios como soluções salinas e ácidos devido à sua alta estabilidade nesses ambientes. Entretanto, a camada de TiO_2 pode ser desestabilizada de diversas formas que levam a oxidação contínua ou a dissolução anódica ativa do metal abaixo da camada passiva. Em soluções concentradas de ácidos redutores, o TiO_2 sofre redução para uma forma mais solúvel de óxido de titânio e o material perde sua característica passiva e começa a se tornar ativo em relação à corrosão [127, 128].

Yu *et al* [128] estudaram o efeito da adição de Nb e Zr em ligas de titânio e seus comportamentos de corrosão em meio ácido redutor. A partir dos resultados obtidos foi constatado que as ligas Ti-45Nb e Ti-50Zr, em %p/p, apresentam menores taxas de dissolução da camada passiva em relação ao Ti puro, correlacionando que Nb e Zr inibem a ativação da superfície das ligas. Além disso, os dados obtidos sugeriram a presença de íons Ti^{4+} durante a ativação no lugar de produtos de redução completa e que a inibição da ativação de superfície não está relacionada com uma cinética catódica otimizada, observada em ligas com metais nobres.

Em estudos posteriores, Yu *et al* [129] avaliaram o mecanismo no qual Nb e Zr inibem a dissolução anódica de Ti após a reativação da superfície, ou seja, após a perda da camada passiva em meio ácido redutor. Foi observado que as ligas Ti-45Nb e Ti-50Zr apresentam taxas de dissolução anódica ativa menores que no Ti puro e que elas não são atribuídas à cinética catódica otimizada. Os autores avaliaram a hipótese de que a dissolução anódica ativa está relacionada com a composição do material, em que maiores forças de ligação devido a adição de Nb e Zr reduzem a taxa de dissolução anódica. A força de ligação nessas ligas é avaliada em função da ordem de ligação (*Bo*)

entre os átomos devido ao maior caráter covalente nas ligações d-d dos metais de transição.

Uma observação importante dos resultados anteriormente discutidos é que a adição de Nb e Zr foi feita de forma separada e nenhuma análise da adição mútua foi abordada. Além disso, a avaliação da resistência a corrosão foi realizada em soluções de HCl, não representando um meio comparativo com os fluidos humanos. Contudo, meios ácidos redutores são comparáveis à presença de bactérias em fluidos corporais, pois elas causam a redução localizada de pH localizada devido à liberação de subprodutos do seu mecanismo respiratório.

Diversas avaliações da resistência à corrosão de ligas Ti-Nb-Zr em fluidos corporais são encontradas na literatura. Entretanto, a metodologia empregada varia de autor para autor no que diz respeito a solução utilizada como eletrólito nos ensaios de corrosão. As soluções encontradas na literatura para simular o fluido corporal são geralmente soluções de Hank e Ringer. Além disso, pequenas alterações na solução são realizadas entre os trabalhos de forma a regular o pH da solução ou tentando simular um fluido corporal mais localizado, como a saliva. Soluções mais complexas, contendo biomoléculas, também são utilizadas, como o meio essencial mínimo (MEM).

Assis e Costa [130] estudaram o comportamento de corrosão das ligas β -Ti-13Nb-13Zr (%p/p) em comparação com as ligas Ti-6Al-V e Ti-6Al-7Nb em solução de Hank aerada a 25°C e pH=6,8. Todas as ligas apresentaram comportamento eletroquímico típico de materiais passivos, porém, foi observada a formação de uma compacta camada interna de óxido e outra externa porosa. A camada compacta apresentou uma resistividade maior que a camada porosa, indicando que resistência à corrosão das ligas de titânio está associada à camada compacta formada mais internamente. Em um quadro comparativo, as ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-6Al-7Nb apresentaram uma camada compacta mais espessa sugerindo que a resistência à corrosão destas seja um pouco melhor que a da Ti-6Al-4V.

Em estudos posteriores Assis *et al* [131] avaliaram a resistência à corrosão da liga β -Ti-13Nb-13Zr em três meios diferentes: solução salina (0,9%

NaCl), solução de Hank e MEM a 37°C. Os resultados da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) nos três meios foram avaliados e levaram a possibilidade da formação de uma dupla camada de óxido, como as discutidas anteriormente, em que a camada interna é mais compacta e a externa apresenta porosidade.

No caso da amostra imersa em MEM, duas avaliações foram feitas a partir dos resultados de EIS. A primeira foi que a camada compacta interna apresenta propriedades de proteção inferiores quando comparadas com as camadas formadas a partir da imersão em solução salina e solução de Hank. A segunda avaliação foi que a camada externa porosa apresenta maior espessura, o que favorece processos de corrosão na base dos poros.

Os parâmetros eletroquímicos obtidos para os três meios indicam que a resistência à corrosão está relacionada com a camada interna de óxido formado e que as resistências dessa camada em NaCl e solução de Hank são o dobro da obtida para MEM. Além disso, a resistência associada à camada externa de óxido é maior em MEM e na solução de Hank comparado com a imersão em NaCl. Análises químicas da superfície indicaram a incorporação de componentes eletrolíticos, o que levou a deposição de fosfatos.

Apesar das variações nas camadas de oxidação e de suas propriedades semicondutores em diferentes meios foi concluído que a liga mantém sua característica de material passivo independente da solução utilizada. Além disso, a presença de poros e incorporação de fosfatos observadas durante a imersão em MEM estão relacionadas com a habilidade de osseointegração do material.

Robin *et al* [132] avaliaram a resistência a corrosão das ligas Ti-xNb-13Zr (x = 5, 13, 20; %p/p) em comparação com titânio puro e Ti-6Al-4V imersos em solução de Ringer aerada a 37°C e pH=7,5. Todas as ligas apresentaram comportamento passivo após imersos na solução. As camadas passivas são duplas, sendo uma camada externa porosa e outra camada interna compacta, sendo a última responsável pela resistência à corrosão dos materiais. As ligas Ti-xNb-13Zr apresentaram maior resistência à corrosão comparadas com a liga Ti-6Al-4V e titânio puro. Entre as ligas Ti-Nb-Zr a resistência da camada interna

compacta, efetiva na resistência à corrosão, aumenta conforme o teor de Nb diminui.

Ribeiro *et al* [133] avaliaram a resistência a corrosão das ligas Ti-35Nb-5Zr e Ti-35Nb-10Zr em comparação a liga Ti-6Al-4V imersos em saliva artificial a 37°C e pH=5,25. Todas as ligas apresentaram um comportamento passivo, indicado pelas curvas de polarização. A partir dos resultados de EIS foi possível observar que as ligas Ti-Nb-Zr apresentam uma resistência à corrosão ligeiramente superior a liga Ti-6Al-4V. Para todas as ligas foram observadas a formação da dupla camada de óxido e que a resistência combinada das camadas porosa e compacta é similar entre as ligas. Análises de composição química indicam que a composição da camada passiva das ligas Ti-Nb-Zr apresenta um enriquecimento de Nb na superfície. O enriquecimento de Nb na superfície ocorre em detrimento do titânio e gera uma camada passiva contendo Nb₂O₅. Entretanto, análises posteriores à imersão indicam que para a liga Ti-35Nb-10Zr existe uma perda de óxido de nióbio e um enriquecimento de TiO₂ na camada passiva enquanto as proporções TiO₂:Nb₂O₅ da liga Ti-35Nb-5Zr são similares antes e após a imersão.

Uma observação importante mencionada por Robin *et al* [132] é que a resistência à corrosão para ligas de titânio é difícil de ser comparada na literatura. Isso acontece devido aos três fatores que influenciam as análises de corrosão: microestrutura, tratamentos térmicos e tempo de imersão. Entretanto, algumas observações qualitativas podem ser feitas a partir dos dados obtidos pela literatura, sendo estas:

(i) Todas as ligas de titânio apresentam natureza passiva em meios que simulam fluidos corporais.

(ii) A camada passiva das ligas titânio é dupla, sendo uma camada interna compacta e uma camada externa porosa.

(iii) Para valores de pH em torno de 7 a resistência à corrosão é influenciada pela resistência da camada compacta interna de óxido.

(iv) Para menores valores de pH, como 5,25 na saliva artificial, não há uma contribuição maior da camada compacta e a resistência total da camada passiva é similar para todas as ligas.

(v) O tempo de imersão influencia na espessura da camada passiva, que por sua vez influencia na resistência à corrosão das ligas.

(vi) Ligas Ti-Nb-Zr apresentam uma resistência à corrosão melhor que a liga Ti-6Al-4V.

(vii) A presença de uma camada externa porosa é benéfica em aplicações ortopédicas, dado que a presença de poros auxilia na osseointegração.

(viii) Para meios ácidos redutores é observada a dissolução de TiO_2 da camada passiva e que a dissolução anódica de Ti metálico é dependente da estrutura cristalina do metal. Essa observação é feita em relação à ordem de ligação dos metais, a qual possui maiores valores na fase β que nas fases α/α' .

Além de avaliações da resistência à corrosão em função da composição e fases presentes, também é encontrado na literatura estudos de resistência à corrosão em função do tamanho de grão e tratamento de superfície. Suresh *et al* [124] avaliaram a resistência à corrosão da liga $(\alpha + \beta)$ -Ti-13Nb-13Zr em solução de Hank para diferentes granulometrias e constataram que menores tamanhos de grão otimizam a resistência das ligas. Mohan e Anandan [126] compararam a resistência à corrosão, em solução de Hank, entre a liga Ti-13Nb-13Zr com e sem oxigênio implantado na liga. Foi observado que a implantação de oxigênio resulta em uma camada passiva mais espessa e majoritariamente compacta cuja resistência é três vezes maior que a resistência associada à camada compacta da liga Ti-13Nb-13Zr sem implantação de oxigênio.

2.5.5 Aplicação como recobrimentos

A aplicação de ligas do sistema Ti-Nb-Zr como recobrimentos em próteses ortopédicas vem sendo investigada como forma de reduzir o custo de fabricação do material final e aprimorar a funcionalidade do implante. Estudos realizados por e Tallarico *et al* [134], Yang *et al* [135], Frutos *et al* [136], Yan *et al* [137], Gonzalez *et al* [138] demonstraram que a deposição por magnetron *sputtering* de filmes finos de Ti-Nb-Zr pode acarretar diferenças microestruturais, morfológicas e cristalográficas aos se aplicar parâmetro diferentes durante a deposição.

Frutos *et al* [136] realizaram a deposição em substrato de silício e voltagem aplicada ao substrato. O estudo mostrou que os diferentes filmes depositados apresentaram microestrutura densificada e uma transição de estrutura colunar para grãos equiaxiais refinados ao se aumentar a voltagem no substrato. A composição química dos filmes obtidos foi homogênea ao longo da espessura, mostrando que todas as fases possuem o mesmo conteúdo de Ti, Zr e Nb e sem relação com a voltagem aplicada ao substrato. Entretanto, foram observadas alterações cristalográficas dos filmes de acordo com a voltagem, sendo a mais relevante a texturização acentuada da fase β para voltagens de -63V, como ilustrado na Figura 2.46.

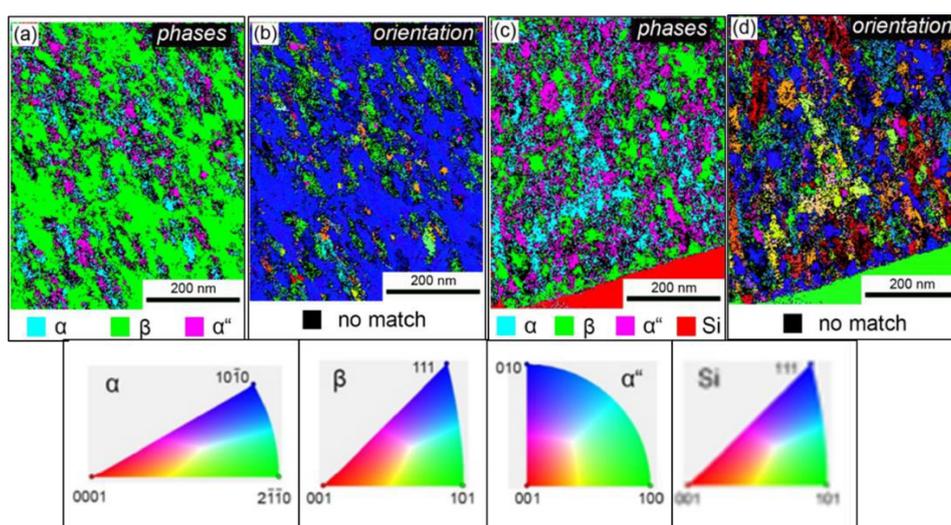


Figura 2.46 - Mapas de orientação e imagem de fases por nanodifração em MET dos recobrimentos de Ti-Nb-Zr por *sputtering*; (a) e (b) voltagem de -63V; (c) e (d) voltagem de -148V [136].

O estudo realizado por Frutos *et al* [136] demonstra que a aplicação de voltagens ao substrato utilizado não apresenta alteração composicional do filme, entretanto é possível controlar características microestruturais como textura cristalográfica, razão entre as fases e morfologia dos grãos. As propriedades físicas dos filmes depositados nesse trabalho mostraram que diferentes razões entre fases α'' e β afetam o módulo de elasticidade do material e filmes que apresentam a fase β como majoritária possuem os menores módulos de elasticidade, como ilustrado na Figura 2.47.

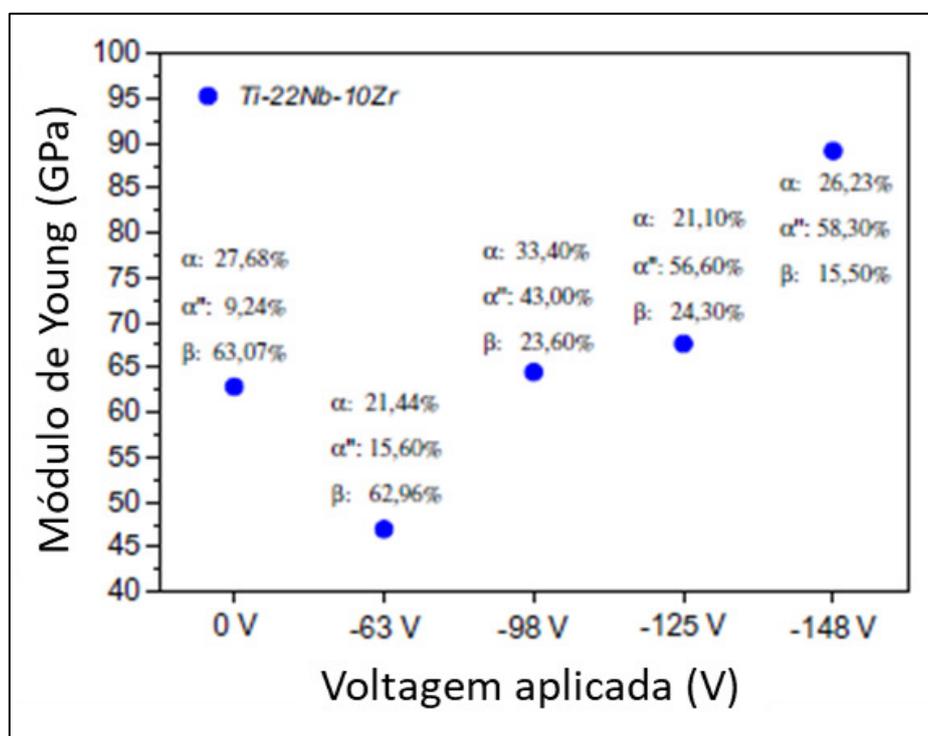


Figura 2.47 - Módulo de elasticidade dos filmes de Ti-22Nb-10Zr em função da voltagem aplicada ao substrato e percentual das fases presentes [136].

Yang *et al* [135] realizaram a deposição em substratos de vidro, a 773K e sem aplicação de voltagem ao substrato. O estudo mostrou a presença somente de fases α -martensita e β na microestrutura do filme e redução do módulo de Young para maiores teores de Zr. A Figura 2.48 mostra a dependência do módulo de Young e dureza em função do teor de Zr.

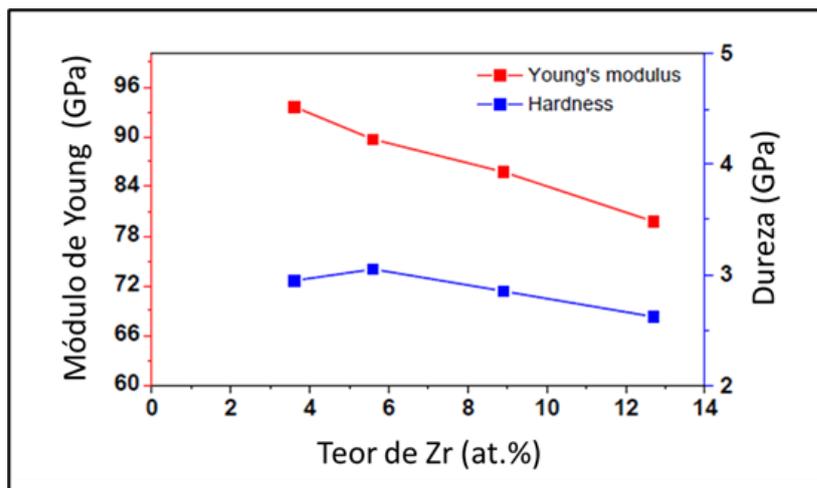


Figura 2.48 - Dependência da dureza e módulo de Young em função do conteúdo de zircônio nos filmes depositados [135].

A seção transversal dos filmes mostrou uma diferença das microestruturas referentes às composições, em que ocorre a transição de uma estrutura de poros interconectados e grãos menores para uma estrutura colunar e densa quando o teor de Zr foi aumentado, como ilustrado na Figura 2.49.

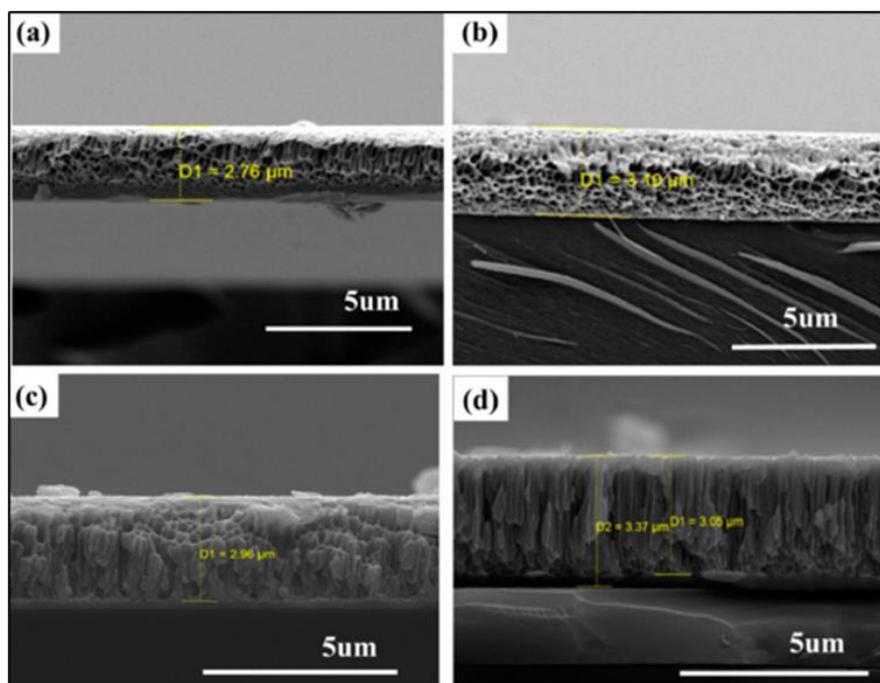


Figura 2.49 - Imagens de MEV das seções transversais dos filmes das ligas (a)Ti-22.8Nb-3.6Zr, (b) Ti-20.9Nb-56Zr, (c) Ti-18.3Nb-8.9Zr e (d)Ti-20.6Nb-12.7Zr [135].

Yan *et al* [137] investigaram deposições por *cosputtering* de diferentes ligas de Ti-Zr-Nb em um substrato de silício. Os autores observaram três características microestruturais diferentes nos filmes: estrutura colunar na seção transversal e superfície com regiões em forma de pirâmide; estrutura granular na seção transversal e superfície com regiões em forma de esferas; superfície com características de facetas com seção transversal composta de estrutura lamelar.

O módulo de Young das ligas foi avaliado em valores entre 76,5 e 94,8 GPa, sendo o menor relativo ao filme com composição $Ti_{34}Zr_{52}Nb_{14}$. Todos os filmes depositados apresentaram uma única fase: β , entretanto foi observada a ocorrência de distorção de parâmetros de rede e mudança de orientação preferencial de (110) para (200) devido às tensões internas causadas por diferentes espessuras. Em relação à resistência à corrosão, a liga $Ti_{34}Zr_{52}Nb_{14}$ foi a que apresentou os melhores resultados quando comparada com outros materiais de aplicação biomédica como aço inoxidável AISI 316L, ou ligas Co-Cr-Mo. O caráter anticorrosivo destacado foi a resistência à corrosão por pitting, indicando que a liga é menos favorável a falha e liberação de íons.

As propriedades biológicas do sistema Ti-Nb-Zr foram estudadas por Frutos *et al* [136], especificamente para a liga Ti-22Nb-10Zr. O estudo foi feito através do crescimento de células de osteosarcoma (MG-63) e indicou que o material apresenta uma atividade metabólica de osteoblastos 1,75 vezes maior quando comparado com a liga Ti-6Al-4V. Entretanto, foi constatado que, para uma maior eficiência na osseointegração, maiores investigações devem ser feitas sobre recobrimentos de Ti-Nb-Zr.

Gonzalez *et al* [138] investigaram deposições por *cosputtering* de diferentes ligas Ti-Nb-Zr em um substrato de aço inoxidável AISI 316L a 473K e voltagem aplicada ao substrato de 30V. O estudo foi feito variando a concentração de Zr em relação a uma liga Ti-20Nb(%at). Os resultados indicaram que, conforme o teor de zircônio aumenta, o mecanismo de crescimento dos filmes é alterado. Para a liga com 5%Zr foi observada uma estrutura colunar com crescimento de ilhas, para 20%Zr foi observado o mesmo crescimento colunar, porém, associado à zona T do diagrama SZD. Em

40%Zr a morfologia associada à zona T é mais evidente, dado que o tamanho dos grãos colunares foi maior que na amostra com 20%Zr. O módulo de elasticidade das ligas foi avaliado por nanoindentação e resultou em uma variação de 51 a 113 GPa, sendo o menor valor associado ao recobrimento de composição Ti-20Nb-40Zr (%at) e que o valor de E aumenta conforme o teor de Zr diminui.

A partir dos dados coletados é possível observar que as ligas a base de titânio apresentam uma estrutura colunar conforme o teor de Zr aumenta e ligas com pouco teor de Zr apresentam estruturas com grãos mais refinados e maior concentração de defeitos. Estas diferenças morfológicas na microestrutura indicam uma transição da zona I para zona T do diagrama SZD.

Embora a relação entre microestrutura e parâmetros de deposição seja discutida pelos autores anteriores, uma característica não abordada pelos autores é a relação entre parâmetros de deposição e as fases presentes para diferentes composições. Gonzalez *et al* [138] menciona que a pulverização magneto-catódica é um processo de não equilíbrio que permite a formação de fases metaestáveis devido a mudanças abruptas nas condições energéticas do sistema. Entretanto, como essas mudanças energéticas podem afetar a metaestabilidade das ligas não é discutida.

Levando em consideração a proposta de um novo SZD por Anders [75], tanto o termo de temperatura generalizada, T^* , quanto a energia normalizada, E^* , devem apresentar um efeito térmico sobre o filme enquanto ele está sendo depositado. Para altas temperaturas, provenientes do aumento de T_h ou como resultado da deposição, a microestrutura do filme apresenta grãos maiores por conta de um aumento da mobilidade de átomos que predomina sobre defeitos induzidos e taxa de renucleação. Além dos fatores T_h e E^* , o fluxo de energia também deve ser levado em consideração, entretanto, tempo não é um parâmetro explícito fazendo com que somente uma média de energia seja considerada.

Como pode ser observado, o efeito térmico só é relacionado à alteração da microestrutura e não à predominância de fases em diferentes sistemas, talvez pelo fato de cada sistema possuir suas próprias características

termodinâmicas. Entretanto, a metaestabilidade da fase β é observada para filmes Ti-Nb-Zr depositados por magnetron sputtering, o que abrange a hipótese de que a variação da temperatura durante o processo leva o sistema Ti-Nb-Zr a uma temperatura em que a fase β seja predominante. Uma forma de contemplar essa hipótese é comparando os dados coletados dos trabalhos anteriores e as isotermas do sistema Ti-Nb-Zr, de forma a obter a temperatura atingida pelo filme durante a deposição. A Tabela 2.25 indica a composição das ligas e os parâmetros de deposição para cada trabalho.

Tabela 2.25 – Ligas e parâmetros utilizados para os recobrimentos de Ti-Nb-Zr [134-138].

Potência (Ti/Nb/Zr)	Liga (%at)	Liga (%p/p)	Espessura (nm)	Substrato	T(K)	Fases	Ref.
371/34/20	Ti-14Nb-6Zr	Ti-23Nb-10Zr	600	Silício	298	$\alpha + \alpha'' + \beta$	[136]
100/80/80	Ti-13Nb-40Zr	Ti-17Nb-51Zr	1160	Silício	298	β	[137]
	Ti-23Nb-41Zr	Ti-28Nb-49Zr					
	Ti-10Nb-54Zr	Ti-12Nb-65Zr					
	Ti-18Nb-56Zr	Ti-21Nb-64Zr					
	Ti-16Nb-54Zr	Ti-19Nb-63Zr					
200/80/7	Ti-23Nb-4Zr	Ti-36Nb-6Zr	300	Vidro	773	$\alpha'' + \beta$	[135]
200/70/15	Ti-21Nb-6Zr	Ti-13Nb-4Zr					
200/60/25	Ti-18Nb-9Zr	Ti-11Nb-6Zr					
200/65/35	Ti-21Nb-13Zr	Ti-14Nb-9Zr					
300/60/30	Ti-23Nb-6Zr	Ti-14Nb-4Zr	600	316L	473	β	[138]
300/60/100	Ti-22Nb-20Zr	Ti-16Nb-15Zr					
250/60/100	Ti-19Nb-32Zr	Ti-17Nb-29Zr					
200/80/160	Ti-21Nb-41Zr	Ti-22Nb-44Zr					
300/70/0	Ti-17Nb	Ti-10Nb	800	316L	473	β	[139]

O primeiro conjunto de dados a ser discutido é das ligas depositadas em silício a 298K. Uma observação importante é que o processamento delas apresenta potências e espessuras muito discrepantes. Para o filme de maior espessura (1160nm) pode haver uma maior contribuição para o efeito térmico devido ao tempo de deposição ser maior, porém, os mesmos filmes foram

depositados com potências menores, o que contribui menos para o efeito térmico. Para o filme de menor espessura (600nm) o oposto ocorre, potências muito maiores são utilizadas, mas o tempo de deposição pode ser considerado menor devido à espessura do filme. Desta forma, foi considerado que essa oposição de fatores exerça um efeito térmico similar e que exista uma equivalência de temperatura para esse conjunto de ligas, ou seja, essas 6 ligas devem estar presentes na mesma isoterma do diagrama de fases do sistema Ti-Nb-Zr. A partir de uma análise dos diagramas de fase elaborados por Hari-Kumar *et al* [105] a isoterma que melhor indica essa aproximação é a de 888K (615°C), ilustrada na Figura 2.50 junto à posição das ligas no diagrama.

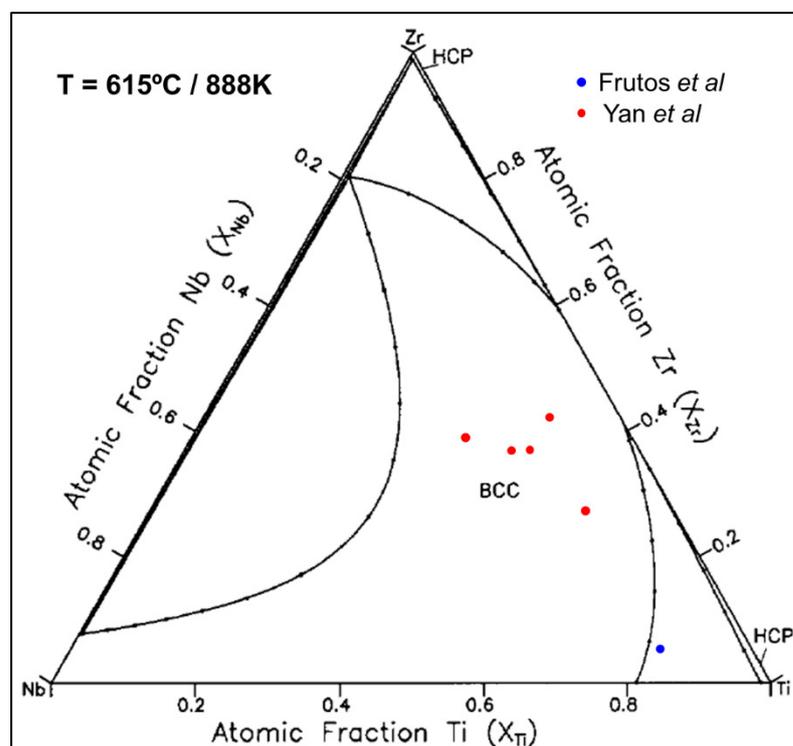


Figura 2.50 – Seção isoterma 888K do sistema Ti-Nb-Zr indicando a posição das ligas estudadas por Frutos *et al* [136] e Yan *et al* [137].

No trabalho de Frutos *et al* [136] o filme Ti-14Nb-6Zr apresentou as fases $\alpha/\alpha''/\beta$ e pela avaliação com a isoterma da Figura 2.51 é possível observar que a liga está situada na região $\alpha + \beta$. As ligas estudadas por Yan *et al* [137] apresentaram somente a fase β e estão situadas no campo monofásico β da isoterma a 888K. Levando em consideração que a fase α'' é proveniente

da fase β , os resultados apresentam uma boa coerência com as condições impostas.

Fazendo uma análise minuciosa da posição do filme Ti-14Nb-6Zr é possível constatar que a fração correspondente à fase α é inferior a 10%, o que não condiz com os dados apresentados no trabalho original em que sua fração foi de 27%. Um ajuste da fração de α ocorre conforme a temperatura é reduzida e, conseqüentemente, o campo β é reduzido. A temperatura exata em que a fração de α atinge 27% não pode ser determinada devido à escassa quantidade de isotermas encontradas na literatura. Entretanto, é possível observar que uma isoterma de temperatura inferior a 888K/615°C se adequaria melhor desde que contenha as demais ligas, estudadas por Yan *et al* [137], dentro da região β .

A mesma avaliação foi realizada para o conjunto de ligas estudadas por Yang *et al* [135], Gonzalez *et al* [138] e Gonzalez *et al* [139]. O primeiro trabalho avaliou a deposição de ligas em potencias menores, menor tempo de deposição, mas com uma temperatura de substrato de 773K. Os dois últimos trabalhos avaliaram a deposição de filmes com parâmetros muito similares entre si, mas diferentes do primeiro. Tanto a potência aplicada quanto o tempo de deposição foram maiores, porém, a temperatura aplicada ao substrato foi de 473K. Desta forma, foi considerada uma compensação entre esses fatores, análoga a que foi feita anteriormente, e que todas estas ligas devem se adequar à mesma isoterma.

Com base nas isotermas de Kumar *et al* [105] as ligas Ti-Nb-Zr sempre estão posicionadas dentro da região β em uma faixa de temperatura de 615°C-900°C. Entretanto, a liga Ti-17Nb (%at) do trabalho de Gonzalez *et al* [139], reportada como β , fica posicionada na região $\alpha + \beta$ para a isoterma de 888K(615°C) e dentro da região β para a isoterma de 973K(700°C). Essas observações indicam que as ligas se adequariam melhor para isotermas acima de 888K. A Figura 2.51 mostra as isotermas a 888K e 973K e a posição das ligas Ti-Nb-Zr e Ti-17Nb.

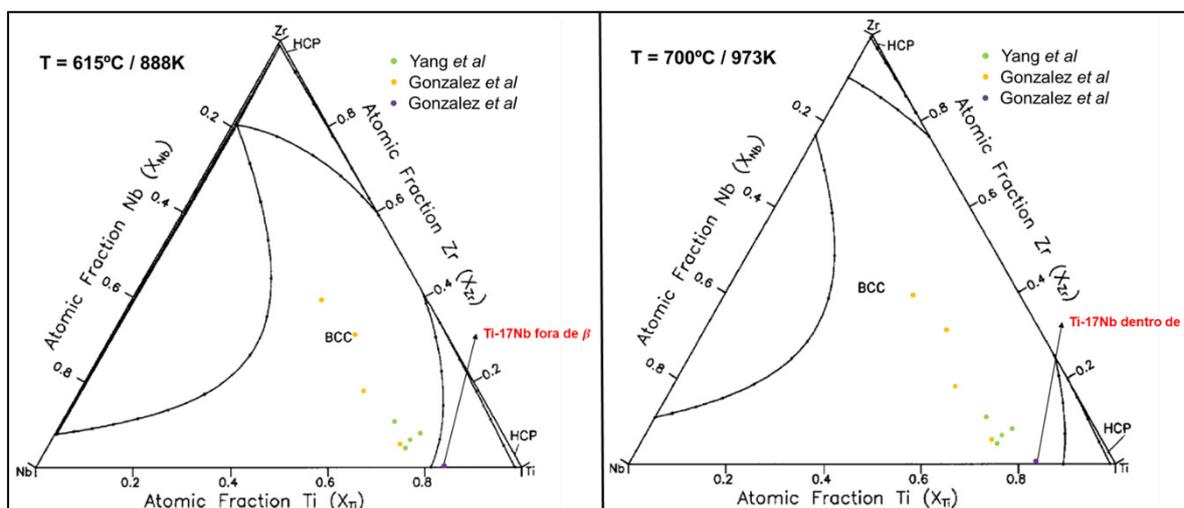


Figura 2.51 – Isotermas do sistema Ti-Nb-Zr e a posição dos filmes depositados por Yang *et al* [135], Gonzalez *et al* [138] e Gonzalez *et al* [139].

Todas as comparações feitas até o momento indicam que os parâmetros de deposição dos filmes apresentam alguma relação com o diagrama de fases do sistema Ti-Nb-Zr. Para todas as comparações o material de substrato foi desconsiderado, porém, este pode exercer influência na estabilização das fases do filme depositado. Uma análise das comparações anteriores pode ser abordada a fim de relacionar substratos similares e o efeito de temperatura de substrato.

As deposições estudadas por Frutos *et al* [136] e Gonzalez *et al* [138] foram realizadas utilizando potências similares, substratos que apresentam estrutura cúbica (Si/316L) e diferentes temperaturas de substrato. Das comparações anteriores, o filme depositado por Frutos *et al* estará situado em uma isoterma com temperatura inferior a 615°C e os filmes depositados por Gonzalez *et al* estarão situados em uma isoterma acima de 615°C. Logo, a temperatura do substrato é o parâmetro que explica a transição entre as isotermas, de forma que para maiores temperaturas de substrato maior será a temperatura da isoterma equivalente.

Em suma, a hipótese de que o efeito térmico aproxima o sistema para uma determinada isoterma é uma forma qualitativa de avaliar as possíveis fases presentes ao final da deposição. Muitas considerações foram realizadas para aproximar os dados coletados da literatura, relacionados às deposições e

às isothermas do diagrama Ti-Nb-Zr. Além disso, é importante ressaltar que não foi possível aproximar nenhum dos filmes depositados com uma isoterma específica.

A comparação com as isothermas indica as fases de equilíbrio obtidas para uma determinada temperatura. Entretanto, após a deposição, o material é removido da câmara de vácuo e estará sujeito a resfriamento até a temperatura ambiente. Desta forma, deve-se avaliar a metaestabilidade de β após o processamento.

Duas formas de prever a metaestabilidade de β foram abordadas anteriormente, o diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$ e $[Mo]_{Eq}$. Para o último será utilizada a Equação (2.7), desenvolvida por Mehjabeen *et al* [113]. A Tabela 2.26 contém os valores de $[Mo]_{Eq}$ dos filmes depositados e a Figura 2.52 a posição dos filmes no diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$.

Tabela 2.26 – Valores de $[Mo]_{Eq}$ dos filmes depositados.

Liga (%at)	Liga (%p/p)	$[Mo]_{Eq}$	Fases	Ref.
Ti-24Nb-6Zr	Ti-36Nb-9Zr	10,61	$\alpha'' + \beta$	[136]
Ti-14Nb-6Zr	Ti-23Nb-10Zr	7,48	$\alpha + \alpha'' + \beta$	
Ti-13Nb-40Zr	Ti-17Nb-51Zr	10,66	β	[137]
Ti-23Nb-41Zr	Ti-28Nb-49Zr	13,07		
Ti-10Nb-54Zr	Ti-12Nb-65Zr	11,04		
Ti-18Nb-56Zr	Ti-21Nb-64Zr	12,93		
Ti-16Nb-54Zr	Ti-19Nb-63Zr	12,38		
Ti-23Nb-4Zr	Ti-36Nb-6Zr	10,12	$\alpha'' + \beta$	[135]
Ti-21Nb-6Zr	Ti-13Nb-4Zr	9,72		
Ti-18Nb-9Zr	Ti-11Nb-6Zr	9,13		
Ti-21Nb-13Zr	Ti-14Nb-9Zr	10,42		
Ti-23Nb-6Zr	Ti-14Nb-4Zr	10,32	β	[138]
Ti-22Nb-20Zr	Ti-16Nb-15Zr	11,31		
Ti-19Nb-32Zr	Ti-17Nb-29Zr	11,51		
Ti-21Nb-41Zr	Ti-22Nb-44Zr	12,63		
Ti-17Nb	Ti-10Nb	-	β	[139]

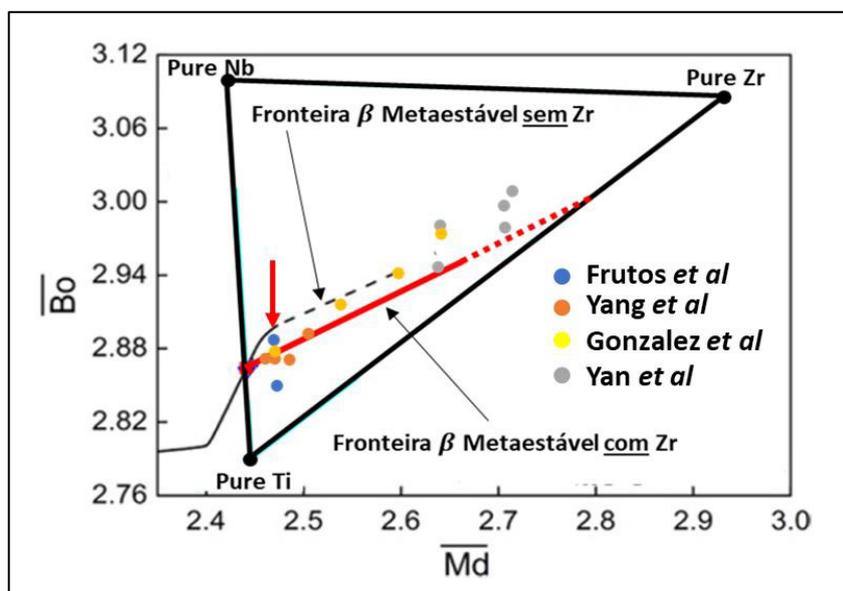


Figura 2.52 – Posição dos filmes avaliados no diagrama $\overline{Bo}-\overline{Md}$. A linha tracejada vermelha indica a região em que a fronteira não é determinada.

A partir dos valores de $[Mo]_{Eq}$ é possível observar que a fase β é predominante para $[Mo]_{Eq} \gg 10$ e que para $[Mo]_{Eq} \leq 10$ é observada a formação da fase α'' . No trabalho de Mehjabeen *et al* [113] foi reportado que a fase β é predominante para valores de $[Mo]_{Eq} > 10$ e a fase α'' estaria presente em maior volume para valores de $[Mo]_{Eq} < 10$. Como pode ser observado, os filmes depositados apresentaram o mesmo padrão determinado por Mehjabeen *et al* [113]. O único filme que apresentou um resultado divergente foi o de composição Ti-14Nb-6Zr, porém, este foi associado anteriormente a uma região bifásica $\alpha + \beta$ e a avaliação da fase α'' formada requer uma discussão mais detalhada.

Primeiramente, pelo filme Ti-14Nb-6Zr estar situado em uma região bifásica ele vai apresentar as fases α e β . A partir da isoterma a 615°C, que foi associada ao processo de deposição, as fases α e β apresentam as composições Ti-4Nb-6Zr e Ti-24Nb-6Zr, respectivamente. O ponto azul, indicado com uma seta vermelha na Figura 2.53, é referente à β -Ti-24Nb-6Zr, destacada em vermelho na Tabela 2.26. Desta forma, as fases α'' e β , observadas no filme Ti-14Nb-6Zr à temperatura ambiente, podem ser relacionados com β -Ti-24Nb-6Zr.

Considerando que as fases metaestáveis retidas são provenientes da composição Ti-24Nb-6Zr e normalizando suas frações, são obtidas frações para α'' e β de 13% e 87%, respectivamente. Esses valores condizem com a posição da composição Ti-24Nb-6Zr no diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$, logo acima da fronteira β -metaestável com Zr. Além disso, o valor de $[Mo]_{Eq}$ foi de 10,66, o que indica a presença da fase α'' em menor quantidade.

A metaestabilidade de β para a composição Ti-24Nb-6Zr apoia a hipótese de que durante a deposição do filme exista um efeito térmico que permite a correlação com o diagrama de fases Ti-Nb-Zr. Uma forma mais eficiente para explicar essa correlação é através de um passo-a-passo:

(i) Existe um efeito térmico durante o processamento que permite a associação das fases presentes no filme com as fases presentes em uma isoterma do diagrama ternário.

(ii) Para o filme Ti-14Nb-6Zr a associação foi prevista para uma isoterma em torno de 615°C, em que o filme fica localizado dentro do campo $\alpha + \beta$.

(iii) Na isoterma a 615°C o filme Ti-14Nb-6Zr apresenta aproximadamente 30% da fase α e 70% da fase β , condizente com as fases presentes no filme após a deposição, que foram 28% α , 9% α'' e 63% β .

(iv) As fases α e β da liga Ti-14Nb-6Zr, em temperaturas em torno de 615°C, apresentam composições Ti-4Nb-6Zr e Ti-24Nb-6Zr, respectivamente.

(v) A fase α não apresenta transformações durante o resfriamento e estará presente em temperatura ambiente. Entretanto, a fase β só é estável em temperaturas elevadas e sua metaestabilidade após o resfriamento foi avaliada pelo diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$ e $[Mo]_{Eq}$.

(vi) A partir da composição da fase β (Ti-24Nb-6Zr), obtida pela associação com o diagrama ternário, o valor de $[Mo]_{Eq}$ foi de 10,61 e sua posição no diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$ fica logo acima da fronteira β -metaestável com Zr, indicando uma predominância de β e uma pequena fração de α'' após resfriamento.

(vii) Normalizando as frações de α'' e β , do filme Ti-14Nb-6Zr, são obtidas novas frações para α'' e β de 13% e 87%, respectivamente. Esses

valores apresentam boa coerência com a análise pelos parâmetros \overline{Bo} , \overline{Md} e $[Mo]_{Eq}$.

Uma conclusão deste passo-a-passo para o filme estudado por Frutos *et al* [136] é que a metaestabilidade da fase β foi prevista a partir da associação de um efeito térmico da deposição com uma isoterma do diagrama de fases do sistema Ti-Nb-Zr. Além deste, os demais filmes apresentaram boa coerência com os parâmetros \overline{Bo} , \overline{Md} e $[Mo]_{Eq}$, dado que os valores e posições indicadas condizem com as fases obtidas para cada filme. Devido a essas observações, mais um indício do efeito térmico durante a deposição pode ser abordado.

O diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$ e a equivalência de molibdênio ($[Mo]_{Eq}$) são ferramentas utilizadas para prever a metaestabilidade da fase β a partir de altas temperaturas e resfriamento rápido. Sendo assim, a coerência observada entre as fases previstas, tanto pelo diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$ quanto por $[Mo]_{Eq}$, e as fases presentes nos filmes pode ser mais um indício do efeito térmico proveniente do processo de deposição. Além disso, seria possível prever que o resfriamento dos filmes ocorre rapidamente mesmo sendo resfriados em ar.

De forma geral pode-se concluir que a deposição de filmes por *magnetron sputtering* auxilia na estabilização da fase β . Entretanto, o mecanismo responsável não é claro e somente análises qualitativas podem ser abordadas. Devido a isso, a hipótese de que exista uma semelhança entre o processo de deposição e a termodinâmica do sistema Ti-Nb-Zr pode ser utilizada, a fim de determinar as fases presentes no material ao final da deposição. Além disso, a avaliação da metaestabilidade da fase β em filmes pode ser avaliada utilizando os parâmetros \overline{Bo} , \overline{Md} e $[Mo]_{Eq}$.

Uma última avaliação a ser feita dos filmes depositados é referente ao módulo de elasticidade. Este é a propriedade de maior interesse dentro do projeto e está diretamente associada à aplicação biomédica do material, como próteses ortopédicas.

Uma forma de prever o módulo de elasticidade para ligas Ti-Nb-Zr foi abordado por You e Song [112], através da força de ligação (F_L), e que foi utilizada na avaliação de ligas Ti-Nb-Zr na forma *bulk*. Nessa metodologia o módulo de elasticidade é proporcional à F_L , que por sua vez é relacionada com

os parâmetros eletrônicos $\overline{B_0}$, $\overline{M_d}$ e $\overline{Z_{eff}}$ na fase β . A força de ligação dos filmes foi calculada pela Equação (2.9). Os valores de $\overline{Z_{eff}}$, F_L e módulo de elasticidade estão indicados na Tabela 2.27. A liga do trabalho de Frutos *et al* [136] foi removida da análise devido à presença da fase α e a fase α'' foi considerada semelhante à β para os cálculos de $\overline{B_0}$ e $\overline{M_d}$.

Tabela 2.27 – Valores médios de Z_{eff} , força de ligação e E (GPa) dos filmes.

Liga (%at)	Liga (%p/p)	$\overline{Z_{eff}}$	F_L	E (GPa)	Ref.
Ti-13Nb-40Zr	Ti-17Nb-51Zr	3,452	1,462	89	[137]
Ti-23Nb-41Zr	Ti-28Nb-49Zr	3,492	1,493	90	
Ti-10Nb-54Zr	Ti-12Nb-65Zr	3,440	1,399	80	
Ti-18Nb-56Zr	Ti-21Nb-64Zr	3,472	1,418	83	
Ti-16Nb-54Zr	Ti-19Nb-63Zr	3,464	1,419	85	
Ti-23Nb-4Zr	Ti-36Nb-6Zr	3,492	1,656	95	[135]
Ti-21Nb-6Zr	Ti-13Nb-4Zr	3,484	1,639	90	
Ti-18Nb-9Zr	Ti-11Nb-6Zr	3,472	1,613	86	
Ti-21Nb-13Zr	Ti-14Nb-9Zr	3,484	1,606	80	
Ti-23Nb-6Zr	Ti-14Nb-4Zr	3,492	1,647	113	[138]
Ti-22Nb-20Zr	Ti-16Nb-15Zr	3,488	1,578	91	
Ti-19Nb-32Zr	Ti-17Nb-29Zr	3,476	1,515	86	
Ti-21Nb-41Zr	Ti-22Nb-44Zr	3,484	1,486	51	
Ti-17Nb	Ti-10Nb	3,468	1,652	92,32	[139]

Avaliando os trabalhos individualmente é possível observar que o módulo de elasticidade dos filmes é proporcional à força de ligação calculada. Entretanto, de forma geral, os filmes apresentaram módulos de elasticidade diferentes para forças de ligação equivalentes. Um exemplo disso são as ligas Ti-23Nb-41Zr e Ti-21Nb-41Zr, cujos módulos de elasticidade foram 90 e 51 GPa, respectivamente, e a força de ligação calculada foi em torno de 1,490.

Duas observações podem ser feitas sobre os ensaios de nanoindentação pelos autores: nenhuma informação dos parâmetros utilizados é mencionada ou diferentes parâmetros foram aplicados em diferentes

trabalhos. Yang *et al* [135] não menciona os parâmetros utilizados durante o ensaio, Yan *et al* [137] utilizou uma carga fixa de 500mN com penetração máxima de 10% da espessura do filme e Gonzalez *et al* [138] utilizou uma carga máxima de 10 μ N sem mencionar a penetração máxima.

Uma explicação plausível para os diferentes valores de E para ligas de mesma composição é a influência do substrato durante a análise de nanoindentação. Para análises em recobrimentos é usada uma regra prática de que resultados provenientes de penetrações inferiores a 10% da espessura do filme não são influenciados pelo substrato. Entretanto, Saha e Nix [140] argumentaram que a regra prática não se aplica a filmes finos e que a influência do substrato deve ser levada em consideração para avaliar o módulo de elasticidade. Esse argumento é baseado no fato que o campo elástico formado pelo indentador abrange uma penetração superior à espessura do filme em pequenas penetrações de indentação, até mesmo inferiores a 10% da espessura do filme. A mesma constatação foi feita por Frutos *et al* [141].

Chen *et al* [102] avaliaram o módulo de elasticidade por nanoindentação em três condições diferentes: filme dúctil sobre substrato frágil, filme frágil sobre substrato dúctil e diferentes espessuras de filmes. O estudo mostrou que independente da relação dúctil/frágil o módulo de elasticidade foi influenciado em baixas penetrações e que a espessura do filme não influenciou no módulo de elasticidade.

Devido à essas considerações, os módulos de elasticidade obtidos por Yang *et al* [135] e Yan *et al* [137] são passíveis de dúvida devido à indeterminação dos parâmetros de análise ou pelo uso da regra prática. No trabalho de Gonzalez *et al* [138] a carga aplicada foi de 10 μ N, muito inferior às cargas normalmente utilizadas que estão na faixa de mN. Sendo assim, os valores obtidos de E podem ter menos influência do substrato. A Figura 2.53 indica as posições dos filmes estudados por Gonzalez *et al* [138] no diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$.

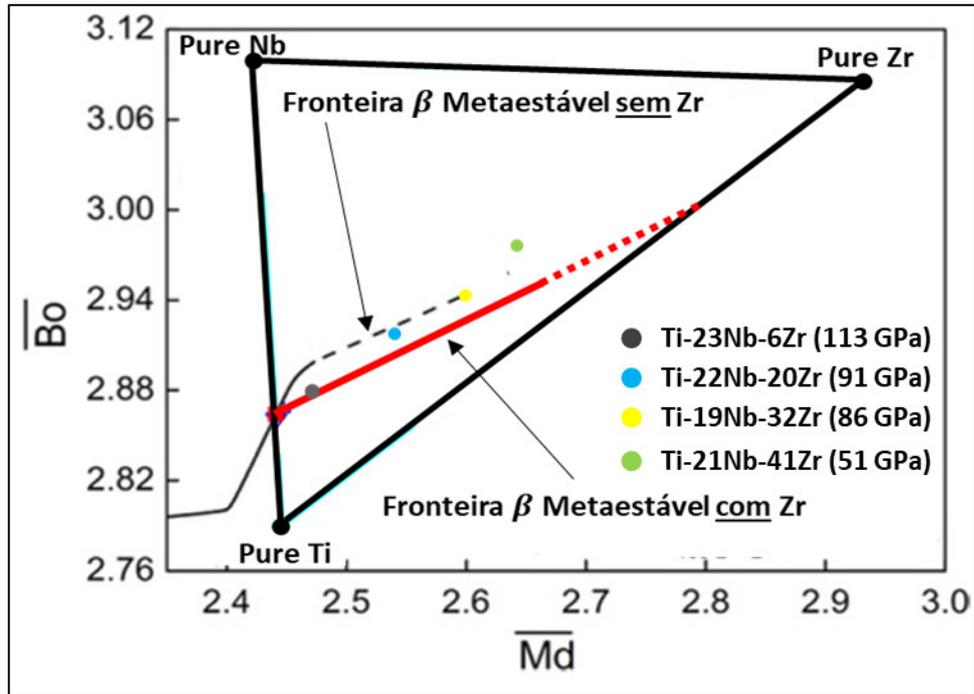


Figura 2.53 – Diagrama $\overline{Bo}-\overline{Md}$ com a posição dos filmes estudados por Gonzalez *et al* [138] e o valor de E indicado entre parênteses.

Como pode ser observado, os valores de E apresentaram a mesma tendência que ligas β -titânio no diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$, conforme as composições se deslocam pela fronteira para regiões de maior \overline{Bo} e \overline{Md} o módulo de elasticidade é reduzido. Entretanto, as composições não ficaram posicionadas sobre a fronteira, mas acima dela. Duas observações podem ser feitas em relação a isso, sendo estas:

(i) O substrato exerce influência no módulo de elasticidade e o valor real deveria ser menor que o reportado, indicando que a fronteira metaestável deve ter uma inclinação maior, de forma a englobar todas as composições.

(ii) A distância entre as posições das composições e a fronteira tem uma influência no módulo de elasticidade. Logo, ligas com menores valores de E podem ser obtidas a partir da aproximação das posições atuais com a fronteira estabelecida.

Em suma, a partir comparação dos trabalhos de recobrimentos de Ti-Nb-Zr com as características observadas para ligas β -titânio e sistema Ti-Nb-Zr, é possível a associação do processo de *magnetron sputtering* com o diagrama

de fases ternário, a equivalência de molibdênio e o diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$ podem ser utilizados para prever a metaestabilidade de β e o módulo de elasticidade pode ser previsto utilizando tanto F_L , para a fase β , quanto o diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$. Todas estas análises são consideradas qualitativas, dado que nenhum cálculo foi utilizado, mas sim uma comparação dos dados obtidos na literatura.

2.6 Técnicas de Caracterização

Neste tópico serão abordadas as técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho, sendo descritos os fundamentos da técnica, como os resultados são obtidos e a forma de avaliação dos resultados. As técnicas não destrutivas utilizadas foram microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), espectroscopia por fluorescência de raios-X (XRFS), espectroscopia de fotoelétrons por raios-X (XPS) e difração de raios-X (DRX). As técnicas destrutivas utilizadas foram ensaios de corrosão e de nanoindentação.

2.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura/Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura tem como fundamento a interação de um feixe de elétrons com a amostra. Essa interação resulta na emissão de diferentes sinais provenientes da amostra e que apresentam características distintas das amostras. Os sinais provenientes da interação estão ilustrados na Figura 2.54 [142].

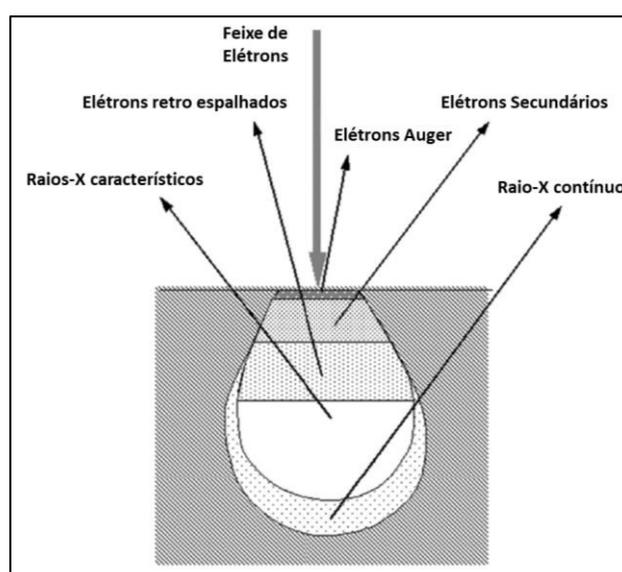


Figura 2.54 – Sinais provenientes da interação do feixe de elétrons com a amostra. Adaptado de [142].

Para cada sinal emitido um detetor específico é utilizado e que, através do software do equipamento, é possível a conversão do sinal em uma imagem ou um espectro. Os três sinais utilizados neste trabalho para avaliar as amostras são os elétrons retro espalhados, elétrons secundários e raios-X característicos.

Os elétrons retro espalhados e secundários são analisados através do equipamento nos modos BSE e SE, respectivamente, e os raios-X característicos são analisados a partir de um detetor de EDS. A análise nos modos BSE e SE são obtidas imagens da amostra que permitem avaliar contraste de fase e topografia, respectivamente. Já no EDS é gerado um espectro da intensidade obtida para a energia dos raios-X característicos, permitindo avaliar a composição da amostra [142].

No caso de modo BSE o contraste de fase observado é devido ao número atômico dos elementos que compõem a amostra, de forma que elementos pesados e leves apresentam brilho maior e menor, respectivamente. No caso do modo SE a topografia observada é devido ao sinal ser coletado de uma região muito próxima da superfície. Para análises por EDS a composição é obtida devido aos raios-X característicos possuírem um valor de energia específica para cada elemento químico e a intensidade do raios-X característicos está relacionada à concentração do seu respectivo elemento. Dados da literatura indicam que o uso de EDS para análise quantitativa da composição apresenta uma precisão de $\pm 5\%$ para materiais genéricos [143] e de $\pm 7\%$ para filmes finos [144].

A análise por EDS também pode ser qualitativa, quando utilizado no modo área. Desta forma é possível obter uma imagem da presença de diferentes elementos da área analisada e como eles estão distribuídos ao longo dela.

2.6.2 Espectroscopia por Fluorescência de Raios-X (XRFS)

A técnica de espectroscopia por fluorescência de raios-X (XRFS) tem como fundamento a interação de um feixe primário de raios-X com a amostra. Essa interação gera a excitação de cada elemento químico, que emitem uma radiação secundária, característica de cada elemento e com intensidades diferentes [145].

A análise por XRFS é tanto qualitativa, devido à radiação característica de cada elemento, quanto quantitativa, devido às intensidades relativas das radiações de cada elemento. A análise gera um espectro, com eixos de intensidade e energia (K_{α} , K_{β}), que permite determinar: (i) os elementos químicos presentes através da comparação dos valores de K_{α}/K_{β} com valores tabelados, e (ii) a concentração de cada elemento através da intensidade obtida para cada comprimento de onda. Tipicamente, a precisão dos dados obtidos é de 0,1%. Entretanto, é reportado na literatura que a precisão na análise de filmes finos é na faixa de 1-2% [146, 145].

Os valores de K_{α}/K_{β} dos elementos relevantes neste trabalho estão indicados na Tabela 2.28.

Tabela 2.28 – Valores das energias de transição para raios-X.

Elemento	$K_{\alpha 1}$ (keV)	$K_{\beta 1}$ (keV)	Ref.
Ti	4,51	4,93	[147]
Cr	5,41	5,95	
Fe	6,40	7,06	
Ni	7,48	8,27	
Zr	15,78	17,67	
Nb	16,62	18,62	
Mo	17,48	19,61	

Além disso, é possível determinar a espessura de filmes através da técnica. Esta é obtida através de cálculos computacionais ou por comparação com os elementos puros [148, 149, 150].

2.6.3 Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios-X (XPS)

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons por raios-X (XPS) tem como fundamento a interação de raios-X de baixa energia ($< 6\text{keV}$) com a amostra. Os raios-X são responsáveis pela emissão dos elétrons de diferentes camadas eletrônicas que atingem o detetor com uma determinada energia cinética. A partir da energia cinética dos elétrons os valores da energia de ligação são calculados e um espectro de intensidade e energia de ligação é construído. Os picos de fotoelétrons são rotulados a partir do elemento e do orbital que foram ejetados [151].

Uma das vantagens da técnica de XPS é que ela permite a avaliação da energia de ligação dos elétrons em determinado ambiente químico. Este inclui fatores como primeiros vizinhos e estado de oxidação do elemento analisado, que irão influenciar na energia de ligação do elétron [151].

Desta forma a técnica pode ser utilizada de forma qualitativa, determinando a presença dos estados de oxidação dos elementos, como quantitativa, em que a intensidade obtida para cada energia de ligação é proporcional a concentração do elemento químico em um estado de oxidação. A precisão das análises quantitativas é em torno de 10% [151].

Além disso, a técnica de XPS é sensível à superfície do material. Isso ocorre devido ao fato dos fotoelétrons emitidos de regiões mais internas da amostra perderem energia cinética, não conseguindo emergir da amostra e, conseqüentemente, sendo impossibilitados de chegar ao detetor [151].

Dentro do escopo deste trabalho são analisados os metais de transição relevantes ao trabalho. O titânio apresenta ligações químicas através do orbital 2p enquanto zircônio e nióbio apresentam ligações químicas através do orbital 3d. Além disso, estes elementos podem estar presentes em diferentes estados químicos, ligados ao oxigênio, e de oxidação, com valores de NOX variando de 0 à +5. A Tabela 2.29 apresenta os valores da energia de ligação dos elétrons em referência ao orbital, estado químico e estado de oxidação dos elementos químicos relevantes ao trabalho [151].

Tabela 2.29 – Valores das energias de ligação referentes ao orbital, estado químico e estado de oxidação de Ti, Nb e Zr [152]

Estado Químico	Estado de Oxidação	$2p_{3/2}$ (eV)	$2p_{1/2}$ (eV)	$3d_{5/2}$ (eV)	$3d_{3/2}$ (eV)	Ref.
Ti	0	453,9	460,0	-	-	[152]
TiO	+2	455,5	461,1	-	-	
Ti ₂ O ₃	+3	456,8	462,0	-	-	
TiO ₂	+4	458,7	464,4	-	-	
Zr	0	-	-	178,9	181,4	
ZrO ₂	+4	-	-	182,2	185,5	
Nb	0	-	-	202,3	204,9	
NbO	+2	-	-	203,7	-	
NbO ₂	+4	-	-	206,2	-	
Nb ₂ O ₅	+5	-	-	207,4	210,0	

2.6.4 Difração de Raios-X (DRX/GIXRD)

A técnica de difração de raios-X (DRX) tem como fundamento a interação de um feixe de raio-X monocromático com a amostra. A radiação incide sobre a amostra em determinados ângulos (θ) e devido ao arranjo periódico tridimensional de átomos em uma estrutura cristalina, o cristal irá espalhar a radiação monocromática em múltiplas direções. A interferência da radiação espalhada por diferentes átomos pode ser destrutiva ou construtiva, sendo esta última responsável pelo fenômeno de difração. Os ângulos no qual a difração irá ocorrer dependerão do tamanho e da simetria da célula unitária, e podem ser expressos através da lei de Bragg, indicada pela Equação 2.10 [153].

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}(\theta) \quad (2.10)$$

Em que n é a ordem de difração, λ o comprimento de onda do feixe de raios-X, d_{hkl} a distância entre planos paralelos descritos pelos índices de Miller (h,k,l) e θ o ângulo do feixe incidente.

Tipicamente a análise de DRX é realizada em geometria Bragg-Brentano, em que tanto a fonte de raios-X quanto o detector formam ângulos θ semelhantes em relação à amostra durante a varredura para diferentes valores de θ . A técnica gera um gráfico, denominado difratograma, que apresenta o eixo vertical de intensidade e o eixo horizontal 2θ [154].

A partir do difratograma é possível realizar análises qualitativas, a partir da posição 2θ são determinadas as fases presentes e seus parâmetros de rede, quanto análises quantitativas, a partir das intensidades dos picos é possível calcular o percentual de uma determinada fase na amostra [154].

Além da análise típica de DRX, a técnica também pode ser utilizada em incidência rasante, denominada GIXRD. A diferença entre os métodos está na geometria do equipamento. Para a GIXRD a fonte de raios-X é mantida fixa em um ângulo rasante, entre 0,5 e 5°, e o detector se movimenta sobre a amostra de forma que a soma dos ângulos entre a fonte e o detector sobre a amostra determina os valores de 2θ . Desta forma, o difratograma gerado pode ser analisado de forma análoga ao da geometria Bragg-Brentano [155].

A técnica de GIXRD permite a análise da amostra em profundidades muito menores que o método convencional. Dependendo do ângulo rasante utilizado a penetração dos raios-X pode atingir, no máximo, algumas dezenas de microns. Desta forma, a técnica de GIXRD é indicada para amostras na forma de filmes finos, desde que ângulos rasantes adequados sejam utilizados para reduzir a contribuição de sinal do material de substrato [155].

2.6.5 Ensaio de Nanoindentação

O ensaio de nanoindentação é uma técnica que tem como fundamento a aplicação de carregamentos e descarregamentos sucessivos sobre uma amostra utilizando um indentador de dimensões nanométricas. O ensaio gera curvas de carregamento e descarregamento em função da penetração do indentador que permitem a avaliação de propriedades físicas e mecânicas do material como módulo de elasticidade e dureza [156].

A Figura 2.55 ilustra típicas curvas de carregamento e descarregamento, os parâmetros obtidos dela e um esquema da relação entre parâmetros para um indentador.

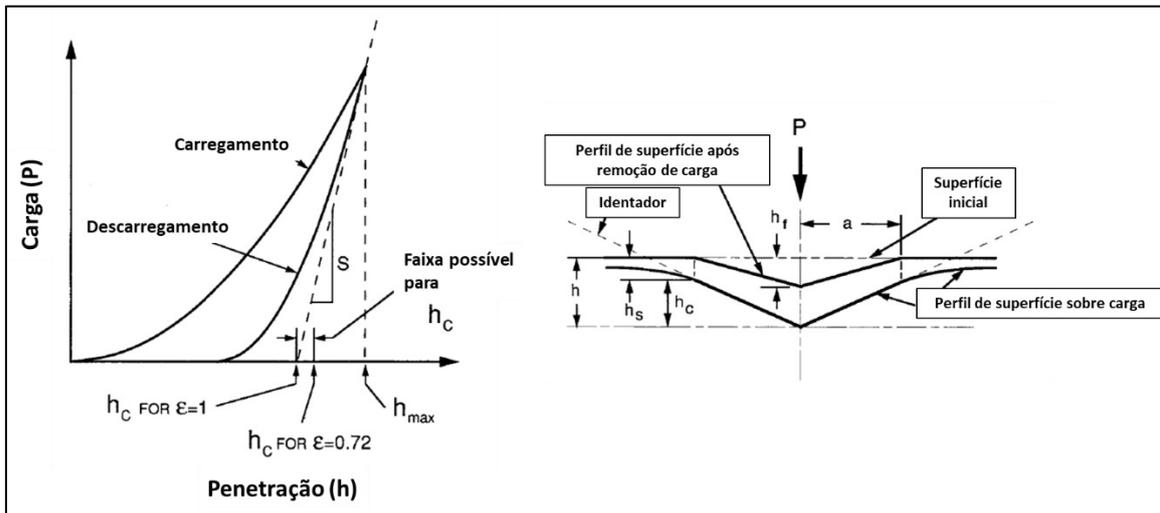


Figura 2.55 – Curva típica de carregamento e descarregamento, parâmetros obtidos dela e relação entre parâmetros para o indentador. Adaptado de [156].

Os parâmetros essenciais do ensaio são o pico de carga ($P_{m\acute{a}x}$), a profundidade de contato (h_c) e a rigidez obtida pela porção inicial da curva de descarregamento (S). A área de contato (A_{h_c}) é determinada pela geometria do indentador e h_c . Utilizando esses valores e as Equações 2.11, 2.12 e 2.13 são determinados os valores de dureza (H) e módulo de elasticidade (E) [156].

$$H = \frac{P_{m\acute{a}x}}{A_{h_c}} \quad (2.11)$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_{h_c}}} \quad (2.12)$$

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (2.13)$$

Em que E_r é o módulo de elasticidade reduzido, ν é o coeficiente de Poisson do material, E é o módulo de elasticidade do material, ν_i é o

coeficiente de Poisson do indentador e E_i o módulo de elasticidade do indentador.

Os valores de H e E determinados pelas Equações 2.11 e 2.13 foram bem estabelecidos no trabalho de Oliver e Pharr para materiais na forma *bulk*. Entretanto, para materiais na forma de filmes finos, essas equações não são precisas. Essas propriedades são influenciadas pelo substrato e diversas equações foram propostas para determinar os valores reais da dureza e do módulo de elasticidade [157, 158, 159, 141, 140].

As Equações 2.14 e 2.15 propostas por Saha e Nix [140] e por Bhattacharya e Nix [159], respectivamente, foram escolhidas para a avaliação de E e H . É importante mencionar que a Equação 2.14 é uma adaptação da equação de King [158] para indentadores piramidais e a Equação 2.15 é uma forma de reescrever a equação original de Bhattacharya e Nix [159] por Frutos *et al* [141].

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} + \frac{1 - \nu_f^2}{E_f} \left(1 - e^{-\frac{\alpha(t-h)}{a}}\right) + \frac{1 - \nu_s^2}{E_s} \left(e^{-\frac{\alpha(t-h)}{a}}\right) \quad (2.14)$$

$$H_f = H \left\{ \frac{H_s}{H} + \left(1 - \frac{H_s}{H}\right) e^{\left[\left(\frac{h}{t}\right) \left(\frac{E_s}{E_f}\right)^{\frac{1}{2}} \right]} \right\} \quad (2.15)$$

Nas equações acima E_r é o módulo de elasticidade reduzido, E é o módulo de elasticidade, ν é o coeficiente de Poisson, a é a raiz quadrada da área de contato (A_{h_c}), h é a penetração do indentador, t é a espessura total do filme e α é uma constante relacionada a a/t . Os subscritos i , f e s se referem ao indentador, filme fino e substrato, respectivamente.

Uma observação a ser feita é que a Equação 2.14 depende do módulo de elasticidade do substrato, E_s , para a determinação de E_f e a Equação 2.15 depende de ambos os módulos de elasticidade e do valor de dureza do substrato (H_s) para a determinação de H_f .

. Para este trabalho o substrato escolhido foi o aço inoxidável AISI 316L, em que o valor de H_s pode ser estimado pelo método de Oliver e Pharr para

penetrações maiores que a espessura do filme. Os valores do coeficiente de Poisson, ν_s e módulo de elasticidade, E_s , são 0,28 e 192 GPa, respectivamente, conforme observado na literatura [160, 161].

Os valores de α podem ser obtidos a partir do gráfico ilustrado na Figura 2.56.

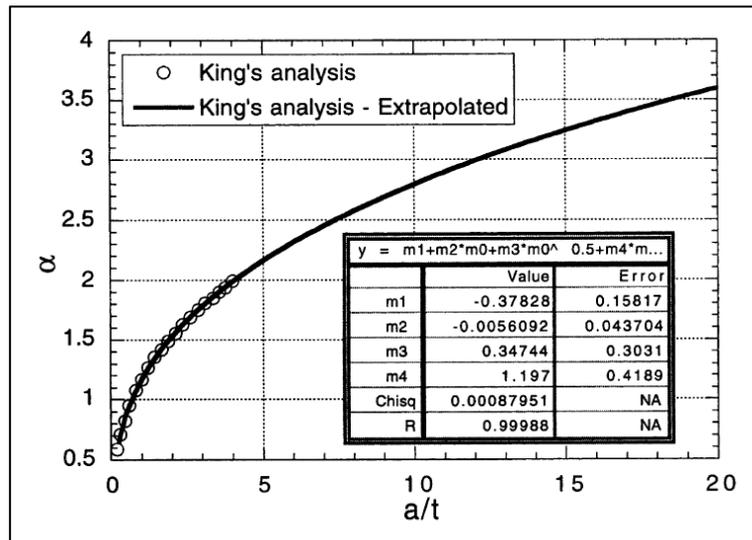


Figura 2.56 – Plotagem de α em função de a/t [140].

A última consideração para ensaios de nanoindentação é a relação de elasticidade filme/substrato e as curvas de E e H em função de h/t . Essa relação é avaliada no trabalho de Chen *et al* [102] para filmes de Al ($E_{Al} \approx 69 \text{ GPa}$; $H_{Al} \approx 1 \text{ GPa}$) sobre silício ($E_{Si} \approx 187 \text{ GPa}$; $H_{Si} \approx 12 \text{ GPa}$) e vidro ($E_{vidro} \approx 70 \text{ GPa}$; $H_{vidro} \approx 78 \text{ GPa}$) e no trabalho de Saha e Nix [140] para filmes de Al e W sobre Si, Al, vidro e safira ($E_{saph} \approx 440 \text{ GPa}$; $H_{saph} \approx 440 \text{ GPa}$). A Figura 2.57 ilustra as curvas de E e H em função de h/t para filmes de Al sobre os diferentes substratos, determinados pelo método de Oliver e Pharr.

Analisando as curvas na Figura 2.57 é possível observar que o módulo de elasticidade é crescente até atingir um patamar para o valor de E_s enquanto a dureza cresce continuamente, mas com taxas diferentes ao longo de h/t . Para a relação $E_f \approx E_s$ a região de patamar de E é atingida para valores $h/t \approx$

0,5 e para a relação $E_f < E_S$ a região de patamar é alcançada para valores de $h/t \geq 1$.

Em contraste, as curvas de dureza apresentam uma característica independente da relação E_f/E_S . É possível observar que a variação de H apresenta duas taxas diferentes e que estão separadas no limite de $h/t \approx 1$. Para penetrações maiores que a espessura do filme a taxa de variação de H é maior que em penetrações menores que a espessura do filme.

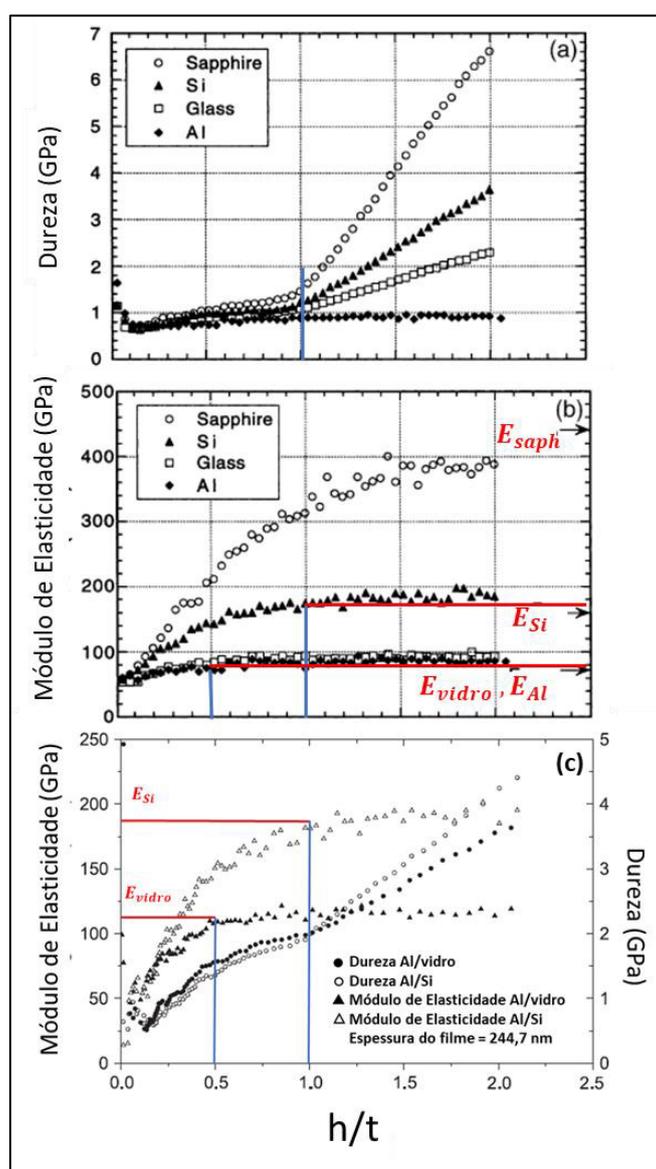


Figura 2.57 – Dureza e módulo de elasticidade de um filme de Al sobre diferentes substratos em função de h/t . (a, b) Adaptado de [140] e (c) adaptado de [102].

Os dados da Figura 2.58 permitem uma estimativa da espessura do filme fino. A partir das curvas de dureza a espessura pode ser estimada pela fronteira da variação de dureza e a partir das curvas de E , e sabendo a relação E_f/E_s , a espessura pode ser estimada pela região de patamar.

As informações reportadas até o momento foram para o caso de um filme dúctil sobre substrato frágil. Entretanto, Saha e Nix [140] também avaliaram as curvas de E e H para a relação contrária, ou seja, de um filme frágil sobre substrato dúctil. A investigação foi realizada para filmes de W ($E_W \approx 400 \text{ GPa}$; $H_W \approx 14 \text{ GPa}$) sobre os quatro substratos mencionados anteriormente e as curvas de H e E , obtidas pelo método de Oliver e Pharr estão ilustradas na Figura 2.58.

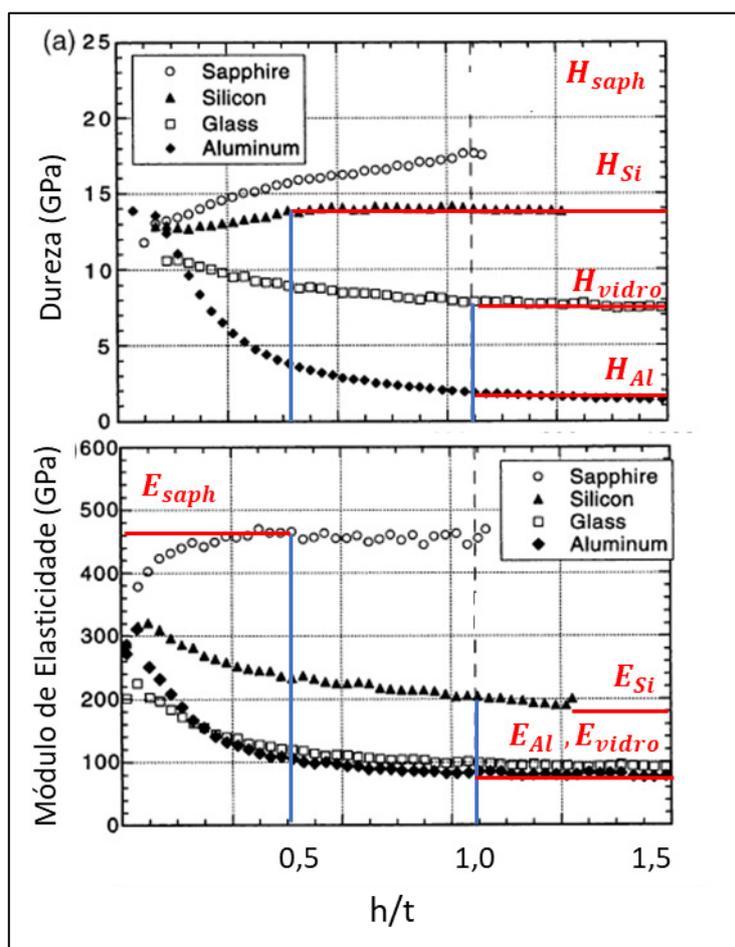


Figura 2.58 – (a) Dureza e (b) módulo de elasticidade de um filme de W sobre diferentes substratos em função de h/t . Adaptado de [140].

A primeira consideração das curvas ilustradas na Figura 2.58 é que a deposição sobre safira foge a relação filme frágil sobre substrato dúctil e não será abordada. Os valores de E decrescem em função de h/t , atingindo um patamar para $h/t > 1,0$. Para o caso de $E_f \gg E_s$ a região de patamar é atingida para $h/t \approx 1,0$ e para o caso de $E_f > E_s$ essa região é atingida para $h/t > 1,0$. Os valores de E atingido são similares aos módulos de elasticidade dos substratos.

Em contraste ao que foi observado para filmes dúcteis sobre substratos frágeis, as curvas de H apresentam uma região de patamar. Para os substratos de Si, Al e vidro são observadas duas características: (i) quando $H_f \approx H_s$ uma região de patamar é atingida para $h/t \leq 1,0$ e (ii) quando $H_f > H_s$ uma região de patamar é atingida para $h/t \approx 1,0$. Os valores de H da região de patamar coincidem com as durezas dos substratos.

Os dados da Figura 2.58 permitem uma estimativa da espessura do filme fino. A partir das curvas de dureza a espessura pode ser estimada pela região de patamar, sabendo a relação H_f/H_s e quando $H_f > H_s$, e a partir das curvas de E , sabendo a relação E_f/E_s e quando $E_f \gg E_s$, a espessura pode ser estimada pela região de patamar.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Substratos de Aço Inoxidável AISI 316L

Os substratos utilizados neste trabalho possuem geometria de discos com espessura de 1 mm e diâmetro de 15mm. Estes foram produzidos por processo de eletroerosão a partir de uma chapa de aço inoxidável AISI 316L fornecida pela empresa AÇOMIX, cuja composição está indicada na Tabela 2.2.

Posteriormente, os substratos foram lixados com lixas 400-2500, polidos com suspensão de diamante DiaDuo-2 (3 μ m) da marca Struers em um pano metalográfico, limpos em álcool isopropílico e separados para a pulverização magneto-catódica. Todos os materiais utilizados nesta etapa foram fornecidos pela empresa Arotec S.A. Indústria e Comércio. Um esquema das dimensões dos discos e imagem do substrato pós polimento estão ilustrados na Figura 3.1.

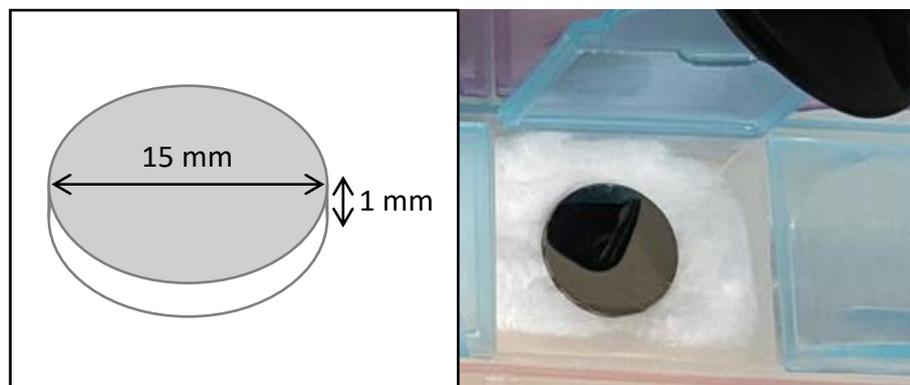


Figura 3.1 – Dimensões do disco de aço inoxidável AISI 316L e o mesmo após polimento para uso como substrato.

3.2 Pulverização Magneto-Catódica

A pulverização magneto-catódica foi realizada em um equipamento Sputtering AJA Orion 8 Phase IJ, instalado no LNNano/CNPEM, e ilustrado na Figura 3.2, junto a um esquema da câmara do equipamento. Os alvos metálicos de Ti, Nb e Zr possuem 51 mm de diâmetro, espessura de 3 mm, 99,99% de pureza e foram fornecidos pela empresa Macashew Tecnologias. Os alvos foram montados em geometria confocal, direcionados ao substrato e, para cada deposição, densidades de potência independentes foram aplicadas a

cada um deles. Além disso, o porta-amostra do equipamento permite o uso de substratos com até 76 mm de diâmetro. Os parâmetros fixos de operação do equipamento estão indicados na Tabela 3.1 e as densidades de potência aplicadas em cada alvo na Tabela 3.2, assim como as composições nominais previstas para cada deposição. Foram feitas quatro amostras com cada composição nominal, totalizando 12 amostras.

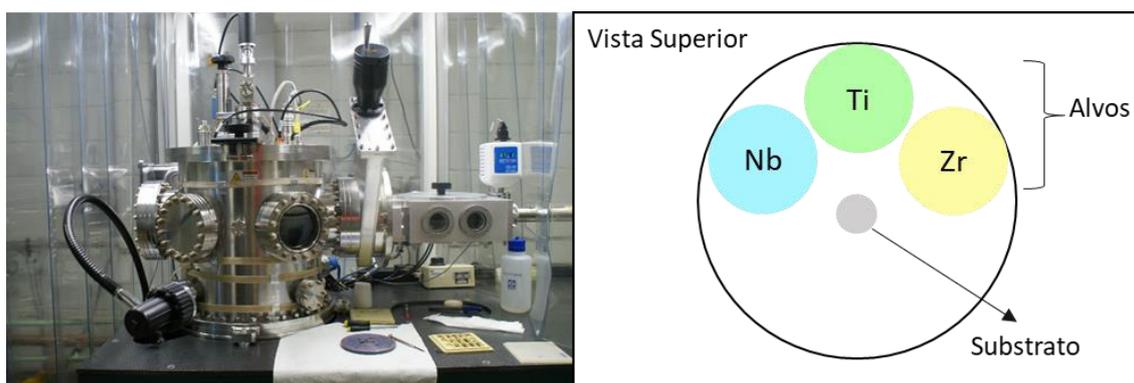


Figura 3.2 - Equipamento Sputtering AJA Orion 8 Phase IIJ, instalado no LNNano/CNPEM, e um esquema da posição dos alvos dentro da câmara.

Tabela 3.1- Parâmetros fixos utilizados na pulverização magneto-catódica.

Temperatura (°C)	Espessura do Filme (nm)	Pressão Base (Torr)	Pressão de Trabalho (mTorr)	Fluxo de Argônio (sccm)	Z*	Tempo de deposição (min)
200	450	$4 \times 10^{-8} - 1 \times 10^{-7}$	3	20	40	70

*Z: posição do porta-amostra, relacionado com a distância entre o porta-amostra e os alvos.

Tabela 3.2 – Composições nominais desejadas e densidades de potência aplicadas aos alvos.

Ligas (%at.)	Ligas (%p/p)	Densidade de Potência Ti (W/cm ²)	Densidade de Potência Nb (W/cm ²)	Densidade de Potência Zr (W/cm ²)
Ti-5Nb-20Zr	Ti-8Nb-31Zr	300	30	60
Ti-15Nb-20Zr	Ti-22Nb-29Zr	300	80	60
Ti-30Nb-20Zr	Ti-40Nb-26Zr	250	100	60

As potências e espessuras utilizadas neste trabalhos foram baseadas nos trabalhos de Tallarico *et al* e Gonzalez *et al* [134, 138].

3.3 Caracterização

Após a deposição, foram conduzidas caracterizações para avaliar suas propriedades morfológicas, cristalográficas, químicas e mecânicas. As técnicas empregadas neste trabalho foram microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS), difração de raios-X (DRX e GIXRD), Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) e nanoindentação.

3.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)/ Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS)

As análises de MEV foram realizadas em um equipamento Phillips XI-30 FEG, com voltagem de aceleração variando entre 10 e 40 kV, com detectores de elétrons secundários (SE) e elétrons retro espalhados (BSE), instalado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE/UFSCar), e ilustrado na Figura 3.3.



Figura 3.3 – Microscópio eletrônico Phillips XI-30 FEG, instalado no LCE/UFSCar.

Além disso, este MEV possui um moderno sistema de EDS da marca Bruker que permite a realização de microanálise química com rápido mapeamento de composição química.

3.3.2 Espectroscopia por Fluorescência de Raios-X (XRFS)

As análises de XRFS foram realizadas utilizando um equipamento Shimadzu 720 com fonte de raios-X de Rh. Os parâmetros de operação foram tensão de 40KV, corrente de 30mA, resfriamento por nitrogênio e atmosfera à vácuo. O equipamento está localizado no Laboratório de Metalurgia do Instituto Federal do Mato Grosso do Sul (IFMS), e ilustrado na Figura 3.4.



Figura 3.4 – Espectrômetro de fluorescência de raios-X Shimadzu 720, instalado no IFMS.

3.3.3 Difração de Raios-X (DRX/GIXRD)

As análises por difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro de raios-X da marca Bruker, modelo D8 Advance ECO, em geometria Bragg-Brentano com diâmetro de goniômetro de 250 mm, instalado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE/UFSCar). A fonte de raios-X é um tubo com ânodo de cobre com linha de emissão característica de 1,5405 Å (Cu-K α_1), que opera com uma voltagem de 40 kV e corrente de 25 mA. Este difratômetro possui um detector de alta velocidade modelo SSD 160 que permite a aquisição rápida de padrões de difração com elevada contagem de picos. O equipamento está ilustrado na Figura 3.5.



Figura 3.5 - Difratômetro de raios-X da marca Bruker, modelo D8 Advance ECO, instalado no LCE/UFSCar.

Todas as amostras foram analisadas em uma faixa de varredura em 2θ de 20 a 90°, com um passo padrão de 0,02° e tempo de varredura de 30 minutos.

3.3.4 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)

As análises de XPS foram realizadas em um espectrômetro de raios-X convencional da marca Scienta-Omicron, modelo ESCA+ com analisador hemisférico de alto desempenho (EAC2000), uma fonte monocromática de raios-X Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV). A pressão de operação na câmara de ultra vácuo durante a análise é na faixa de 10^{-9} Pa. Um neutralizador de carga (CN10) foi utilizado para remover efeitos de carga na superfície. O equipamento está localizado no Grupo de Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas (NACa) – FCM-IFSC-USP e ilustrado na Figura 3.6.

Além do espectro exploratório, foram obtidos também os espectros de alta resolução de: C $_{1s}$, O $_{2s}$, Ti $_{2p}$, Zr $_{3d}$ e Nb $_{3d}$. O espectro de alta resolução foi obtido com energia de passo constante de 20,0 eV com um intervalo de 0,05 eV por passo.



Figura 3.6 - Espectrômetro de raios-X da marca Scienta-Omicron, modelo ESCA +, instalado no NACa – FCM-IFSC-USP.

3.3.5 Ensaio de Nanoindentação

Os ensaios de nanoindentação foram realizados utilizando um nanoindentador da marca Anton Paar, modelo NHT², localizado no Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV/UFSCar), ilustrado na Figura 3.7.

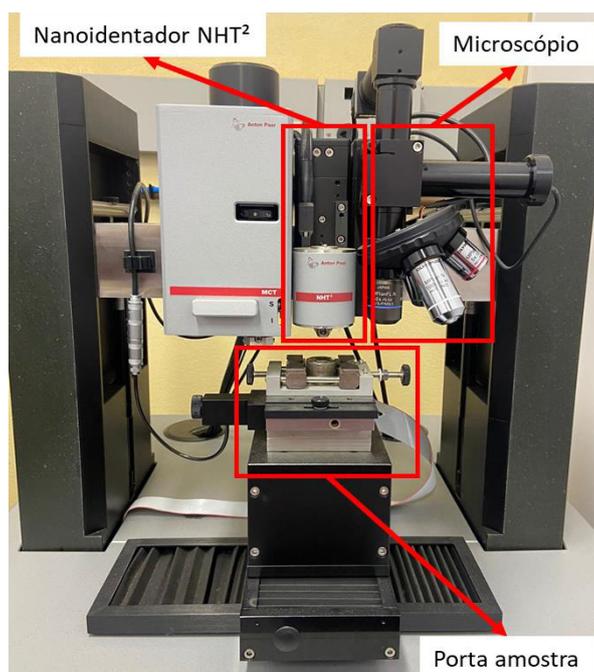


Figura 3.7 – Nanoindentador NHT² da marca Anton Paar, com microscópio auxiliar e porta-amostra indicados. Localizado no LaMaV/UFSCar.

O equipamento permite a avaliação do módulo de elasticidade (E), em temperatura ambiente, como função da profundidade de contato e pelo método de Oliver e Pharr [156]. Além disso também fornece os valores de dureza Vickers pelo método de indentação (ASTM C1327-15) O equipamento possui um indentador de diamante Vickers ($\alpha=136^\circ$) e pode operar em dois modos distintos, um com variação de força (mínimo de 0,01 N) e outro com variação de penetração em nanômetros. Previamente aos ensaios foi realizada a calibração do equipamento e da área da ponta do indentador com uma amostra padrão de sílica fundida, fornecida pela Anton Paar.

Os ensaios foram realizados no modo de profundidade de penetração, em matrizes de indentação 3x2, no modo multiciclos progressivo e com 6 ciclos

para todas as amostras. Os parâmetros utilizados nas análises de todas as amostras estão indicados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Parâmetros utilizados nos ensaios de nanoindentação

Configuração dos Ensaio	
Modo	Multiciclos Progressivos
Taxa de aquisição (Hz)	10
Número de ciclos	6
Tipo de carregamento	Linear
Primeira profundidade (nm)	50
Profundidade de descarga (nm)	10
Profundidade máxima (nm)	350
Taxa de carregamento (nm/min)	500
Taxa de descarregamento (nm/min)	1000
Pausa (s)	15
Pausa entre ciclos (s)	10
Configurações do Equipamento	
Distância de aproximação (nm)	2000
Velocidade de aproximação (nm/min)	1000
Velocidade de retração (nm/min)	2000

A escolha pelo modo de profundidade de penetração se deve ao fato de a carga mínima do equipamento ser muito alta (0,01 N). Em ensaios de multiciclos progressivos a primeira penetração ocorreria em profundidade grande, em torno de 200 nanômetros, e com intervalos de penetração também em nanômetros. Além disso, o tempo de pausa entre carga e descarga para cada ciclo foi reduzido a 15 s devido à imprecisão do equipamento manter cargas muito baixas (<0,01 N).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e discussões deste trabalho estão na ordem de caracterização estrutural, química, cristalográfica, propriedades físicas/mecânicas e discussão geral. Os resultados são discutidos individualmente para cada técnica de caracterização e, posteriormente, na são discutidas as relações entre as características estruturais, químicas, cristalográficas e propriedades mecânicas de cada amostra depositada.

4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS)

A Figura 4.1 ilustra as micrografias obtidas por MEV da microestrutura e o mapeamento químico por EDS, ambos topográficos, dos filmes depositados. Cada coluna da Figura 4.1 é referente a uma amostra enquanto as linhas são referentes às diferentes imagens ou mapeamentos.

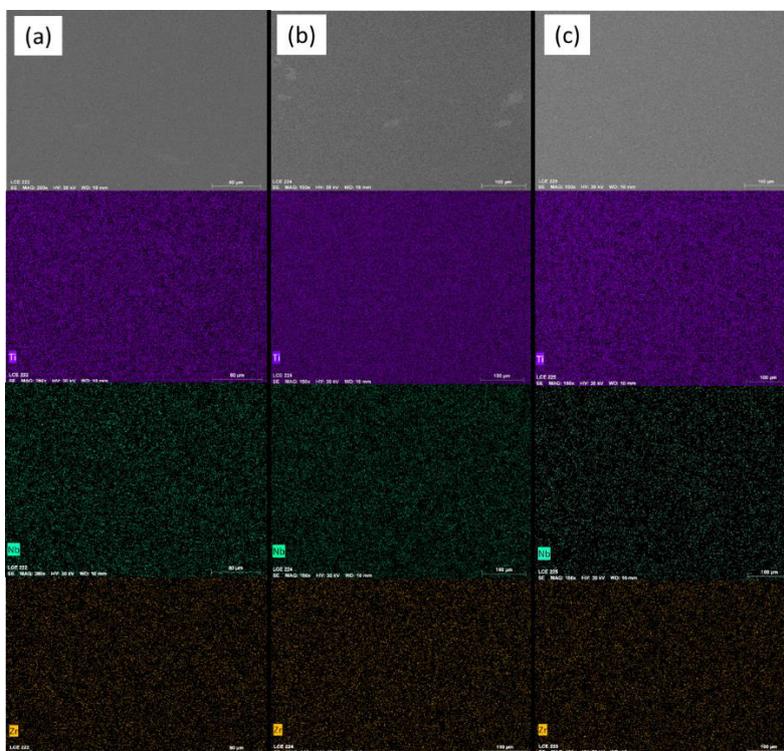


Figura 4.1 – Micrografias de MEV no modo SE e mapeamento químico por EDS a 30kV das amostras (a) Ti-5Nb-20Zr, (b) Ti-15Nb-20Zr e (c) Ti-30Nb-20Zr. Cada coluna representa uma amostra.

A partir das imagens da Figura 4.1 é possível observar que as amostras apresentam uma distribuição homogênea dos elementos ao longo da superfície e que a micrografia obtida no modo SE não apresenta características visíveis em grande escala ($100\ \mu\text{m}$).

Análises quantitativas por EDS das amostras foram realizadas para as mesmas áreas da Figura 4.1. As composições obtidas estão indicadas na Tabela 4.1, em que é possível observar pequenos desvios em relação à composição nominal almejada. De forma a simplificar as discussões subsequentes as amostras foram denominadas em função da concentração atômica de Nb obtida por EDS, de forma que uma composição Ti-XNb-Zr foi denominada (X).

Tabela 4.1 – Composições obtidas por EDS a 25 kV, em %at e %p/p, dos recobrimentos e a denominação das amostras.

Composição Nominal (%at.)	Composição EDS (%at.)	Composição EDS (%p/p)	Denominação
Ti₇₅Nb₅Zr₂₀	Ti₇₅Nb₉Zr₁₆	Ti-14Nb-25Zr	(09)
Ti₆₅Nb₁₅Zr₂₀	Ti₆₂Nb₂₃Zr₁₅	Ti-33Nb-21Zr	(23)
Ti₅₀Nb₃₀Zr₂₀	Ti₅₄Nb₃₀Zr₁₆	Ti-41Nb-21Zr	(30)

Micrografias topográficas de maior magnificação foram obtidas para todas as amostras e estão ilustradas na Figura 4.2. As amostras (09) e (30) apresentam uma microestrutura similar entre si, em que é possível observar poros ao longo da superfície e grãos de dimensões nanométricas. Os grãos em ambas as amostras apresentaram uma morfologia de facetadas, sendo esta característica mais acentuada para a amostra (09). Além disso, é possível observar, em menor quantidade, grãos alongados na amostra (09).

A amostra (23) possui uma microestrutura com características distintas das demais amostras. A quantidade de poros ao longo da superfície é menor que das amostras (09) e (30) enquanto os grãos apresentam uma morfologia alongada e com pontas arredondadas.

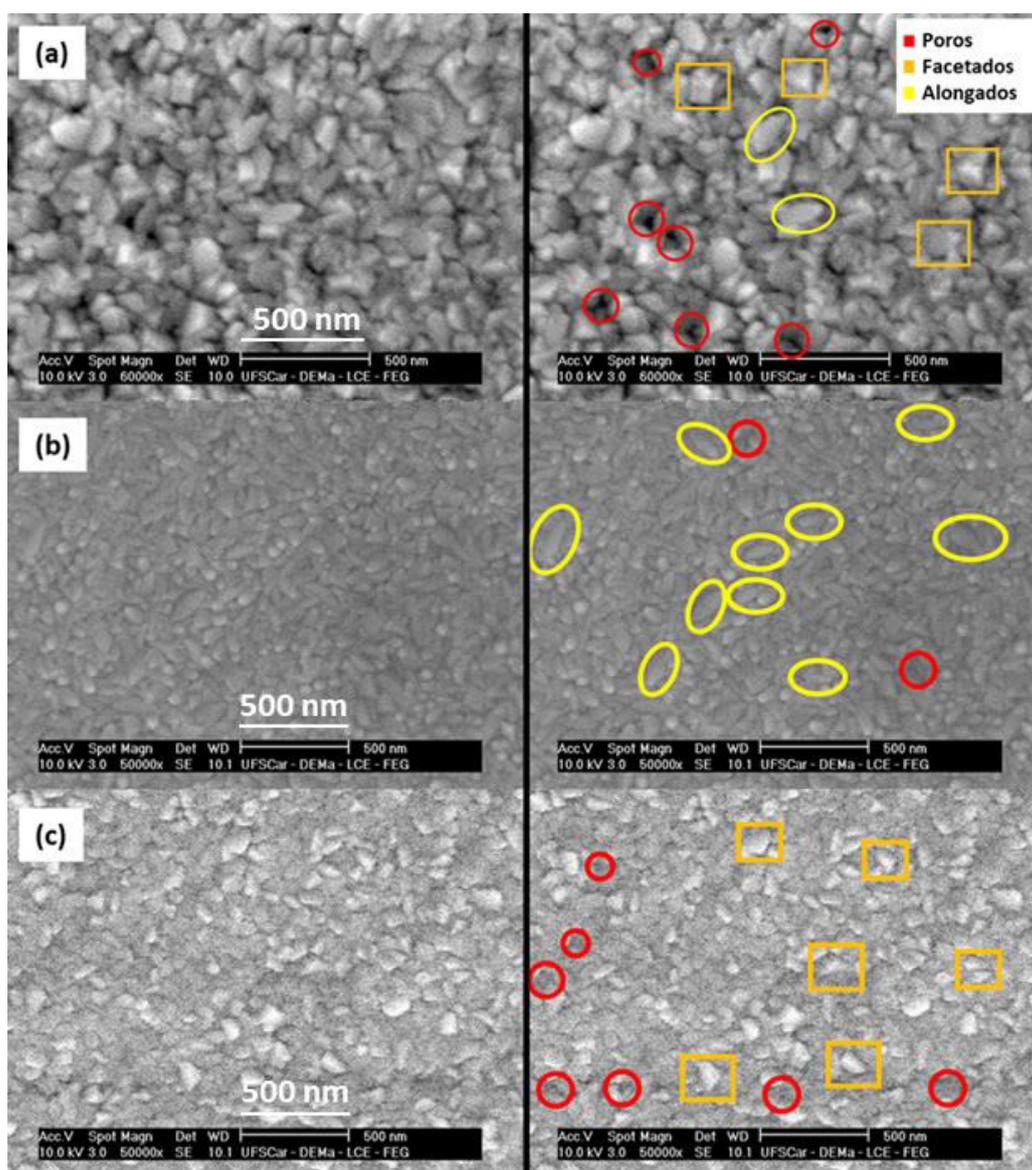


Figura 4.2 – A esquerda, micrografias de MEV no modo SE a 10kV, e à direita, indicações das morfologias para as amostras (a) (09), (b) (23) e (c) (30).

Além das microestruturas, foi realizada uma avaliação quantitativa dos grãos para cada uma das amostras utilizando o software ImageJ. A Tabela 4.2 indica a média e o desvio padrão dos grãos enquanto a Figura 4.3 ilustra a distribuição de tamanhos de grão para cada uma das amostras. No caso da amostra (23) os tamanhos avaliados foram divididos em espessura, pelas pontas arredondadas, e comprimento, pelos alongamentos. A distribuição dos tamanhos de grão apresenta boa correlação com a média e desvio padrão obtidos para os grãos de todas as amostras.

Tabela 4.2 – Média e desvio padrão dos tamanhos de grão das amostras.

Amostra	Tamanho de Grão Médio (nm)	Desvio Padrão do Tamanho (nm)	Comprimento Médio (nm)	Desvio Padrão do Comprimento (nm)
(09)	119,6	24,0	-	-
(23)	58,9	12,6	131,8	25,1
(30)	89,1	22,1	-	-

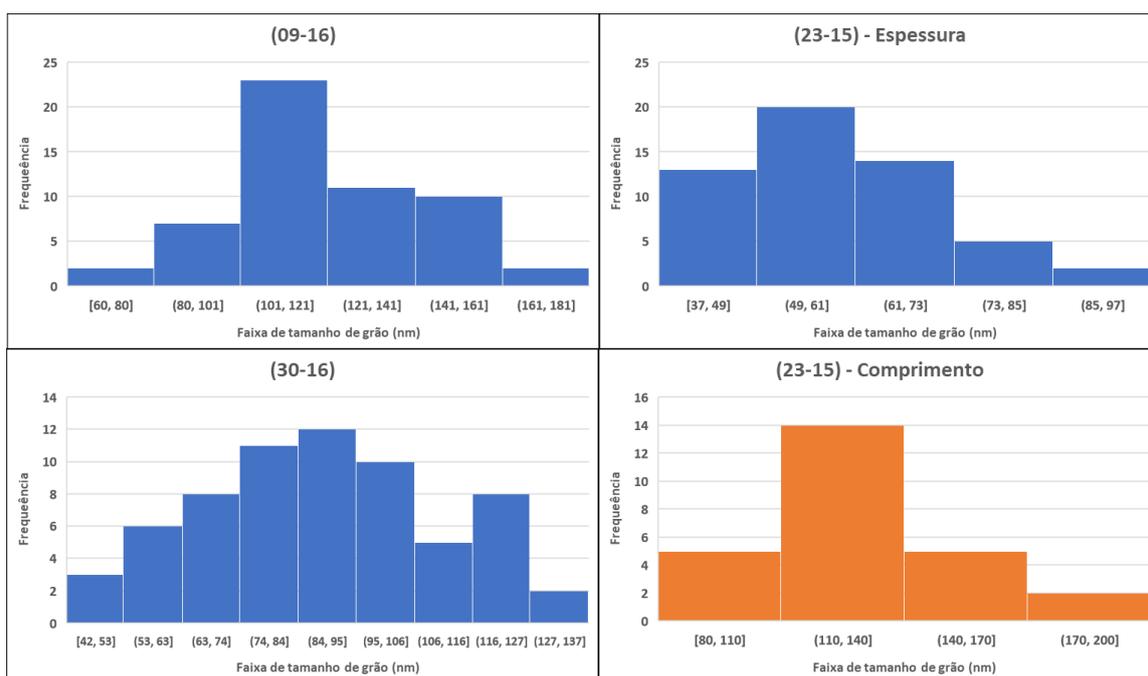


Figura 4.3 – Distribuição do tamanho de grão ao longo da superfície das amostras.

A partir das morfologias e tamanhos de grão obtidas não foi observada uma relação explícita com o aumento do teor de Nb. As amostras (09), (23) e (30) apresentam morfologias facetadas, alongada e facetadas, respectivamente. Além disso, considerando somente o comprimento dos grãos alongados, o tamanho de grão médio obtido para as amostras (09), (23) e (30) foram 120, 132 e 89 nm, respectivamente. Entretanto, é observada uma relação entre o tamanho de grão e a morfologia, em que grãos facetados são menores em comparação com o comprimento dos grãos alongados.

Como mencionado anteriormente, não houve uma relação explícita entre a microestrutura e o teor de Nb. Sendo assim, uma maneira alternativa de avaliar a microestrutura dos filmes finos é a partir da relação de potências

utilizadas na deposição por *sputtering*. Desta forma, é possível uma comparação com outros trabalhos na literatura cujos filmes finos foram depositados pela mesma técnica.

Yan *et al* [137] elaboraram uma biblioteca composicional para filmes do sistema Ti-Nb-Zr, sendo reportadas as características topográficas e a microestrutura da seção transversal em função da distância entre os alvos de Ti, Nb e Zr e o substrato. A Figura 4.4 ilustra o esquema da metodologia de deposição, em que uma máscara metálica foi utilizada para cobrir o substrato, restringindo a deposição aos orifícios da máscara.

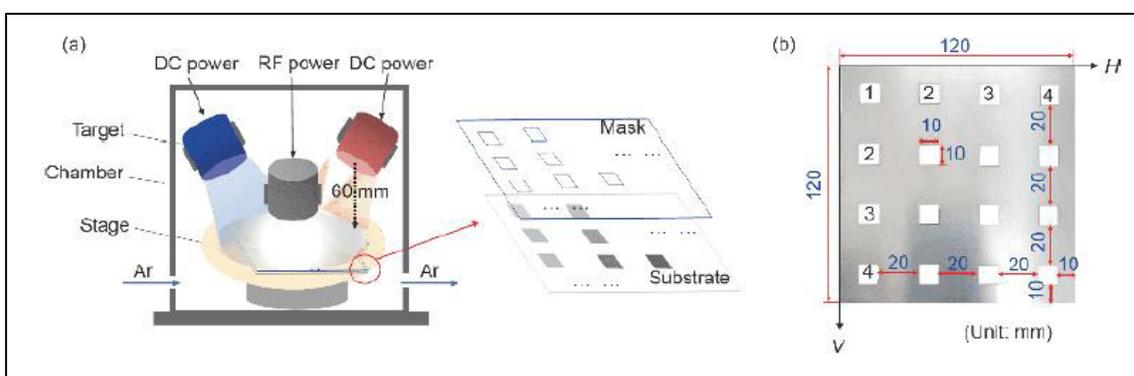


Figura 4.4 - (a) Diagrama esquemático da preparação para a deposição dos recobrimentos do sistema Ti-Nb-Zr e (b) máscara utilizada para limitar as deposições [137].

A Figura 4.5 ilustra o mapa de microestruturas obtidas em relação aos alvos metálicos. Os autores dividiram o mapa em 16 regiões, denominadas de 1-1 até 4-4, e indicaram a microestrutura da seção transversal por zonas separadas pelas linhas tracejadas.

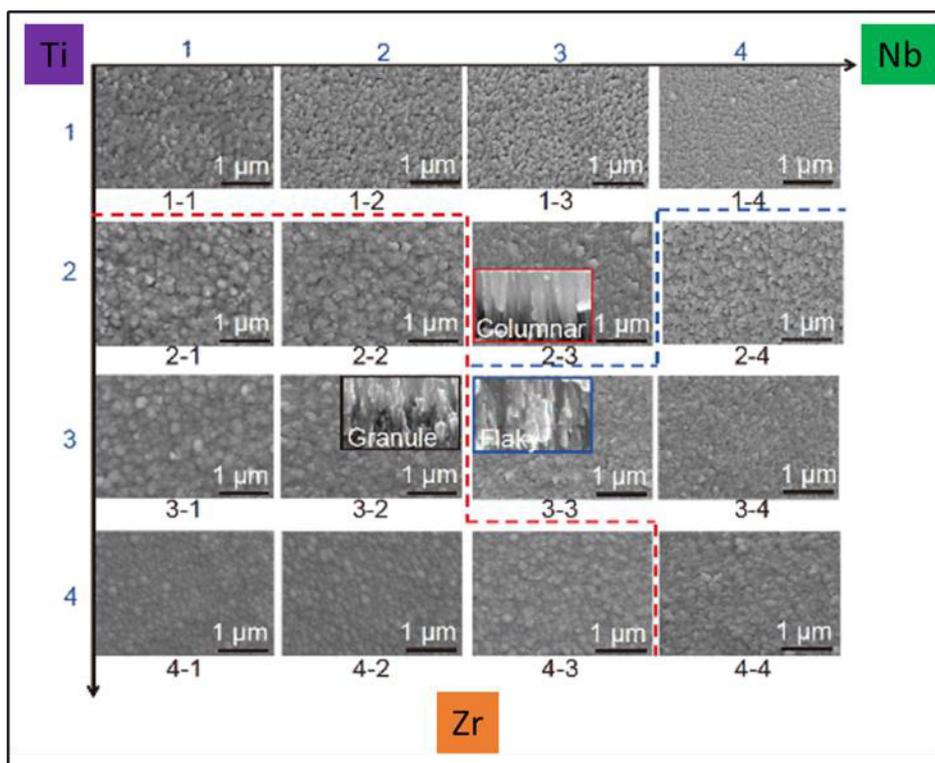


Figura 4.5 – Microestruturas obtidas por MEV em relação aos alvos de Ti, Nb e Zr. Adaptado de Yan *et al* [137].

As três regiões indicam a seguinte relação entre a topografia e a seção transversal: (i) piramidal - colunar, (ii) esféricas - granular e (iii) facetada – lamelar. Algumas considerações foram feitas para uma melhor comparação dos trabalhos. A primeira de que a morfologia esférica se assemelha às pontas arredondadas dos grãos obtidos para a amostra (23) deste trabalho, e a segunda, de que as características piramidal e facetada são muito similares e podem ser englobadas em uma única categoria. Entretanto, é importante mencionar que no mapa de Yan *et al* [137] não foi constatado um alongamento dos grãos em nenhuma microestrutura ou a presença de poros.

Além da comparação de morfologias, o tamanho de grão pode ser avaliado qualitativamente a partir do estudo de Yan *et al* [137], ilustrado na Figura 4.6. A microestrutura observada próxima aos alvos de Nb e Zr é mais refinada em comparação com a microestrutura próxima ao alvo de Ti, um indício que átomos energéticos mais pesados exerceram maior influência no refinamento dos grãos do filme. Além disso, as microestruturas na região

intermediária de deposição apresentaram grãos relativamente maiores que as regiões periféricas, indicando que conforme a energia dos átomos incidentes diminui o tamanho de grão aumenta.

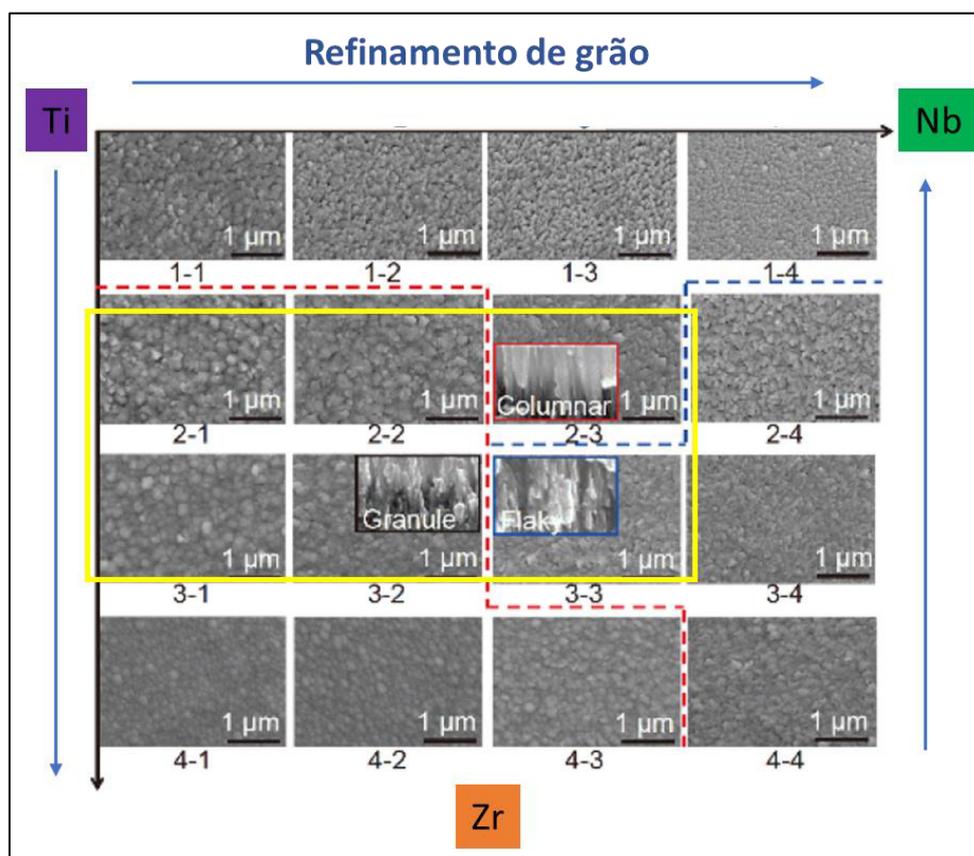


Figura 4.6 – Morfologia topográfica da biblioteca composicional estudada por Yan *et al* [137] com a indicação dos alvos (Ti/Nb/Zr), tendência de refinamento (setas azuis) e região intermediária (amarelo).

Desta forma, pode-se correlacionar os resultados obtidos por Yan *et al* [137] com os deste trabalho a partir da relação entre as potências utilizadas, o mapa da biblioteca composicional e as microestruturas topográficas deste trabalho.

A amostra (09) foi processada com potências de 300, 30 e 60 W para os alvos de Ti, Nb e Zr, respectivamente. Ela apresentou grãos facetados e um tamanho intermediário entre todas as amostras. Essa característica pode ser relacionada com a região 1-1 da Figura 4.6, em que a região está próxima ao alvo de Ti e distante do alvo de Nb. A consideração para essa semelhança é

que a potência de Ti utilizada (300 W) predomina sobre as potências utilizadas nos alvos de Nb e Zr, que foram 30 e 60 W, respectivamente. Além disso, na região 1-1 é constatado que a topografia apresenta uma morfologia facetada, o que coincide com as características topográficas da amostra (09).

A amostra (23) foi processada com potências de 300, 80 e 60 W para os alvos de Ti, Nb e Zr, respectivamente. Ela apresentou grãos alongados com pontas arredondadas e o maior tamanho entre todas as amostras. Nenhuma das microestruturas do estudo de Yan *et al* [137] apresentou a mesma morfologia topográfica, porém, na região intermediária da Figura 4.6 uma morfologia esférica é predominante. Estimando que esta morfologia é a mais próxima da obtida para a amostra (23) a região que melhor se compara é a 2-2 em que os grãos apresentam um tamanho superior aos da região 1-1. Essa comparação entre as regiões 1-1 e 2-2 coincide com o que foi observado entre as amostras (09) e (23), tanto em morfologia quanto em tamanho de grão. Desta forma, a potência de Ti (300 W) ainda é predominante, mas o aumento na potência de Nb para 80 W e a proximidade com a potência de Zr (60 W) desloca a microestrutura para uma região intermediária da Figura 4.4, que está um pouco mais próxima do alvo de Nb e mais afastada do alvo de Ti.

A amostra (30) foi processada com potências de 250, 100 e 60 W para os alvos de Ti, Nb e Zr, respectivamente. Ela apresentou grãos facetados e o menor tamanho entre todas as amostras. Desta forma a região esperada, na Figura 4.6, deve se aproximar do alvo de Nb, devido ao aumento da potência, e se afastar dos alvos de Ti e Zr. O afastamento em relação ao alvo de Ti é considerado devido à redução de potência para 250 W e em relação ao alvo de Zr devido à potência de Nb ser acrescida consideravelmente em comparação à potência de Zr. As regiões que melhor se adequam a essas condições seriam as 1-3 e 1-4 cujas microestruturas apresentam morfologias facetadas, o que coincide com as características topográficas da amostra (30).

De acordo com as considerações feitas e a discussão das relações de potência a variação de morfologia e tamanho de grão apresenta uma boa consistência com o mapa elaborado por Yan *et al* [137]. A Figura 4.7 ilustra a

transição das amostras (09), (23) e (30) entre as regiões da biblioteca composicional de acordo com as justificativas feitas anteriormente.

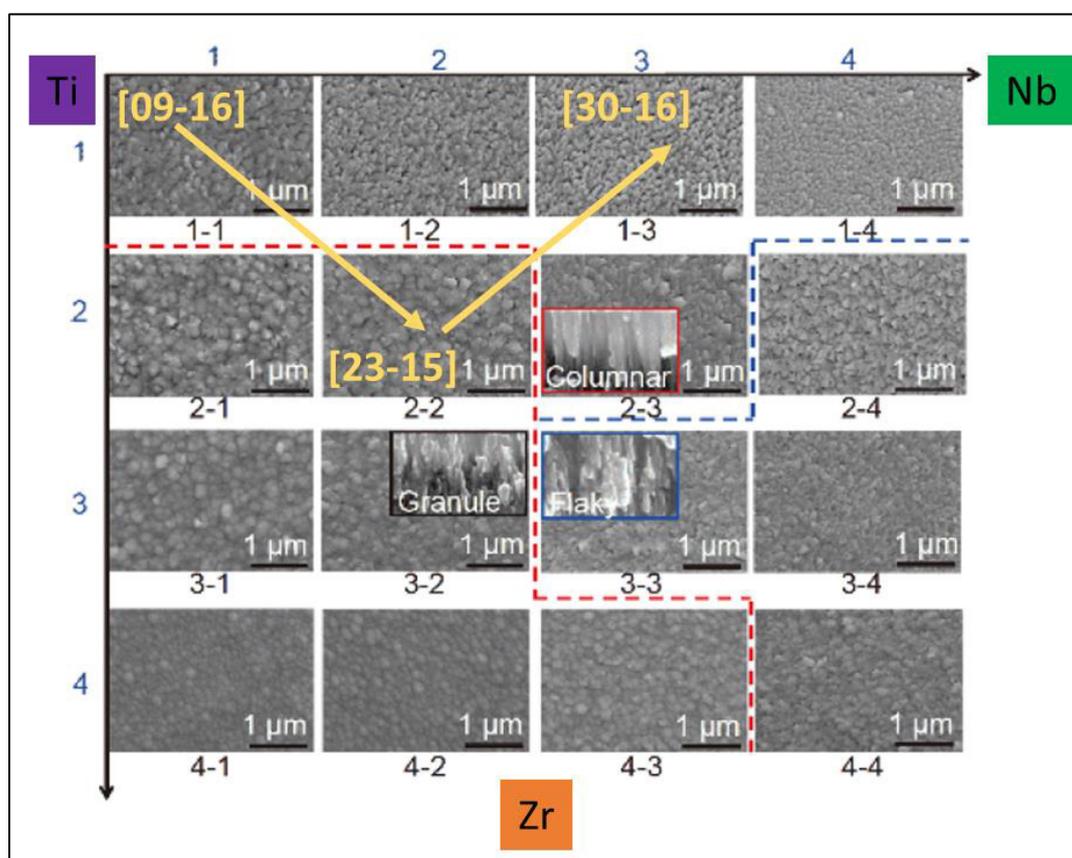


Figura 4.7 – Transição das amostras (09), (23) e (30) entre as regiões da biblioteca composicional de Yan *et al* [137].

Outra possibilidade a ser avaliada pela biblioteca composicional é a correlação entre as características topográficas e a morfologia da seção transversal. Como pode ser observado na Figura 4.7 as morfologias de superfície observadas por Yan *et al* [137] são relacionadas a diferentes microestruturas da seção transversal. Desta forma, é esperado que as amostras apresentem grãos colunares ou granulares ao longo da seção transversal. Entretanto, não foi possível obter micrografias da seção transversal das amostras (09), (23) e (30) para fins de comparação.

Microestruturas topográficas similares às das amostras (09) e (30) foram obtidas por Yang *et al* [135] para filmes de composição Ti-20Nb-XZr ($3,6 < X < 12,7\%$ at). Destes, os filmes Ti-20Nb-5,6Zr e Ti-20Nb-12,7Zr apresentaram

morfologias facetadas e tamanhos de grão similares aos das amostras (09) e (30), respectivamente. A Figura 4.8 ilustra a comparação entre as microestruturas obtidas por ambos os trabalhos e a Tabela 4.3 indica a relação de potências utilizadas junto das características microestruturais observadas.

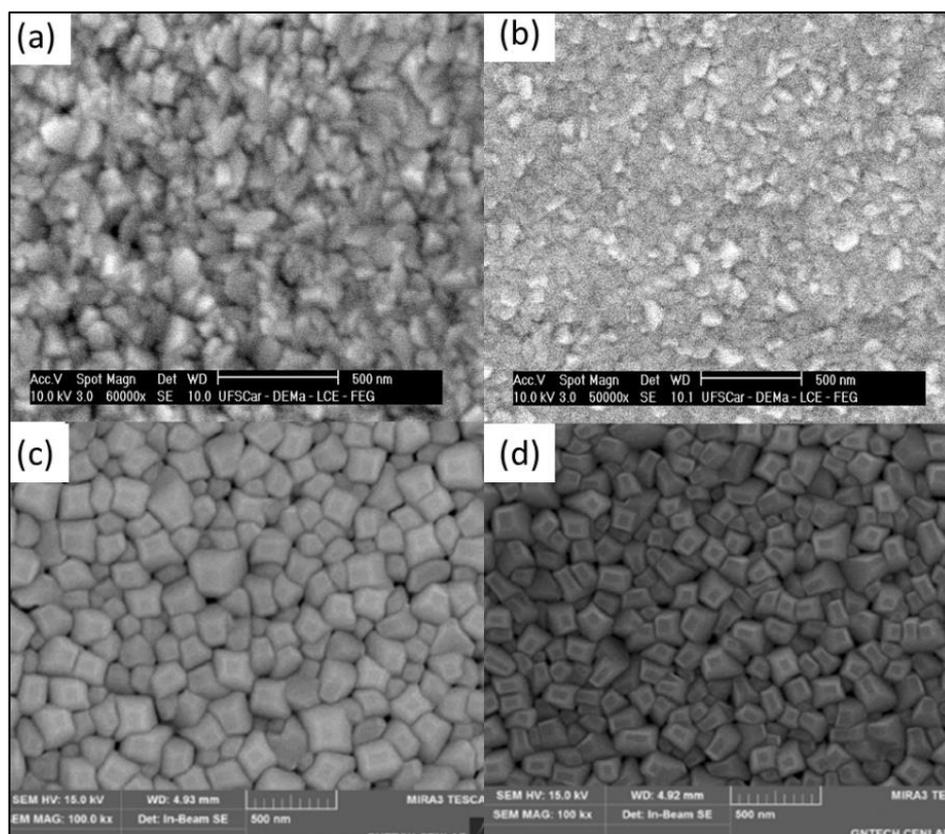


Figura 4.8 – Comparação entre as microestruturas das amostras (a) (09), (b) (30), (c) Ti-20Nb-5,6Zr [135] e (d) Ti-20Nb-12,7Zr [135].

Tabela 4.3 - Relação de potências utilizadas e características microestruturais observadas [134].

Amostra	Relação de Potências (Ti:Nb:Zr)	Tamanho de Grão Médio (nm)	Morfologia dos Grãos	Ref.
(09)	40:4:8	119	Facetado	Este trabalho
(30)	40:16:10	89	Facetado	Este trabalho
Ti-20Nb-5,6Zr	40:14:1	125	Facetado	[135]
Ti-20Nb-12,7Zr	40:13:7	94	Facetado	[135]

Os dados apresentados da Tabela 4.3 apresentam indícios de como as potências aplicadas aos alvos podem influenciar a microestrutura. Conforme as potências de Nb/Zr aumentam em relação à potência de Ti o tamanho de grão foi reduzido. Isso pode ser observado pela comparação entre as amostras (09) e (30) ou entre as amostras Ti-20Nb-5,6Zr e Ti-20Nb-12,7Zr. O mesmo fenômeno foi observado na biblioteca composicional de Yan *et al* [137], em que filmes depositados próximos aos alvos de Nb e Zr apresentaram uma microestrutura mais refinada em comparação aos filmes próximos do alvo de Ti ou da região intermediária.

Através dos dados coletados da literatura e desse trabalho o refinamento dos grãos está presente para filmes depositados com uma razão de potências $(Nb + Zr)/Ti > 0,5$. Conforme essa razão aumenta o tamanho de grão é reduzido, como pode ser observado para as amostras Ti-20Nb-12,7Zr e (30) que apresentaram razões $(Nb + Zr)/Ti$ de 0,525 e 0,65 e tamanhos de grão de 94 e 89 nm, respectivamente. Para razões abaixo de 0,5 as microestruturas apresentam grãos maiores, mas sem relação direta com a razão indicada anteriormente.

As micrografias topográficas de Yang *et al* [135] indicam que, independentemente do teor de Zr, existem poros na superfície dos filmes. Entretanto, a porosidade ao longo da seção transversal apresentou uma dependência sobre a adição de Zr. Conforme o teor de Zr aumenta é observada uma transição na morfologia da seção transversal de poros interconectados para uma estrutura mais densa, formada por grãos colunares/granulares. Resultados similares foram reportados por Gonzalez *et al* para filmes depositados com teores crescentes de Zr.

Conforme discutido anteriormente, na comparação das amostras deste trabalho com a biblioteca composicional de Yan *et al*, é esperado que, durante o crescimento do filme, as amostras (09), (23) e (30) apresentem grãos colunares/granulares ao longo da espessura. Os trabalhos de Yang *et al* e Gonzalez *et al* indicaram que a densificação da estrutura do filme ocorreu pelo aumento do teor de Zr, associada a um crescimento colunar conforme a concentração de Zr aumentou.

Nenhuma associação das amostras deste trabalho pôde ser feita em relação às regiões do SZD, devido à impossibilidade de se obter micrografias da seção transversal. Entretanto, os resultados dos demais trabalhos obtidos na literatura indicam que os filmes devem apresentar uma estrutura mais densa, associada ao crescimento de grãos colunares/granulares ao longo da espessura, devido ao teor de Zr das amostras ser de 15%at.

Os pontos chave do que foi discutido sobre os resultados de MEV/EDS estão listados abaixo:

(i) Resultados de EDS indicaram uma composição homogênea ao longo da superfície.

(ii) As composições obtidas por EDS divergem das composições nominais esperadas.

(iii) As amostras (09), (23) e (30) apresentaram tamanhos de grão médios em torno de 120, 59 e 89 nm, respectivamente.

(iv) Diferentes morfologias e tamanhos de grão foram observados para amostras e sem relação explícita com o aumento no teor de Nb.

(v) Todas as amostras apresentaram poros ao longo da superfície, sendo a amostra (23) a de menor porosidade.

(vi) A morfologia e tamanho dos grãos foram associados às potências utilizadas durante as deposições de forma a comparar as microestruturas deste trabalho com os trabalhos da literatura.

(vii) O refinamento de grãos da superfície foi observado para amostras em que a razão de potências $(Nb + Zr)/Ti$ é maior, indicando uma influência dos átomos mais pesados sobre o tamanho de grão.

(viii) Nenhuma relação explícita foi observada entre o tamanho de grão e a concentração dos elementos mais pesados (Nb e Zr).

(ix) Nenhuma associação das amostras deste trabalho pode ser feita a uma região específica do SZD. Por comparação com as amostras de outros trabalhos é esperado um crescimento granular ou colunar durante a deposição.

4.2 Espectroscopia por Fluorescência de Raios-X (XRFS)

A partir da análise por XRFS foi possível obter a composição, em % p/p, das amostras (09), (23) e (30). Na Tabela 4.4 estão indicadas as composições por XRFS e EDS, para fins de comparação.

Tabela 4.4 – Composições dos filmes finos, em %at e %p/p, obtidas por XRFS.

Amostra	Composição XRFS (%at.)	Composição XRFS (%p/p)	Composição EDS (%at.)	Composição EDS (%p/p)
(09)	Ti ₇₆ Nb ₁₀ Zr ₁₄	Ti-16Nb-22Zr	Ti ₇₅ Nb ₉ Zr ₁₆	Ti-14Nb-25Zr
(23)	Ti ₆₂ Nb ₂₆ Zr ₁₂	Ti-37Nb-17Zr	Ti ₆₂ Nb ₂₃ Zr ₁₅	Ti-33Nb-21Zr
(30)	Ti ₅₃ Nb ₃₄ Zr ₁₃	Ti-46Nb-17Zr	Ti ₅₄ Nb ₃₀ Zr ₁₆	Ti-41Nb-21Zr

As concentrações de Ti obtidas por XRFS e EDS não apresentam diferença. Já as concentrações de Nb e Zr apresentaram uma diferença de até 5%, tanto em %at quanto em %p/p, para todas as amostras. As análises de XRFS indicam teores maiores de Nb e menores de Zr, quando comparadas com as análises por EDS. Entretanto, essas variações aparentam ter uma compensação entre si, de forma que um acréscimo de X% em Nb é acompanhado de um decréscimo de X% em Zr.

As diferenças em composição são esperadas devido a precisão de cada técnica durante a quantificação de elementos e, devido à baixa variação, a composição atômica por EDS será mantida para a denominação das amostras.

4.3 Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios-X (XPS)

Os resultados obtidos por XPS foram analisados utilizando o software CasaXPS. O espectro amplo das amostras (09), (23) e (30) está ilustrado na Figura 4.9. Todos os espectros foram ajustados a partir da calibração da componente C1s em 285,0 eV.

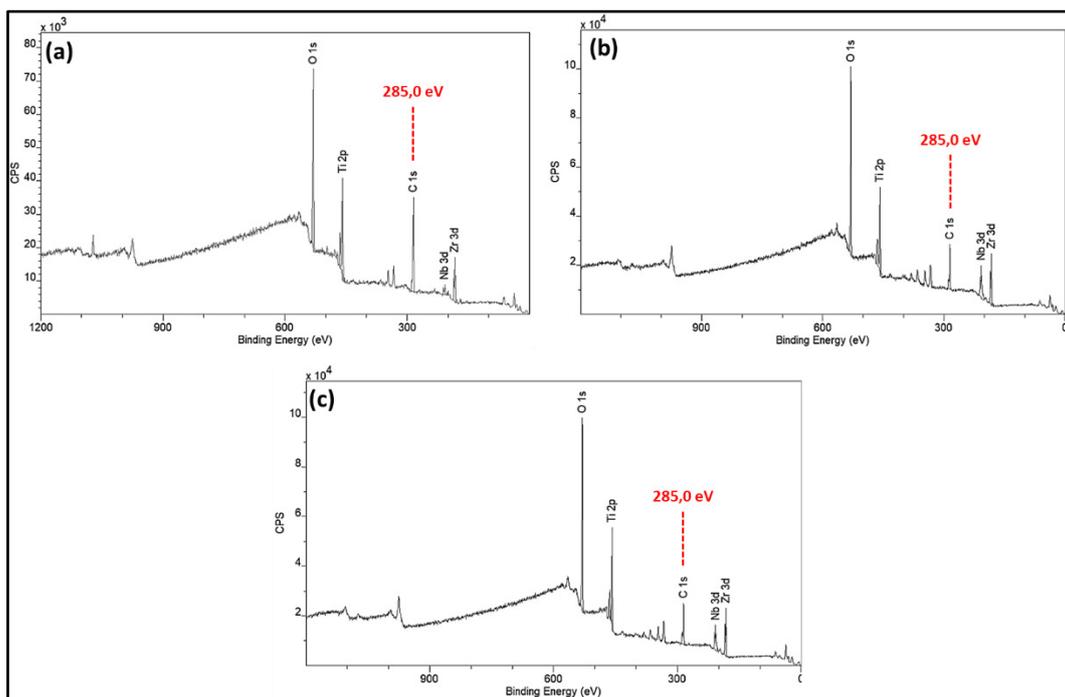


Figura 4.9 – Espectro amplo das amostras (a) (09), (b) (23) e (c) (30).

Além das componentes indicadas é possível observar outros picos ao longo do espectro. Todos eles foram relacionados à emissão de elétrons de outros orbitais dos elementos O, C, Ti, Nb e Zr. Entretanto, somente as componentes O1s, Ti2p, C1s, Nb3d e Zr3d foram indicadas na Figura 4.8 por serem as de maior intensidade e referentes a emissão dos elétrons de valência.

A concentração atômica de cada elemento foi obtida a partir da intensidade dos picos. A composição dos filmes finos foi calculada através da normalização das intensidades das componentes Ti2p, Nb3d e Zr3d. A Tabela 4.5 indica a composição obtida por XPS em comparação com as composições obtidas por EDS e XRFS para cada uma das amostras.

Tabela 4.5 – Composição obtida por XPS em comparação com as composições obtidas por EDS e XRFS.

Amostra	Composição XRFS (%at.)	Composição EDS (%at.)	Composição XPS (%at.)
(09)	Ti ₇₆ Nb ₁₀ Zr ₁₄	Ti ₇₅ Nb ₉ Zr ₁₆	Ti ₆₀ Nb ₈ Zr ₃₂
(23)	Ti ₆₂ Nb ₂₆ Zr ₁₂	Ti ₆₂ Nb ₂₃ Zr ₁₅	Ti ₄₅ Nb ₂₅ Zr ₃₀
(30)	Ti ₅₃ Nb ₃₄ Zr ₁₃	Ti ₅₄ Nb ₃₀ Zr ₁₆	Ti ₄₉ Nb ₂₀ Zr ₃₁

As composições obtidas por XPS apresentaram uma divergência nas composições quando comparadas com as obtidas por XRFS e EDS. Esses resultados indicam um enriquecimento superficial de Zr, em vermelho, para todas as amostras e um empobrecimento de Nb para a amostra (30), em verde. Resultados similares em enriquecimento da superfície foram reportados para filmes Ti-Nb e Ti-Nb-Zr [134, 138].

Adicionalmente, os espectros de alta resolução Ti2p, Nb3d e Zr3d foram obtidos e analisados para cada um dos recobrimentos. De forma a simplificar a visualização dos resultados, os dubletos do espectro estão indicados pela sua associação aos possíveis óxidos. Os espectros de alta resolução Ti2p estão ilustrados na Figura 4.10.

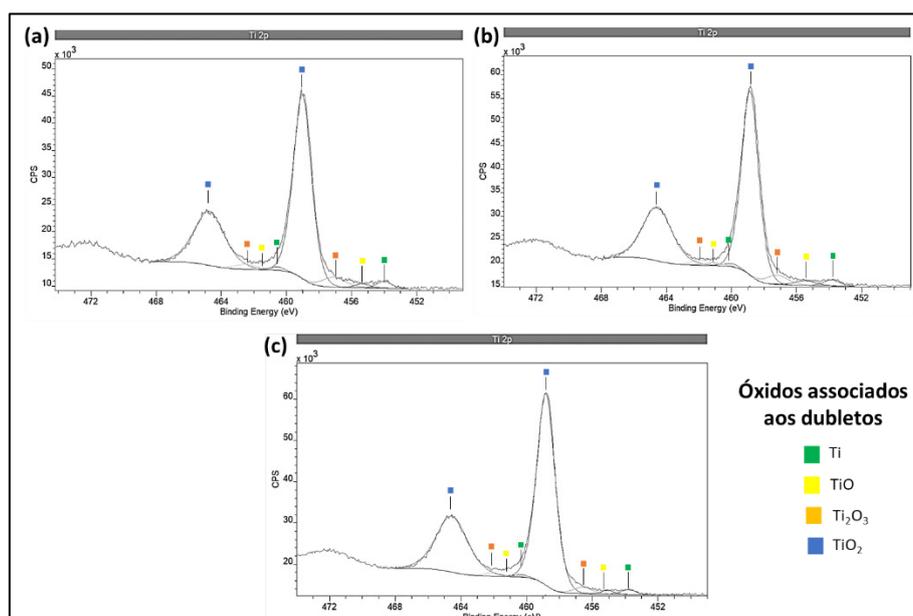


Figura 4.10 - Espectros de alta resolução Ti2p para os recobrimentos (a) 09-16, (b) 23-15 e (c) 30-16.

Como pode ser observado, os filmes expostos à atmosfera apresentaram Ti em diferentes estados oxidados e uma pequena parcela de titânio metálico. Dos estados de oxidação, foi observada uma maior concentração de Ti^{4+} , na forma do óxido TiO_2 , seguida por concentrações menores dos estados Ti^{3+} e Ti^{2+} , na forma dos óxidos Ti_2O_3 e TiO , respectivamente.

Os espectros de alta resolução Nb3d estão ilustrados na Figura 4.11. A partir deles é possível observar que as amostras apresentaram Nb em diferentes estados oxidados e uma pequena parcela de nióbio metálico. Dos estados oxidados é observada uma maior concentração de Nb^{5+} , na forma de Nb_2O_5 , seguida por concentrações menores dos estados intermediários +4 e/ou +2, na forma dos óxidos NbO_2 e NbO , respectivamente.

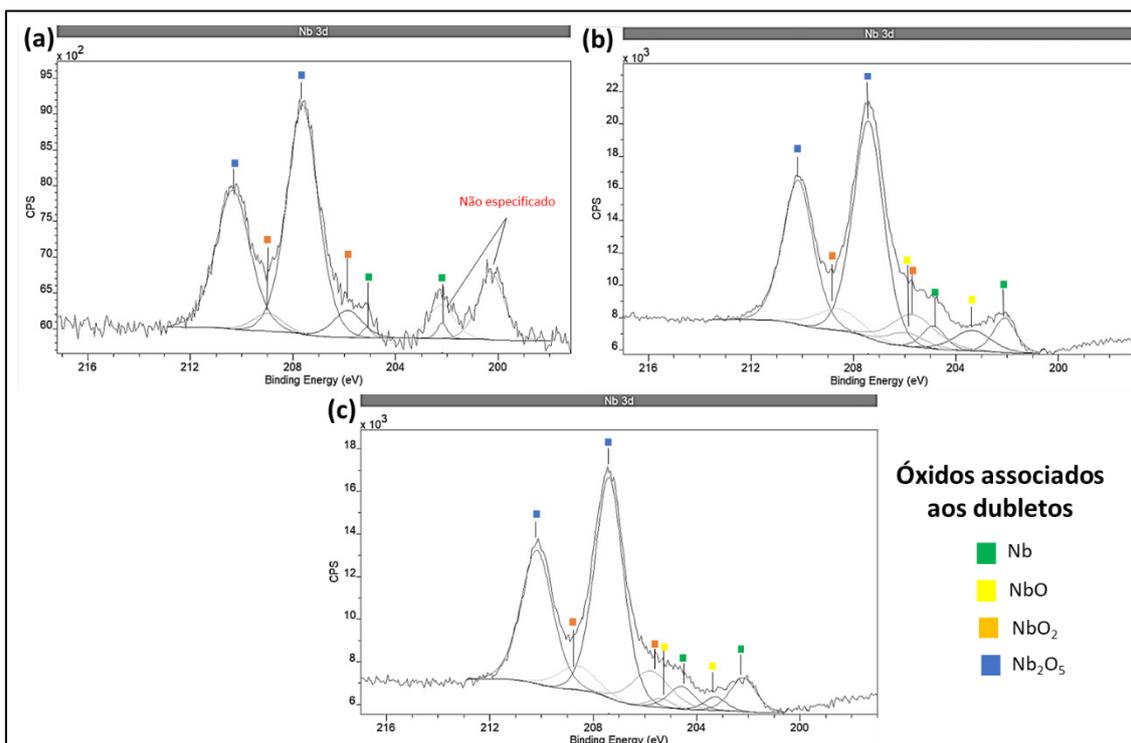


Figura 4.11 - Espectros de alta resolução Nb3d para os recobrimentos (a) 09-16, (b) 23-15 e (c) 30-16.

Dos recobrimentos, as amostras (23) e (30) apresentaram ambos os estados +4 e +2, enquanto a amostra (09) apresentou somente o estado +4. Para a última foi observado um duplete, com picos em torno de 200 e 202 eV,

que não pode ser especificado em relação às energias dos estados de oxidação do Nb encontrados na literatura. Entretanto, uma possibilidade é a presença de Cl, como contaminação, que apresenta energia de ligação do orbital 2p em torno de 199 eV [152].

Os espectros de alta resolução do orbital Zr3d estão ilustrados na Figura 4.12. A partir deles é possível observar que as amostras apresentaram Zr em um único estado de oxidação e uma pequena parcela de zircônio metálico. O estado de oxidação observado foi Zr^{4+} , na forma de ZrO_2 .

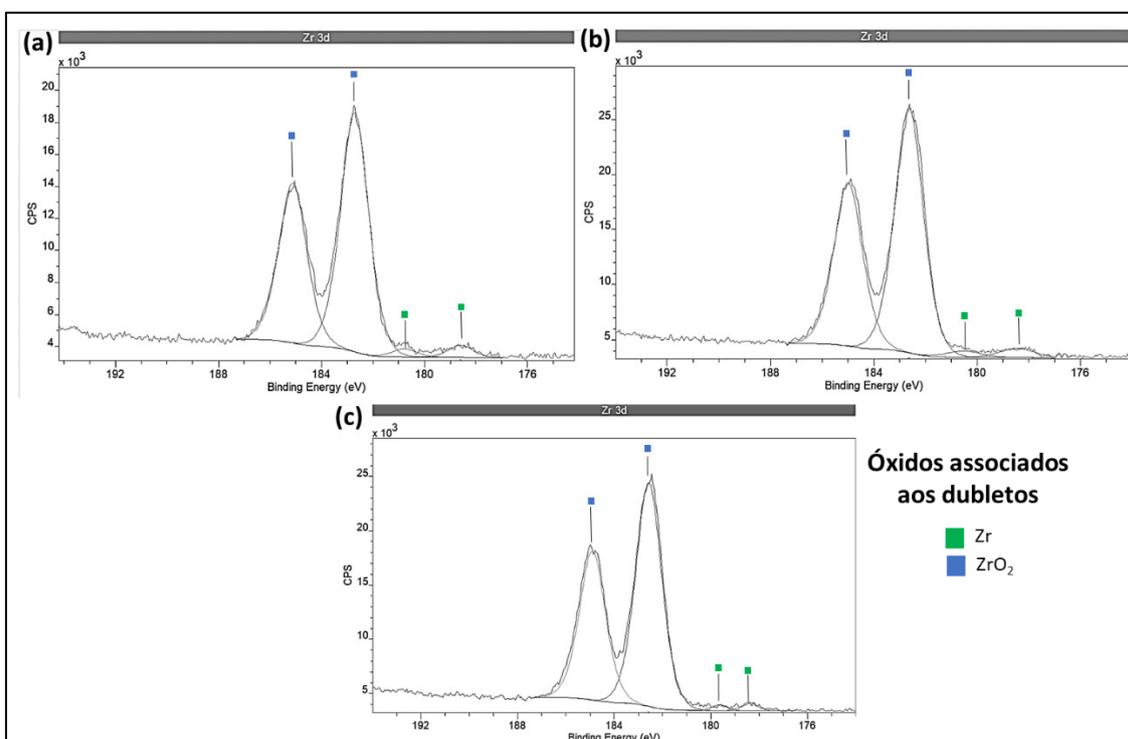


Figura 4.12 - Espectros de alta resolução Zr3d para os recobrimentos (a) 09-16, (b) 23-15 e (c) 30-16.

Além das análises qualitativas, a concentração dos elementos, em relação ao seu estado químico, foi quantificada para cada amostra. Como metodologia foi empregada a normalização das intensidades referentes às componentes $Ti2p_{3/2}$, $Nb3d_{5/2}$ e $Zr3d_{5/2}$. A Tabela 4.6 indica o percentual dos estados químicos, subdivididos em óxido estável (+4/+5), óxidos intermediários (Interm.) e metálico (0).

Tabela 4.6 – Percentual dos estados químicos, subdivididos em óxido estável, óxidos intermediários e metálico em relação à cada amostra.

Amostra	Ti (%at)			Nb (%at)			Zr (%at)		
	0	Interm.	+4	0	Interm.	+5	0	Interm.	+4
(09)	2,6	7,5	89,9	1,9	9,6	88,5	4,2	-	95,8
(23)	2,7	8,4	88,9	8,1	23,0	68,9	4,1	-	95,9
(30)	1,8	8,3	89,9	10,0	18,7	71,3	2,0	-	98,0

Para todas as amostras os resultados obtidos para o Ti e Zr foram similares. O titânio metálico apresentou concentração em torno de 2% e os estados oxidados em torno de 98%. O zircônio metálico apresentou concentração entre 2% e 4% enquanto o estado oxidado entre 96% e 98%. Entretanto, o nióbio apresentou a maior diferença de concentrações entre as amostras.

A partir dos resultados obtidos é observado que para maiores teores de Nb os recobrimentos apresentam maiores concentrações do elemento em estado metálico (0) e dos óxidos intermediários (+2 e +4) enquanto a concentração do elemento no estado oxidado mais estável (+5) teve uma redução média de 18%at.

A amostra (30) foi a única que apresentou resultados diferentes das demais, tanto para o enriquecimento superficial quanto para a oxidação de Nb. Neste caso é observado que o enriquecimento de Zr da superfície ocorre em detrimento dos elementos Nb e Ti, enquanto as amostras (09) e (23) apresentaram enriquecimento de Zr somente em detrimento de Ti. Em complemento a essa informação, a amostra (30) apresentou a maior concentração de Zr em estado oxidado e menor concentração de Nb em estados oxidados quando comparada com as demais amostras.

4.4 Difração de Raios-X (DRX)

Os resultados de Difração de Raios-X (DRX) foram analisados utilizando o software Profex-BGMN. A indexação dos picos de difração foi realizada utilizando a biblioteca interna do software. Os difratogramas estão ilustrados na Figura 4.13.

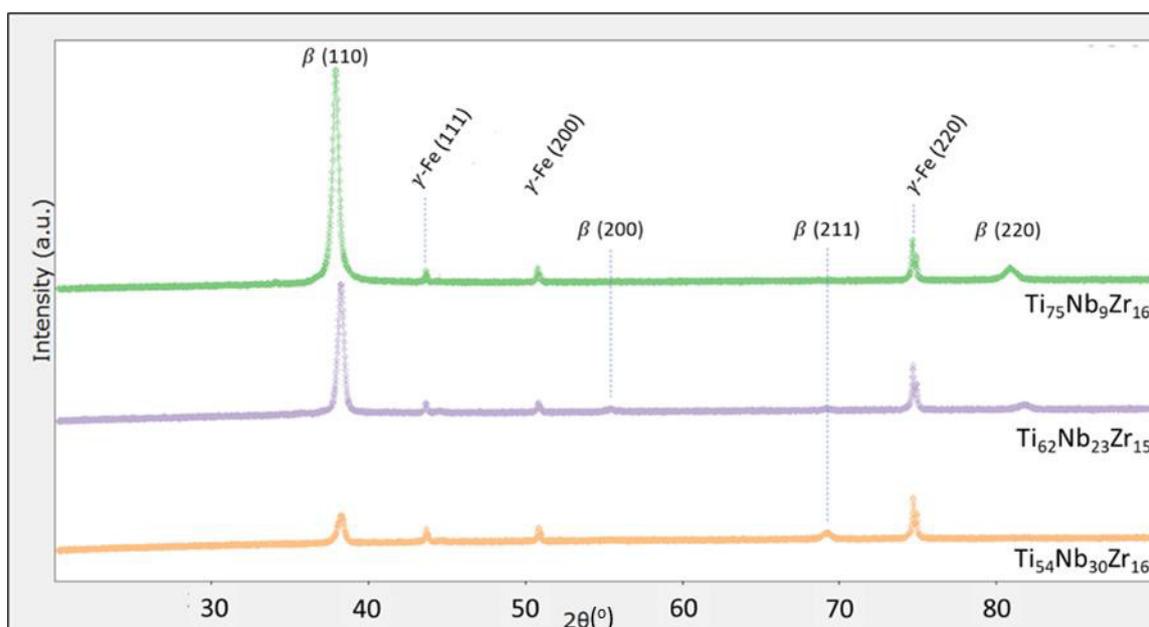


Figura 4.13 – Difratogramas das amostras (09), (23) e (30).

Dos difratogramas apresentados estão presentes três fases: β e γ -Fe. A primeira está associada aos recobrimentos enquanto a última está relacionada ao substrato, aço 316L. A presença da fase do substrato ocorre devido a geometria da técnica de análise, Bragg-Brentano, em que o volume de interação dos raios-X alcança profundidades maiores que a espessura dos recobrimentos.

Como pode ser constatado, todos os recobrimentos apresentaram somente a fase β . Todas as composições apresentaram textura de fibra com o plano $(110)_{\beta}$.

Adicionalmente, conforme o teor de Nb aumenta, foram observados novos picos de difração para os recobrimentos, relativos aos planos (200) e (211) para a amostra (23) e somente ao plano (211) para a amostra (30).

Os parâmetros de rede, da fase β de cada amostra, foram calculados utilizando a Lei de Bragg e estão indicados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Parâmetro de rede da fase β das amostras (09), (23) e (30).

Amostra	β
	a (nm)
(09)	3,36
(23)	3,33
(30)	3,33

Os parâmetros de rede calculados para cada um dos recobrimentos indicam que para as amostras (23) e (30) não houve alteração, em concordância ao que foi constatado na literatura de que o parâmetro de rede da fase β é influenciado somente pelo teor de Zr. Entretanto a amostra (09) apresentou parâmetro de rede ligeiramente maior, 1%, e mesmo teor de Zr que as demais.

No caso da amostra (09) uma possibilidade para a variação do parâmetro de rede seria a formação de uma fase secundária, sendo mais provável a formação de α'' , e que existiria uma sobreposição de picos desta com o do plano β -(110). Entretanto, essa possibilidade não pode ser investigada utilizando os resultados presentes, que foram analisados por DRX em geometria Bragg-Brentano. Uma alternativa seria a utilização de GIXRD, para inibir os picos relacionados ao substrato e obter maiores intensidades de difração para as fases presentes no recobrimento.

Uma observação final e complementar dos resultados de DRX são os picos presentes para o substrato, em que foi observada maior intensidade para o pico γ -Fe (220). De acordo com a literatura, a predominância deste pico para o aço 316L está relacionada com trabalho a frio, e que o percentual do mesmo acarreta maiores intensidades do plano γ -Fe (220) [162, 163].

4.5 Nanoindentação

Os resultados de nanoindentação foram obtidos a partir dos valores obtidos de módulo de elasticidade reduzido (E_R) das matrizes de indentação e medidas de profundidade. A média dos valores foi calculada e a partir dela foram gerados gráficos com abscissas de módulo de elasticidade reduzido (E_R), em GPa, e profundidade, em nm, ilustrados na Figura 4.14.

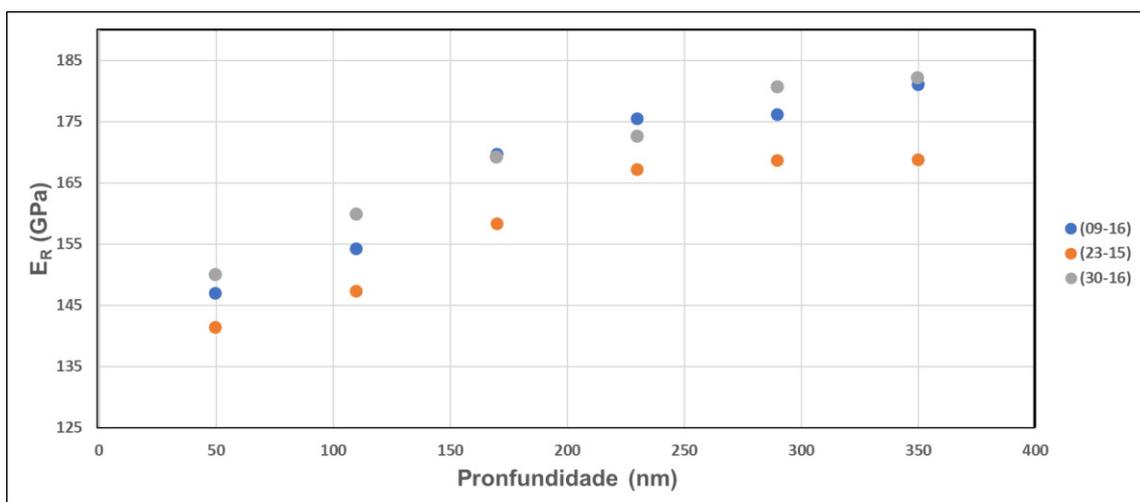


Figura 4.14 – Curvas E_R vs penetração dos ensaios de nanoindentação das amostras (09), (23) e (30).

Como observado na literatura, discutido no subcapítulo 2.6.5, todas as curvas apresentaram um comportamento crescente de E_R até alcançarem uma região de patamar, indicando a penetração sobre o substrato. Os valores crescentes de E_R indicam a influência do substrato sobre as medidas para o caso de um filme com módulo de elasticidade inferior ao do substrato ($E_f < E_S$). Para todas as amostras a região de patamar se estabelece para penetrações em torno de 350 nm, indicando que os recobrimentos tenham espessura de mesma magnitude.

Os valores do módulo de elasticidade reduzido na região de patamar estão indicados na Tabela 4.8. Em adição aos valores de E_R para cada amostra foi calculado o valor médio para fins de comparação com o módulo de elasticidade real do aço inoxidável 316L. Utilizando a Equação 2.13 foi obtido um valor de 176,2 GPa para o módulo de elasticidade reduzido do aço

inoxidável 316L. Os valores utilizados para o cálculo foram ($E_{316L} \approx 192 \text{ GPa}$, $\nu_{316L} = 0,28$, $E_i \approx 1140 \text{ GPa}$, $\nu_i = 0,07$), sendo o índice i referente ao indentedor de diamante.

Tabela 4.8 – Valores de módulo de elasticidade reduzido (E_R) de todas as amostras para a penetração de 350 nm.

Amostra	E_R (GPa)	E_R Médio (GPa)
(09)	181,8	176,5
(23)	170,6	
(30)	177,2	

Tanto a observação gráfica do ensaio de nanoindentação, em referência à região de patamar, quanto o valor de E_R obtido evidenciam que o recobrimento das amostras apresenta espessura máxima de 350 nm.

Além disso, o gráfico de E_R vs penetração (nm) indica que o módulo de elasticidade da amostra (23) é inferior ao das amostras (09) e (30), que apresentam valores de módulo de elasticidade próximos.

Para determinar o módulo de elasticidade real dos recobrimentos, foi utilizada a equação de King modificada, equação 2.14, de forma a remover o efeito do substrato dos resultados. Para os cálculos, a espessura do filme adotada foi de 350 nm, obtida pelos resultados anteriores. O módulo de elasticidade do substrato utilizado foi de 192 GPa. Os demais dados foram obtidos diretamente pelo software do equipamento ou por consulta às tabelas do capítulo 2.6.5. Todos os dados e valores relativos à Equação 2.14 estão indicados na Tabela 4.9.

A partir dos valores obtidos para o módulo de elasticidade real dos recobrimentos foram gerados novos gráficos, desta vez de E vs profundidade, ilustrados na Figura 4.15.

Tabela 4.9 – Dados utilizados para o cálculo do módulo de elasticidade (E) pela equação de King modificada.

Amostra	Penetração h (nm)	E_R (GPa)	a (nm)	α	E_S (GPa)	ν_S	E_i	ν_i	ν_f	Espessura t (nm)	E (GPa)
(09)	49,6	147,0	268,0	0,9	192	0,28	0,07	1140	0,30	350	138,4
	109,7	154,3	563,9	1,4							151,5
	169,7	169,8	855,6	1,6							180,0
	229,7	175,6	1140,4	1,8							202,6
	289,7	176,3	1426,5	2,0							208,4
(23)	49,6	141,5	268,0	0,9							142,9
	109,7	147,4	563,9	1,4							137,4
	169,7	158,4	855,6	1,6							142,0
	229,7	167,2	1140,4	1,8							152,1
	289,7	168,8	1426,5	2,0							126,4
(30)	49,6	150,0	268,0	0,9							157,1
	109,7	160,0	563,9	1,4							164,3
	169,7	169,2	855,6	1,6							177,8
	229,7	172,7	1140,4	1,8							182,5
	289,7	180,7	1426,5	2,0							323,5

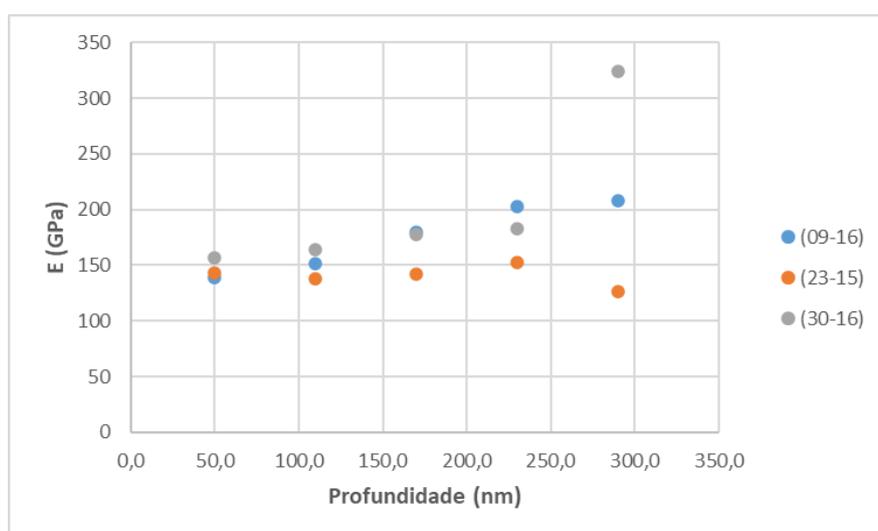


Figura 4.15 – Valores do módulo de elasticidade real (E), em GPa, em função da profundidade, em nm, determinados pela Equação 2.14 para todas as amostras.

Utilizando como referência o gráfico da Figura 4.14 é possível observar que das amostras, a única que apresentou um valor constante após a aplicação da Equação 2.14 foi a (23). Para as demais amostras não foi possível determinar um valor exato devido a dispersão dos valores para diferentes profundidades. Entretanto, é possível observar que o módulo de elasticidade das amostras (09) e (30) são superiores ao da amostra (23), em concordância ao que foi observado na Figura 4.13, para os valores de E_R . A partir do gráfico, o valor determinado para o módulo de elasticidade da amostra (23) foi de 142 GPa.

Um dos motivos para a inconsistência dos valores de E das amostras (09) e (30) é o valor da espessura do filme, de 350 nm. A mesma espessura foi utilizada para todas as amostras na aplicação da Equação (14) devido à região de patamar ser evidente a partir de 350 nm, entretanto, os dados coletados pelo ensaio de nanoindentação tiveram intervalos de profundidade grandes, em torno de 60 nm, o que possibilita o patamar ser atingido para valores inferiores a 350 nm.

4.6 Discussão Geral

Dentro do escopo do projeto os resultados experimentais foram coerentes com o que foi observado na literatura. Os filmes depositados por pulverização magneto-catódica apresentaram composições próximas das esperadas, de acordo com a composição nominal indicada. As densidades de potência aplicadas à cada um dos alvos e a temperatura do substrato foram baseadas no trabalho de Gonzalez *et al* [138], de forma que a relação entre densidade de potência dos alvos seria proporcional à concentração de determinado elemento no recobrimento. Entretanto, a relação entre tamanho de grão e densidades de potência não pode ser comparada, devido à ausência de micrografias da superfície dos recobrimentos no trabalho de referência.

Os resultados de DRX deste trabalho demonstram a potencialidade da técnica de pulverização magneto-catódica na deposição de recobrimentos à base de titânio para aplicação biomédica. Através dos resultados deste trabalho as três amostras apresentaram somente a fase β , que de acordo com

a literatura é a fase desejada para aplicação do material em próteses ortopédicas. Porém, para a amostra (09) foi observada uma característica anômala às demais amostras. Esta apresentou um parâmetro de rede para a fase β ligeiramente diferente das demais mesmo apresentando uma concentração de Zr similar. Nas discussões de DRX, foi abordada a formação de uma fase secundária que acarretaria a sobreposição de picos, principalmente no pico $\beta(110)$. De acordo com o diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$, para a composição $Ti_{75}Nb_9Zr_{16}$ (%at) a liga se encontra na região bifásica que, através de dados experimentais da literatura, apresenta a fase α'' . Além destes parâmetros para avaliação, a equivalência de molibdênio proposta por Mehjabeen *et al* [113], Equação 2.7, também indica a formação da fase α'' .

De forma a corroborar a hipótese da formação da fase α'' os parâmetros \overline{Bo} , \overline{Md} e $Mo_{[Eq]}$ foram calculados para cada uma das amostras e seus valores estão indicados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Parâmetros calculados para as amostras (09), (23) e (30).

Amostra	\overline{Bo}	\overline{Md}	$Mo_{[Eq]}$
(09)	2,87	2,52	7,08
(23)	2,91	2,51	11,15
(30)	2,93	2,52	13,03

De acordo com a categorização proposta por Mehjabeen *et al* [113], ligas com valores de $Mo_{[Eq]}$ inferiores a 10 apresentam fases martensíticas enquanto ligas com valores de $Mo_{[Eq]}$ acima de 10 apresentam a retenção de fase β . As amostras (23) e (30) apresentam valores de $Mo_{[Eq]}$ condizentes com o que foi descrito na literatura, dado que ambas as amostras apresentaram somente a fase β . Entretanto, o valor de $Mo_{[Eq]}$ para a amostra (09) foi inferior a 10, o que indica a formação de fase martensítica.

Além da equivalência de molibdênio, os valores de \overline{Bo} e \overline{Md} das amostras foram utilizados para indicar suas posições no diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$ e

avaliar se ele apresenta coerência com o que foi observado experimentalmente. A Figura 4.16 ilustra o diagrama com duas fronteiras, uma determinada por You e Song [112] e utilizada como referência no trabalho de Mehjabeen *et al* [113], e outra, proposta neste trabalho, utilizando dados experimentais dos trabalhos de Kim *et al* [120] e Choo *et al* [164].

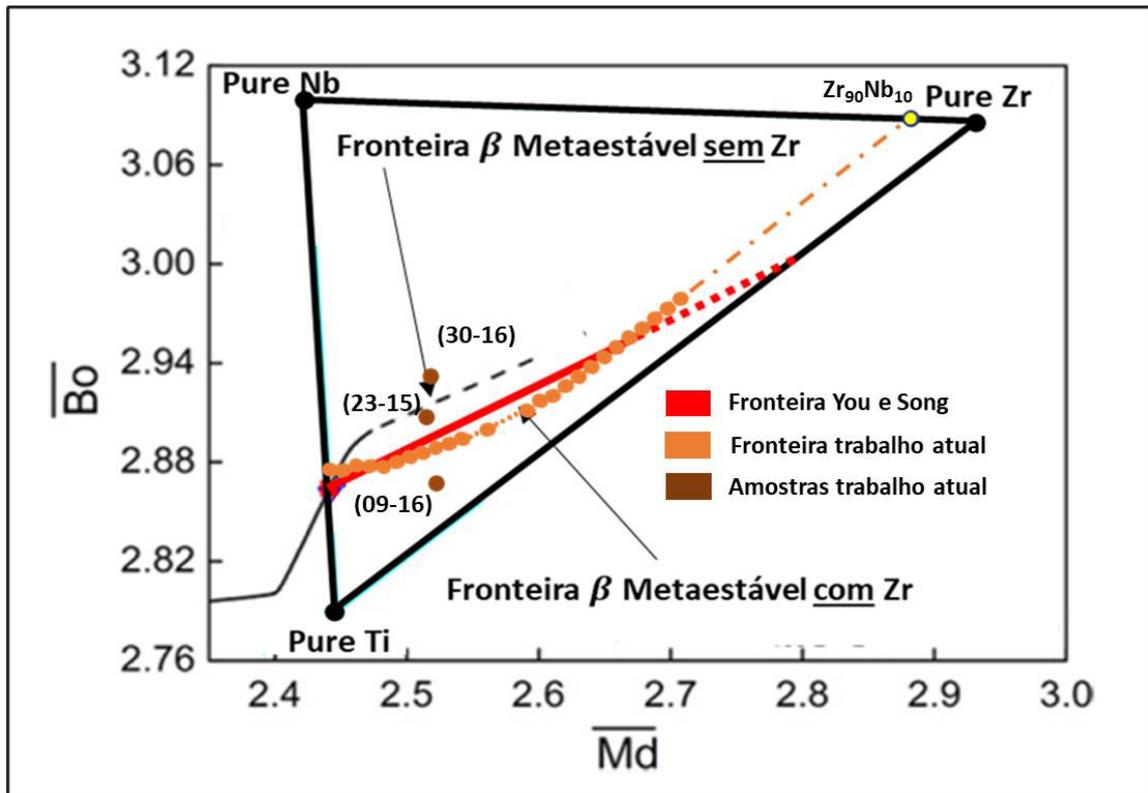


Figura 4.16 – Diagrama Bo-Md com as fronteiras de metaestabilidade de β proposta por You e Song [112] e deste trabalho.

De acordo com a posição das amostras no diagrama é possível observar que as amostras (23) e (30) se encontram na região β e a amostra (09) está localizada abaixo da fronteira, indicando a formação de uma fase martensítica com maior probabilidade de α'' . Além disso, a amostra (23) apresentou retenção somente da fase β , corroborando o deslocamento da fronteira metaestável para valores menores de \overline{Bo} e \overline{Md} na presença de Zr.

A partir das informações provenientes do diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$ e de $Mo_{[Eq]}$ pode-se correlacionar a diferença no parâmetro de rede da amostra (09) com a formação de uma fase secundária, cuja ocorrência pode causar uma

sobreposição de picos no difratograma e desta forma levar a interpretação de que a fase β formada apresenta parâmetro de rede diferente. Investigações posteriores ao DRX tradicional não foram realizadas, entretanto, caso a técnica de GIXRD fosse utilizada existiria a possibilidade de diferenciar os picos de diferentes das diferentes fases e desta forma averiguar a presença da segunda fase assim como o parâmetro de rede verdadeiro da fase β .

Uma observação pertinente à aplicação do parâmetro $Mo_{[Eq]}$, Equação 2.7, é de que ele foi elaborado considerando a fronteira proposta por You e Song [112], em que a parte final, tracejada em vermelho na Figura 4.15, apresentou ligas com fases martensíticas. Desta forma, a Equação 2.7 apresenta aplicabilidade para ligas próximas a fronteira destacada pela linha sólida vermelha.

A fronteira proposta no trabalho atual, em laranja, apresenta duas características: a primeira metade da fronteira coincide com a fronteira de You e Song [112] até o ponto em que as linhas sólida e tracejada vermelhas se encontram e, também, que sua metade final está posicionada acima da linha tracejada vermelha, indicando que a retenção da fase β ocorre para composições com maiores valores de \overline{Bo} e \overline{Md} que os indicados por You e Song [112].

A fração da fronteira atual, tracejada em laranja, não pode ser propriamente definida devido à falta de dados experimentais para ligas nesta região. Entretanto, como pode ser observado na parte superior do diagrama na Figura 4.15, a liga $Zr_{90}Nb_{10}$ está indicada. Esta foi obtida do trabalho de Choo *et al* [164], em que uma série de ligas do sistema Zr-Nb foram estudadas de forma a avaliar a retenção da fase β . A partir deste estudo foi observado que a fase β é retida a partir de 10%at Nb para o sistema Zr-Nb.

A partir do que foi observado para os dados da literatura, a Equação 2.7 poderia ser modificada de forma a contemplar a nova fronteira estabelecida neste trabalho. Neste quesito, seria necessário estabelecer um novo parâmetro Δ para o Zr, utilizando as composições que se situam sobre a nova fronteira e assim uma nova expressão para $Mo_{[Eq]}$, do sistema Ti-Nb-Zr, pode ser elaborada para otimizar o *design* de novas ligas.

Além da análise de fases, o diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$ permite avaliar qualitativamente o módulo de elasticidade das ligas em relação da distância à fronteira de metaestabilidade. Composições situadas sobre a fronteira apresentam os menores módulos de elasticidade, cujos valores decrescem conforme os valores de \overline{Bo} e \overline{Md} aumentam. Em adição à essa tendência o módulo de elasticidade de ligas fora da fronteira cresce conforme a posição da liga se afasta da fronteira.

Em vista dessa análise, os resultados no presente trabalho apresentam boa consistência, em vista que a amostra (23) apresentou o menor módulo de elasticidade e que se encontra mais próxima da fronteira enquanto as demais amostras estão mais distantes e apresentaram valores de módulo de elasticidade maiores. Entretanto, não foi possível quantificar o módulo de elasticidade das amostras (09) e (30) através da Equação 2.14 devido à falta de dados experimentais e espessura dos filmes.

Em complemento ao diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$ a força de ligação das ligas estudadas neste trabalho foi calculada através da Equação 2.9 e os respectivos valores estão indicados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 – Força de ligação calculada para as amostras (09), (23) e (30).

Amostra	$\overline{Z_{eff}}$	F_L
(09)	3,45	1,53
(23)	3,52	1,61
(30)	3,55	1,64

A partir dos valores indicados são esperados módulos de elasticidade crescentes conforme o teor de Nb aumenta nas amostras. Entretanto, o cálculo da força de ligação, pela Equação 2.9, utiliza os parâmetros \overline{Bo} e \overline{Md} previstos para a fase β . Em vista dos resultados de DRX e das análises por $Mo_{[Eq]}$ e diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$, a amostra (09) não deve apresentar somente a fase β , invalidando o valor calculado de F_L . Em contrapartida, os valores da força de

ligação para as amostras (23) e (30) são coerentes com o que foi observado experimentalmente para os ensaios de nanoindentação. Destas duas amostras, a (23) apresentou módulo de elasticidade inferior ao da (30), o que coincide a relação de valores de F_L para as amostras.

Todas as observações feitas para o módulo de elasticidade dos recobrimentos são relativas à aplicabilidade da Equação 2.14. O número de dados experimentais coletados neste trabalho não foi suficiente para validar a Equação 2.14 como solução para remover o efeito do substrato das medidas de módulo de elasticidade dos recobrimentos. Entretanto, a análise qualitativa dos dados obtidos pelo ensaio de nanoindentação apresenta coerência com o que foi observado na literatura. Tanto o diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$ quanto a força de ligação (F_L) corroboraram qualitativamente o que foi observado experimentalmente para as amostras ligas (09), (23) e (30).

Maiores investigações da Equação 2.14 são necessárias para comprovar a aplicabilidade desta em análises quantitativas do módulo de elasticidade. Para isso é ressaltado que a equação de King modificada é dependente de uma análise estatística do conjunto de dados obtidos pelo ensaio de nanoindentação.

Desta forma, para comprovar sua aplicação, é necessária uma maior coleta de dados durante o experimento, o que pode ser realizado expandindo a matriz de indentação e reduzindo o intervalo de penetrações. O acréscimo de dados influenciaria não somente nos valores do módulo de elasticidade, mas também de forma a obter a espessura do recobrimento a partir de uma região de patamar mais bem definida. Caso contrário o uso da Equação 2.14 se torna dependente de outras técnicas de caracterização para definir a espessura do filme, como MEV.

Em relação à aplicação biomédica os filmes metálicos apresentaram propriedades apropriadas para como próteses ortopédicas. Dentro deste escopo, foi observado que o módulo de elasticidade de todos os recobrimentos foi inferior ao do aço inoxidável AISI 316L, o que reduz o efeito de blindagem de tensões e, conseqüentemente, a possibilidade de osteopenia.

Outra evidência da aplicação dos recobrimentos na área biomédica foi averiguada pelos resultados das análises de XPS, que indicaram a presença majoritária de óxido de zircônio, ZrO_2 , na superfície dos recobrimentos. Dos elementos e compostos observados na literatura, o ZrO_2 é o que apresenta a menor citotoxicidade quando liberado no organismo humano. Além disso, a presença de elementos como Zr e Nb na camada passiva otimiza a resistência à corrosão do material, observado na literatura para meios corrosivos que simulam fluido corporal, soluções salinas e meios ácidos redutores.

As micrografias das amostras, obtidas por MEV, indicaram a presença de poros ao longo da superfície. A porosidade superficial é benéfica na aplicação de materiais para próteses, em vista da maior facilidade de incorporação de substâncias e células, auxiliando na osseointegração. Entretanto, a presença de poros na superfície também está associada a maiores taxas de desgaste do material quando submetido à fricção, principalmente. A partir da literatura, foi constatado que a resistência ao desgaste de ligas β -titânio é inferior a de outros materiais utilizados, como o 316L e ligas Co-Cr, o que limita a aplicação do material em todas as componentes de próteses. Desta forma, filmes metálicos de Ti-Nb-Zr possuem aplicabilidade em componentes que não estejam sujeitos ao desgaste, por exemplo, a haste femoral utilizada em artroplastia total de quadril.

5 CONCLUSÕES

Em suma, o trabalho desenvolvido apresentou bons resultados dentro dos objetivos do projeto. Os filmes finos metálicos do sistema Ti-Nb-Zr apresentaram propriedades adequadas para a aplicação biomédica e superiores a de outros materiais, como o aço inoxidável 316L e ligas Co-Cr. Não obstante, os resultados do projeto também se adequaram aos fundamentos encontrados na literatura para ligas β -titânio e tecnologia de filmes finos.

A partir dos fundamentos encontrados na literatura, foi observado que a avaliação e design de ligas β -titânio através de parâmetros, como \overline{Bo} , \overline{Md} e $Mo_{[Eq]}$, apresenta aplicabilidade em tecnologia de filmes finos e não somente para tratamentos térmicos. Algumas correções dos parâmetros são necessárias devido à ausência de uma justificativa do Zr estabilizar a fase β na presença de outros elementos β -estabilizadores. Entretanto, foi observado o efeito β -estabilizador do Zr, na presença de Nb.

A definição de uma fronteira β -metaestável para o sistema Ti-Nb-Zr ainda é necessária. Uma nova fronteira foi estabelecida neste trabalho utilizando dados experimentais da literatura, mas que apresenta boa consistência com o que foi observado experimental neste trabalho e em outros. A partir de uma fronteira mais bem estabelecida, o parâmetro $Mo_{[Eq]}$ pode ser ajustado de forma a complementar a avaliação e design de ligas β -titânio.

O uso de difração de raios-X (DRX) em geometria Bragg-Brentano limita a investigação das propriedades cristalográficas de recobrimentos na forma de filmes finos, sendo sugerida a utilizada de difração de raios-X por incidência rasante (GIXRD) para remover a presença de fases do substrato e aumentar a intensidade de fases secundárias no difratograma, como α'' e ω . Desta forma, a técnica pode ser utilizada para avaliar a fração de fases presentes e se existe uma correlação com a posição da liga no diagrama $\overline{Bo}-\overline{Md}$.

A avaliação do módulo de elasticidade dos recobrimentos apresentou consistência com os métodos de avaliação encontrados na literatura, sendo estes o diagrama $\overline{Bo}-\overline{Md}$ e a força de ligação, F_L . O módulo de elasticidade dos

recobrimentos, avaliado pelo ensaio de nanoindentação, foi inferior ao do aço inoxidável 316L. Entretanto, maiores investigações são necessárias para avaliar quantitativamente o módulo de elasticidade dos recobrimentos através da equação de King modificada.

Os valores de E deste trabalho foram maiores que os observados na literatura para ligas Ti-Nb-Zr, tanto como recobrimentos quanto *bulk*. Uma possibilidade para os valores altos de E pode ser a contribuição da textura $(110)_\beta$. Entretanto, a partir dos recobrimentos estudados, a liga $\text{Ti}_{62}\text{Nb}_{23}\text{Zr}_{15}$ (%at) apresentou o menor valor de módulo de elasticidade (142 GPa).

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Utilizar dados deste trabalho e da literatura para elaborar uma modelagem de *sputtering* que permita a deposição de uma liga com composição bem definida.

Avaliação do efeito térmico, hipótese na revisão bibliográfica, de forma a correlacionar seções isothermas, diagrama Bo-Md e parâmetros de *sputtering*. Composições que estejam em campos bifásicos aparentam ser as mais indicadas para esta sugestão.

Deposição de recobrimentos com composição rica em Zr para elaborar uma fronteira metaestável definitiva do sistema Ti-Nb-Zr no diagrama Bo-Md.

Elaborar uma equação de MoEq que considere a fronteira definitiva e correlacioná-la com os parâmetros Bo Md.

Realizar caracterização das propriedades biológicas do material na forma de ensaios biológicos como cultura de células ósseas (osteoblastos) e de bactérias. Sendo esta última para avaliar o potencial do recobrimento em ações bactericidas ou retardantes.

Caracterização da resistência à corrosão dos recobrimentos: determinação de uma solução SBF que possa ser comparada com a literatura, realização de ensaios de impedância em SBF para avaliar a formação de uma camada passiva porosa que proteja o filme e melhore a osseointegração. Realização de ensaios em meios ácidos para simular casos de infecção, por exemplo, o caso de bactérias que tornam o meio ácido devido à liberação de produtos à base de enxofre. Nestes casos é também necessário a caracterização anterior e posterior por XPS para verificar os óxidos formados em atmosfera ambiente e após a imersão em meio corrosivo.

Caracterização por MEV da seção transversal e comparar com a penetração em que se inicia a região de patamar do ensaio de nanoindentação, de forma a avaliar se a nanoindentação pode ser utilizada para determinar a espessura do filme.

Realizar o ensaio de nanoindentação em menores intervalos de profundidade e para maiores matrizes de indentação, por exemplo 3x3, para maior coleta de dados.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen e J. E. Lemons, *Biomaterials Science An Introduction to Materials in Medicine*, Elsevier, 2004.
- [2] M. M. Dewidar, H.-C. Yoon e J. K. Lim, "Mechanical Properties of Metals for Biomedical Applications Using Powder Metallurgy Process: A Review," *METALS AND MATERIALS International*, vol. 12, nº 3, pp. 193-206, 2006.
- [3] C. Lee, C. Ju e J. Chern Lin, "Structure-property relationship of cast Ti-Nb alloys," *Journal of Oral Rehabilitation*, vol. 29, pp. 314-322, 2002.
- [4] D. F. Williams, "On the mechanisms of biocompatibility," *Biomaterials*, vol. 29, p. 2941–2953, 2008.
- [5] B. D. Ratner, "The Biocompatibility Manifesto: Biocompatibility for the Twenty-first Century," *J. of Cardiovasc. Trans. Res.*, pp. 523-527, 28 Junho 2011.
- [6] D. Puleo e A. Nanci, "Understanding and controlling the bone-implant interface.," *Biomaterials* 20, pp. 2311-2321, 1999.
- [7] S. Gross e E. Abel, "A finite element analysis of hollow stemmed hip prostheses as a means of reducing stress shielding of the femur," *J. Biomech* 34, pp. 995-1003, 2001.
- [8] E. D. Gonzalez, N. K. Fukumasu, A. L. Gobbi, C. R. Afonso e P. A. Nascente, "Effects of Mg addition on the phase formation, morphology, and mechanical and tribological properties of Ti-Nb-Mg immiscible alloy coatings produced by magnetron co-sputtering," *Surface & Coatings Technology*, vol. 400, 2020.
- [9] D. R. Sumner e J. O. Galante, "Determinants of Stress Shielding," *Clinical Orthopaedics and Related Research*, vol. 274, pp. 202-212, 1992.
- [10] F. Pipino, "The bone-prosthesis interaction," *J Orthopaed Traumatol*, pp. 3-9, 2000.
- [11] M. I. Z. Ridzwan, S. Shuib, A. Y. Hassan, A. A. Shokri e M. N. M. Ibrahlim, "Problem of Stress Shielding and Improvement to the Hip Implant

- Designs: A Review,” *J. Med. Sci.*, vol. 7, nº 3, pp. 460-467, 2007.
- [12] C. Schwartz, “How to reduce osteopenia in total knee arthroplasty?,” *European Journal of Orthopaedic Surgery & Traumatology*, 2018.
- [13] A. Í. S. Antonialli e C. Bolfarini, “Numerical evaluation of reduction of stress shielding in laser coated hip prostheses,” *Materials Research*, vol. 14, nº 3, pp. 331-334, 2011.
- [14] D. R. Sumner, “Long-term implant fixation and stress-shielding in total hip replacement,” *Journal of Biomechanics*, vol. 48, nº 5, p. 797–800, 2015.
- [15] J. Geringer, B. Forest e P. Combrade, “Fretting-corrosion of materials used as orthopaedic implants,” *Wear*, vol. 259, pp. 943-951, 2005.
- [16] W. D. Callister Jr. e D. G. Rethwisch, *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda., 2012.
- [17] R. Fazel-Rezai, *Biomedical Engineering – From Theory to Applications*, Croatia: InTech, 2011.
- [18] S. H. Teoh, “Fatigue of biomaterials: a review,” *International Journal of Fatigue*, vol. 22, nº 10, pp. 825-837, 2000.
- [19] B. Aksakal, Ö. S. Yildirim e H. Gul, “Metallurgical failure analysis of various implant materials used in orthopedic applications,” *Journal of Failure Analysis and Prevention*, vol. 4, nº 3, pp. 17-23, 2004.
- [20] C. Kanchanomai, V. Phiphobmongkol e P. Muanjan, “Fatigue failure of an orthopedic implant – A locking compression plate,” *Engineering Failure Analysis*, vol. 15, nº 5, pp. 521-530, 2008.
- [21] G. Manivasagam, D. Dhinasekaran e A. Rajamanickam, “Biomedical Implants: Corrosion and its Prevention - A Review,” *Recent Patents on Corrosion Science*, vol. 2, pp. 40-54, 2010.
- [22] J. J. Jacobs, J. L. Gilbert e R. M. Urban, “Current Concepts Review - Corrosion of Metal Orthopaedic Implants*,” *The Journal of Bone and Joint Surgery*, vol. 80, nº 2, pp. 268-282, 1998.
- [23] M. Mohanty e S. Baby, “Spinal Fixation Device: A 6-Year Postimplantation

- Study,” *Journal of Biomaterials Applications*, vol. 18, pp. 109-121, 2003.
- [24] P. Chu, J. Chen, L. Wang e N. Huang, “Plasma-surface modification of biomaterials,” *Materials Science and Engineering*, vol. 36, n° 5-6, p. 143–206, 2002.
- [25] P. I. Branemark, “Osseointegration and its experimental background.,” *J Prosthet Dent*, vol. 50, pp. 399-410, 1983.
- [26] T. Albrektsson, B. Chrcanovic, M. Jacobsson e A. Wennerberg, “Osseointegration of Implants – A Biological and Clinical Overview,” *JSM Dent Surg*, vol. 2, p. (3):1022, 2017.
- [27] M. B. Guglielmotti, D. G. Olmedo e R. L. Cabrini, “Reasearch on implants and osseointegration,” *Periodontology 2000*, vol. 79, pp. 178-189, 2019.
- [28] V. Sansone, D. Pagani e M. Melato, “The effects on bone cells of metal ions released from orthopaedic implants. A review,” *Clinical Cases in Mineral and Bone Metabolism*, vol. 10, pp. 34-40, 2013.
- [29] E. Gibon, D. F. Amanatullah, F. Loi, J. Pajarinen, A. Nabeshim, Z. Yao, M. Hamadouche e S. B. Goodman, “The Biological Response to Orthopaedic Implants for Joint Replacement: Part I: Metals,” *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 105, n° 7, pp. 2162-2173, 2017.
- [30] Y.-J. Park, Y.-H. Song, J.-H. An, H.-J. Song e K. J. Anusavice, “Cytocompatibility of pure metals and experimental binary titanium alloys for implant materials,” *Journal of Dentistry*, vol. 41, pp. 1251-1258, 2013.
- [31] L. B. Rodrigues, “Aplicações de biomateriais em ortopedia,” *Estudos Tecnológicos em Engenharia*, vol. 9, n° 2, pp. 63-76, 2013.
- [32] D. A. Puleo e W. W. Huh, “Acute toxicity of metal ions in cultures of osteogenic cells derived from bone marrow stromal cells,” *Journal of Applied Biomaterials*, vol. 6, n° 2, pp. 109-116, 1995.
- [33] L. Lucas, L. Bearden e J. Lemons, “Ultrastructural Examination of In Vitro and In Vivo Cells Exposed to Elements from Type 316L Stainless Steel,” *In A. Fraker & C. Griffin (Eds.), STP859-EB Corrosion and Degradation of Implant Materials: Second Symposium*, pp. 208-222, 1985.

- [34] M. Díaz, P. Sevilla, A. M. Galán, G. Escolar, E. Engel e F. J. Gil, "Evaluation of ion release, cytotoxicity, and platelet adhesion of electrochemical anodized 316 L stainless steel cardiovascular stent," *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 87B, nº 2, pp. 555-561, 2008.
- [35] S. Tanhaei, K. Gheisari e S. R. A. Zaree, "Effect of cold rolling on the microstructural, magnetic, mechanical, and corrosion properties of AISI 316L austenitic stainless steel," *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials volume*, vol. 25, pp. 430-640, 2018.
- [36] P. Kumar, R. Jayaraj, J. Suryawanshi, U. R. Satwik, J. McKinnell e U. Ramamurty, "Fatigue strength of additively manufactured 316L austenitic stainless steel," *Acta Materialia*, vol. 199, pp. 225-239, 2020.
- [37] P. M. O. Silva, H. F. G. Abreu, V. H. C. Albuquerque, P. Lima Neto e J. M. R. Tavares, "Cold deformation effect on the microstructures and mechanical properties of AISI 301LN and 316L stainless steels," *Materials and Design*, vol. 32, nº 2, pp. 605-614, 2011.
- [38] T. Narushima, S. Mineta, Y. Kiruhara e K. Ueda, "Precipitates in Biomedical Co-Cr Alloys," *JOM*, vol. 65, nº 4, pp. 489-504, 2013.
- [39] Alfirano, S. Mineta, S. Namba, T. Yoneda, K. Ueda e T. Narushima, "Precipitates in As-Cast and Heat-Treated ASTM F75 Co-Cr-Mo-C Alloys Containing Si and/or Mn.," *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A*, vol. 42, nº 7, pp. 1941-1949, 2011.
- [40] A. I. Muñoz e S. Mischler, "Effect of the environment on wear ranking and corrosion of biomedical CoCrMo alloys," *J Mater Sci: Mater Med*, vol. 22, nº 3, pp. 437-450, 2011.
- [41] M. Hussein, A. Mohammed e N. Al-Aqeeli, "Wear Characteristics of Metallic Biomaterials: A Review," *Materials*, vol. 8, nº 5, pp. 2749-2768, 2015.
- [42] Y. Bedolla-Gil, A. Juarez-Hernandez, A. Perez-Unzueta, E. Garcia-Sanchez, R. Mercado-Solis e M. Hernandez-Rodriguez, "Influence of heat treatments on mechanical properties of a biocompatibility alloy ASTM

- F65," *REVISTA MEXICANA DE FÍSICA*, vol. 55, nº 1, pp. 1-5, 2008.
- [43] C. Montero-Ocampo, R. Juárez e A. S. Rodríguez, "Effect of fcc-hcp phase transformation produced by isothermal aging on the corrosion resistance of a Co-27Cr-5Mo-0.05C alloy," *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A*, vol. 33, nº 7, pp. 2229-2235, 2002.
- [44] E. Almanza, M. Pérez, N. Rodríguez e L. Murr, "Corrosion resistance of Ti-6Al-4V and ASTM F75 alloys processed by electron beam melting," *Journal of Materials Research and Technology*, 2017.
- [45] S. Ichinose, T. Muneta, I. Sekiya, S. Itoh, H. Aoki e M. Tagami, "The study of metal ion release and cytotoxicity in Co-Cr-Mo and Ti-Al-V alloy in total knee prosthesis – scanning electron microscopic observation.," *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 14, nº 1, pp. 79-86, 2003.
- [46] A. Dalal, V. Pawar, K. McAllister, C. Weaver e 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. 100A, p. 2147–2158, 2012.
- [47] N. Poondla, T. Srivatsan, A. Patnaik e M. Petraroli, "A study of the microstructure and hardness of two titanium alloys: Commercially pure and Ti-6Al-4V," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 486, pp. 162-167, 2009.
- [48] M. Jovanović, S. Tadić, S. Zec, Z. Mišković e I. Bobić, "The effect of annealing temperatures and cooling rates on microstructure and mechanical properties of investment cast Ti-6Al-4V alloy," *Materials and Design*, vol. 27, nº 3, p. 192–199, 2006.
- [49] C. D. Griffin, R. A. Buchanan e J. E. Lemons, "In vitro electrochemical corrosion study of coupled surgical implant materials," *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 17, nº 3, pp. 489-500, 1983.
- [50] R. A. Buchanan, E. D. R. Jr. e J. M. Williams, "Wear-accelerated corrosion of Ti-6Al-4V and nitrogen-ion-implanted Ti-6Al-4V: Mechanisms and

- influence of fixed-stress magnitude,” *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 21, nº 3, pp. 367-377, 1987.
- [51] C. T. d. Santos, C. Barbosa, M. J. Monteiro, I. C. Abuá, I. M. V. Caminha e C. R. M. Roesler, “Characterization of the fretting corrosion behavior, surface and debris from head-taper interface of two different modular hip prosthesis.,” *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 62, pp. 71-82, 2016.
- [52] F. Guillemot, F. Prima, R. Bareille, D. Gordin, T. Gloriant, M. C. Porté-Durrieu, D. Ansel e C. Baquey, “Design of new titanium alloys for orthopaedic applications.,” vol. 42, nº 1, p. 137–141, 2004.
- [53] B. C. Costa, C. K. Tokuhara, L. A. Rocha, R. C. Oliveira, P. N. Lisboa-Filho e João Costa Pessoa, “Vanadium ionic species from degradation of Ti-6Al-4V metallic implants: In vitro cytotoxicity and speciation evaluation,” *Materials Science & Engineering C*, vol. 96, pp. 730-739, 2019.
- [54] A. Aherwar, A. K. Singh e A. Patnaik, “Current and future biocompatibility aspects of biomaterials for hip prosthesis,” *AIMS Bioengineering*, vol. 3, nº 1, pp. 23-43, 2015.
- [55] G. D. Baura, “Total Hip Prostheses,” em *Medical Device Technologies A Systems Based Overview Using Engineering Standards*, 2012, pp. 381-404.
- [56] J. M. Jung e C. S. Kim, “Analysis of stress distribution around total hip stems custom-designed for the standardized Asian femur configuration,” *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, vol. 28, nº 3, pp. 525-532, 2014.
- [57] K. Seshan, *Handbook of Thin Film Deposition*, William Andrew, 2001.
- [58] M. Niinomi, “Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications,” *Journal of Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 1, nº 1, pp. 30-42, 2008.
- [59] N. Oliveira e A. Guastaldi, “Electrochemical stability and corrosion resistance of Ti–Mo alloys for biomedical applications,” *Acta Biomaterialia*, vol. 5, nº 1, pp. 399-405, 2009.

- [60] M. Niinomi e M. Nakai, "Titanium-Based Biomaterials for Preventing Stress Shielding between Implant Devices and Bone," *International Journal of Biomaterials*, vol. 2011, pp. 1-10, 2011.
- [61] S. Ahmadi, N. Asim, M. A. Alghoul, F. Y. Hammadi, K. Saeedfar, N. A. Ludin, S. H. Zaidi e K. Sopian, "The Role of Physical Techniques on the Preparation of Photoanodes for Dye Sensitized Solar Cells," *International Journal of Photoenergy*, vol. 2013, pp. 1-19, 2014.
- [62] M. M. Zagho, H. D. Dawoud, N. Bensalah e T. M. Altahtamouni, "A brief overview of RF sputtering deposition of boron carbon nitride (BCN) thin films," *Emergent Materials*, vol. 2, pp. 79-93, 2019.
- [63] K. Strijckmans, Modeling the reactive magnetron sputtering process., 2015.
- [64] J.-C. Pivin, "An overview of ion sputtering physics and," *Journal of Materials Science*, vol. 18, n° 5, p. 12671290, 1983.
- [65] N. Laegreid e G. K. Wehner, "Sputtering Yields of Metals for Ar⁺ and Ne⁺ Ions with Energies from 50 to 600 eV," *Journal of Applied Physics*, vol. 32, n° 3, pp. 365-369, 1961.
- [66] K. Wasa, "Chapter 2 - Sputtering Phenomena," em *Handbook of Sputter Deposition Technology*, Elsevier, 2012, pp. 41-75.
- [67] J. A. Thornton, "Magnetron sputtering: basic physics and application to cylindrical magnetrons," *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 15, n° 2, pp. 171-177, 1978.
- [68] P. P. Pansila, N. Witit-anun, T. Jamnongkan e S. Chaiyakun, "Preparation of Pure Anatase TiO₂ Thin Films by DC Sputtering Technique: Study on the Effect of Oxygen Partial Pressure," *Advanced Materials Research*, Vols. %1 de %2463-464, pp. 1415-1419, 2012.
- [69] E. Alfonso, J. Olaya e G. Cubillos, "Thin Film Growth Through Sputtering Technique and Its Applications," em *Crystallization - Science and Technology*, IntechOpen, 2012, pp. 397-432.
- [70] H. Frey e H. R. Khan, Handbook of Thin-Film Technology, Springer, 2015.

- [71] B. A. Movchan e A. V. Demchishin, "Study of the structure and properties to thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminium oxide and zirconium dioxide.," *Fiz Metal Metallowed*, vol. 28, pp. 653-660, 1969.
- [72] J. A. Thornton, "Influence of apparatus geometry and despositions conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings," *Journal of Vaccum, Science and Technology*, vol. 11, pp. 666-670, 1974.
- [73] J. A. Thornton, "The microstructure of sputter-deposited coatings," *Journal of Vaccum, Science and Technology*, vol. 4, nº 6, pp. 3059-3065, 1986.
- [74] R. Merssier, A. P. Giri e R. A. Roy, "Revised structure zone model for thin film physical structure.," *Journal of Vacuum, Science and Technology A*, vol. 2, pp. 5005-503, 1984.
- [75] A. Anders, "A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching," *Thin Solid Films*, vol. 518, pp. 4087-4090, 2010.
- [76] H. Adachi e K. Wasa, "Thin Films and Nanomaterials," em *Handbook of Sputter Deposition Technology*, Elsevier Inc., 2012, pp. 3-39.
- [77] M. Morinaga, N. Yukawa, T. Maya, K. Sone e H. Adachi, "Theoretical Design of Titanium Alloys," *Société Française de Métallurgie*, nº Sixth World Conf. on Titanium,, pp. 1601-1606, 1988.
- [78] M. Morinaga, "The Molecular Orbital Approach to Titanium Alloy Design," *Key Engineering Materials*, vol. 770, pp. 217-223, 2018.
- [79] M. Abdel-Hady, K. Hinoshita e M. Morinaga, "General approach to phase stability and elastic properties of beta-type Ti-alloys using electronic parameters," *Scripta Materialia*, vol. 55, pp. 477-480, 2006.
- [80] E. Molchanova e S. Glazunov, *Phase Diagrams of Titanium Alloys: Translates by A. Halbreich, N. Kaner, M. Statter ((Israel Program for Scientific Translation)*, 1965.
- [81] R. Boyer, G. Welsch e E. Collings, *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*, ASM International, 1994.
- [82] J. Silcock, "An X-ray examination of the omega phase in TiV, TiMo and

- TiCr alloys.," *Acta Metallurgica*, vol. 6, n° 7, pp. 481-493, 1958.
- [83] B. A., G. Nosova e T. Taguova, "On the nature of the omega phase in quenched titanium alloys," *Acta Cryst.*, vol. 14, n° 10, pp. 1087-1088, 1961.
- [84] J. Doherty e D. Gibbons, "Internal friction studies in some titanium and zirconium based alloys," *Acta Metallurgica*, vol. 19, n° 4, pp. 275-282, 1971.
- [85] D. Moffat e D. Larbalestier, "The competition between martensite and omega in quenched Ti-Nb alloys," *Metallurgical Transactions A*, vol. 19, n° 7, pp. 1677-1686, 1988.
- [86] J. Murray, "The Mo-Ti (Molybdenum-Titanium) system," *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 2, n° 2, pp. 185-192, 1981.
- [87] P. Bania, "Beta titanium alloys and their role in the titanium industry," *JOM*, vol. 46, pp. 16-19, 1994.
- [88] D. Eylon, A. Vassel e Y. Combre, "Issues in the development of beta titanium alloys," *JOM*, vol. 46, pp. 14-15, 1994.
- [89] T. Duerig e J. Williams, "Overview: Microstructure and Properties of Beta Titanium Alloys," *Beta-Titanium Alloys in the 1980's*, pp. 19-69, 1984.
- [90] F. Froes e H. Bomberger, "The Beta Titanium Alloys," *JOM*, vol. 37, pp. 28-37, 1985.
- [91] J. Cotton, R. Briggs, R. Boyer, S. Tamirisakandala, P. Russo, N. Shchetnikov e J. C. Fanning, "State of the Art in Beta Titanium Alloys for Airframe Applications," *JOM*, vol. 67, n° 6, pp. 1281-1303, 2015.
- [92] R. Kolli e A. Devaraj, "A Review of Metastable Beta Titanium Alloys," *Metals*, vol. 8, n° 7, pp. 506-549, 2018.
- [93] R. Davis, H. Flower e D. West, "Martensitic transformations in Ti-Mo alloys," *J Mater Sci*, vol. 14, pp. 712-722, 1979.
- [94] H. Sasano, T. Suzuki, O. Nakano e H. Kumura, "Crystal structure of martensites in Ti-Mo-Al alloys," *H. Kimura, O. Izumi (Eds.) Titanium' 80, Science and Technology: Proceedings of the Fourth International*

Conference on Titanium, pp. 717-724, 1980.

- [95] A. Dobromyslov e V. Elkin, "The orthorhombic alfa"-phase in binary titanium-base alloys with d-metals of V-VIII groups," *Materials Science and Engineering A*, Vols. %1 de %2438-440, pp. 324-326, 2006.
- [96] J. Yan e G. Olson, "Molar volumes of bcc, hcp, and orthorhombic Ti-base solid solutions at room temperature.," *Calphad*, vol. 52, pp. 152-158, 2016.
- [97] D. Moffat e U. Kattner, "The stable and metastable Ti-Nb phase diagrams," *Metall Mater Trans A*, vol. 19, pp. 2389-2397, 1988.
- [98] J. L. Murray, "The Ti-Zr (Titanium-Zirconium) system.," *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 2, pp. 197-201, 1981.
- [99] N. Sakaguchi, M. Niinomi e T. Akahori, "Tensile Deformation Behavior of Ti-Nb-Ta-Zr Biomedical Alloys," *Materials Transactions*, vol. 45, n° 4, pp. 1113-1119, 2004.
- [100] P. Ferrandini, F. Cardoso, S. Souza, C. Afonso e R. Caram, "Aging response of the Ti-35Nb-7Zr-5Ta and Ti-35Nb-7Ta alloys," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 433, pp. 207-210, 2007.
- [101] D. Correa, F. Vicente, R. Araújo, M. Lourenço, P. Kuroda, M. Buzalaf e C. Grandini, "Effect of the substitutional elements on the microstructure of the Ti-15Mo-Zr and Ti-15Zr-Mo systems alloys," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 4, n° 2, pp. 180-185, 2015.
- [102] S. Chen, L. Liu e T. Wang, "Investigation of the mechanical properties of thin films by nanoindentation, considering the effects of thickness and different coating-substrate combinations," *Surface and Coatings Technology*, vol. 191, n° 1, pp. 25-32, 2005.
- [103] M. Dinu, S. Franchi, V. Pruna, C. Cotrut, V. Secchi, M. Santi, I. Titorencu, C. Battocchio, G. Iucci e A. Vladescu, "2.4 - Ti-Nb-Zr system and its surface biofunctionalization for biomedical applications," em *Titanium in Medical and Dental Applications*, Woodhead Publishing, 2018, pp. 175-200.

- [104] D. Banerjee e J. Williams, "Perspectives on Titanium Science and Technology," *Acta Materialia*, vol. 61, n° 3, p. 844–879, 2013.
- [105] K. Hari Kumar, P. Wollants e D. L., "Thermodynamic assessment of the Ti-Zr system and calculation of the Nb-Ti-Zr phase diagram," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 206, pp. 121-127, 1994.
- [106] L. Lin, L. Delaey, O. Van Der Biest e P. Wollants, "CALCULATION OF ISOTHERMAL SECTIONS OF THREE TERNARY Ti-Zr-X SYSTEMS," *Scripta Materialia*, vol. 34, n° 9, pp. 1411-1416, 1996.
- [107] X. Li-li, X. Yong, X. Rong-fu, Z.-g. Wang, T. Bin e Y. Mei-jie, "Optimization of phase diagram based on Ti-Nb-Zr ternary system alloy," *Shandong Science*, vol. 34, pp. 36-42, Feb 2021.
- [108] T. Doi, H. Ishida e T. Umezawa, "Study of Nb-Zr-Ti Phase Diagram (Studies of Hard Superconductor, II)," *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*, vol. 30, n° 2, pp. 139-145, 1966.
- [109] T. Doi, M. Kitada e F. Ishida, "Isothermal Phase Diagram of Nb-Zr-Ti Ternary System at 570°C (Supplement)," *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*, vol. 32, n° 7, pp. 684-685, 1968.
- [110] A. G. Illarionov, I. V. Narygina e S. V. Grib, "Temperature range definition of phase transformation in experimental biocompatible Ti-Nb-Zr system alloys by various methods," *Materials Today: Proceedings*, 2019.
- [111] M. Abdel-Hady, H. Fuwa, K. Hinoshita, H. Kimura, Y. Shinzato e M. Morinaga, "Phase stability change with Zr content in beta-type Ti-Nb alloys," *Scripta Materialia*, vol. 57, pp. 1000-1003, 2007.
- [112] L. You e X. Song, "A study of low Young's modulus Ti-Nb-Zr alloys using d electrons alloy theory," *Scripta Materialia*, vol. 67, pp. 57-60, 2012.
- [113] A. Mehjabeen, W. Xu, D. Qiu e M. Qian, "Redefining the beta-Phase Stability in Ti-Nb-Zr Alloys for Alloy Design and Microstructural Prediction," *JOM*, vol. 70, pp. 2254-2259, 2018.
- [114] C. A. F. Salvador, B. F. Zornio e C. R. Miranda, "Discovery of Low-Modulus Ti-Nb-Zr Alloys Based on Machine Learning and First-Principles

- Calculations,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 12, nº 51, pp. 56850-56861, 2020.
- [115] R. Karre, M. Niranjana e D. S.R., “First principles theoretical investigations of low Young's modulus beta Ti–Nb and Ti–Nb–Zr alloys compositions for biomedical applications,” *Materials Science and Engineering: C*, vol. 50, pp. 52-58, 2015.
- [116] A. Ramezannejad, W. Xu e M. Qian, “Ni-free superelastic titanium alloys for medical and dental applications,” em *Titanium in Medical and Dental Applications*, 2018, pp. 591-611.
- [117] C. Wayman e T. Duerig, “An Introduction to Martensite and Shape Memory,” em *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*, Butterworth-Heinemann, 1990, pp. 3-20.
- [118] Y. Bellouard, “Shape memory alloys for microsystems: A review from a material research perspective,” *Materials Science and Engineering: A*, pp. 481-482, 25 Maio 2008.
- [119] J. Kim, H. Kim, T. Inamura, H. Hosoda e S. Miyazaki, “Shape memory characteristics of Ti–22Nb–(2–8)Zr(at.%) biomedical alloys,” *Materials Science and Engineering: A*, pp. 334-339, 25 Agosto 2005.
- [120] H. Kim, J. Fu, H. Tobe, J. Kim e S. Miyazaki, “Crystal Structure, Transformation Strain, and Superelastic Property of Ti–Nb–Zr and Ti–Nb–Ta Alloys,” *Shape Memory and Superelasticity*, vol. 1, pp. 107-116, 2015.
- [121] C. Ohkubo, I. Shimura, T. Aoki, S. Hanatani, T. Hosoi e T. Okabe, “In vitro wear assessment of titanium alloy teeth,” *J Prosthodont*, vol. 11, pp. 263-269, 11 Dez 2002.
- [122] A. Choubey, B. Basu e R. Balasubramaniam, “Tribological behaviour of Ti-based alloys in simulated body fluid solution at fretting contacts,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 4, pp. 234-239, 15 Agosto 2004.
- [123] I. Alagic, Z. Cvijovic, S. Mitrovic, M. Rakin, D. Veljovic e M. Babic, “Tribological Behaviour of Orthopaedic Ti-13Nb-13Zr and Ti-6Al-4V Alloys,” *Tribology Letters*, vol. 40, pp. 59-70, 20 Junho 2010.

- [124] K. Suresh, M. Geetha, C. Richard, J. Landoulsi, H. Ramasawmy, S. Suwas e R. Asokamani, "Effect of equal channel angular extrusion on wear and corrosion behavior of the orthopedic Ti-13Nb-13Zr alloy in simulated body fluid," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 32, pp. 763-771, 1 maio 2012.
- [125] J. Davidson, K. Daigle e P. Kovacs, "Wear-resistant, hemocompatible Ti-Nb-Zr and Zr-Nb alloys to improve blood pump design and performance," *Artif Organs*, vol. 20, pp. 513-522, junho 1996.
- [126] L. Mohan e C. Anandan, "Wear and corrosion behavior of oxygen implanted biomedical titanium alloy Ti-13Nb-13Zr," *Applied Surface Science*, vol. 282, pp. 281-290, outubro 2013.
- [127] M. Fontana, *Corrosion Engineering*, McGraw-Hill Book Company, 1987.
- [128] S. Yu, C. Brodrick, M. Ryan e J. Scully, "Effects of Nb and Zr Alloying Additions on the Activation Behaviour of Ti in Hydrochloric Acid," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 146, nº 12, pp. 4429-4438, 1999.
- [129] S. Yu, J. Scully e C. Vitus, "Influence of Niobium and Zirconium Alloying Additions on the Anodic Dissolution Behavior of Activated Titanium in HCl Solutions," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 148, nº 2, pp. 68-78, 2001.
- [130] S. Assis e I. Costa, "Electrochemical evaluation of Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-4V and Ti-6Al-7Nb alloys for biomedical application by long-term immersion tests," *Materials and Corrosion*, vol. 58, nº 5, pp. 329-333, 2007.
- [131] S. Assis, S. Wolyneć e I. Costa, "The electrochemical behaviour of Ti-13Nb-13Zr alloy in various solutions," *Materials and Corrosion*, vol. 59, nº 9, pp. 739-743, 2008.
- [132] A. Robin, O. Carvalho, S. Schneider e S. Schneider, "Corrosion behavior of Ti-xNb-13Zr alloys in Ringer's solution," *Materials and Corrosion*, vol. 59, nº 12, pp. 929-933, 2008.
- [133] A. Ribeiro, P. Hammer, L. Vaz e L. Rocha, "Are new TiNbZr alloys potential substitutes of the Ti6Al4V alloy for dental applications? An

- electrochemical corrosion study," *Biomedical Materials*, vol. 8, 2013.
- [134] D. A. Tallarico, A. L. Gobbi, P. I. P. Filho, A. Galtayries e P. A. P. Nascente, "Surface characterization of Zr/Ti/Nb tri-layered films deposited by magnetron sputtering on Si(111) and stainless steel substrates," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 30, p. 051505, 2012.
- [135] J. Yang, M. Baatarsukh, J. Bae, S. Huh, H. Jeong, B. Choi, T. Nam e J. Noh, "Phase Stability and Properties of Ti-Nb-Zr Thin Films and Their Dependence on Zr Addition," *Materials*, vol. 11, n° 8, pp. 1361-1370, 2018.
- [136] E. Frutos, M. Karlík, J. Jiménez, H. Langhansová, J. Lieskovská e T. Polcar, "Development of new β/α -Ti-Nb-Zr biocompatible coating with low Young's modulus and high toughness for medical applications," *Materials and Design*, vol. 142, pp. 44-55, 2018.
- [137] X.-H. Yan, J. Ma e Y. Zhang, "High-throughput screening for biomedical applications in a Ti-Zr-Nb alloy system through masking co-sputtering," *Physics, Mechanics & Astronomy*, vol. 62, n° 9, p. 1–9, 2019.
- [138] E. D. Gonzalez, N. K. Fukumasu, C. R. M. Afonso e P. A. P. Nascente, "Impact of Zr content on the nanostructure, mechanical, and tribological behaviors of β -Ti-Nb-Zr ternary alloy coatings," *Thin Solid Films*, vol. 721, p. 128565, 2021.
- [139] E. Gonzalez, C. Afonso e P. Nascente, "Nanostructural characterization of sputter deposited Ti-Nb coatings by automated crystallographic orientation mapping," *Thin Solid Films*, vol. 661, pp. 92-97, 2018.
- [140] R. Saha e W. Nix, "Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation," *Acta Materialia*, vol. 50, n° 1, pp. 23-38, 2002.
- [141] E. Frutos, M. Callisti, M. Karlik e T. Polcar, "Length-scale-dependent mechanical behaviour of Zr/Nb multilayers as a function of individual layer thickness," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 632, pp. 137-146, 2015.
- [142] Z. W., A. R., W. Z.L. e J. D., "Interaction of Electron with Samples," em

Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM)., New York, NY, Springer, 2006, p. 3.

- [143] N. D.E. e R. N.W., "Is scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectrometry (SEM/EDS) quantitative?," *Scanning.*, vol. 35, nº 3, pp. 141-168, 2013.
- [144] R. Waldo, M. Militello e G. S.W., "Quantitative thin-film analysis with an energy-dispersive x-ray detector," *Surface and Interface Analysis*, vol. 20, nº 2, pp. 111-114, 1993.
- [145] E. Bertin, *Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis*, New York: Plenum Press, 1975.
- [146] J. Billiet, R. Dams e J. Hoste, "Multielement thin film standards for XRF analysis," *X-ray Spectrometry*, vol. 9, nº 4, pp. 206-211, 1980.
- [147] R. Deslattes, E. Kessler, P. Indelicato, L. de Billy, E. Lindroth, J. Anton, J. Coursey, D. Schwab, J. Chang, R. Sukumar, K. Olsen e R. Dragoset, "X-Ray Transition Energies Database," 09 2005. [Online]. Available: <https://www.nist.gov/pml/x-ray-transition-energies-database>. [Acesso em 01 08 2022].
- [148] D. Lagultton e W. Parrish, "Simultaneous Determination of Composition and Mass Thickness of Thin Films by Quantitative X-ray Fluorescence Analysis," *Analytical Chemistry*, vol. 49, nº 8, pp. 1152-1156, 1977.
- [149] H. Takahara, "Thickness and composition analysis of thin film samples using FP method by XRF analysis," *Rigaku Journal*, vol. 33, nº 2, pp. 17-21, 2017.
- [150] R. Sitko, "Determination of thickness and composition of thin films by x-ray fluorescence spectrometry using theoretical influence coefficient algorithms," *X-ray Spectroscopy*, vol. 37, nº 3, pp. 265-272, 2008.
- [151] F. Stevie e C. Donley, "Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 38, p. 063204, 2020.
- [152] "NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Standard Reference Database Number 20," National Institute of Standards and

Technology, 2000. [Online]. [Acesso em 1 08 2022].

- [153] C. Weidenthaler, "Pitfalls in the characterization of nanoporous and nanosized materials," *Nanoscale*, vol. 3, pp. 792-810, 2011.
- [154] B. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY INC, 1978.
- [155] R. Hinrichs, "Difração de raios X com incidência rasante (GIXRD)," em *Técnicas instrumentais não destrutivas aplicadas a gemas no Rio Grande do Sul*, Porto Alegre/RS, IGEO/UFRGS, 2014, pp. 159-172.
- [156] W. Oliver e G. Pharr, "An improved technique for determining hardness and," *J. Mat. Res.*, pp. 1564-1583, Junho 1992.
- [157] M. Doerner e W. Nix, "A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments," *Journal of Materials Research*, vol. 1, pp. 601-609, 1986.
- [158] R. King, "Elastic analysis of some punch problems for a layered medium," *International Journal of Solids and Structures*, vol. 23, nº 12, pp. 1657-1664, 1987.
- [159] A. Bhattacharya e W. Nix, "Analysis of elastic and plastic deformation associated with indentation testing of thin films on substrates," *International Journal of Solids and Structures*, vol. 24, nº 12, pp. 1287-1298, 1988.
- [160] O. Oken, Z. Soydan, A. Yildirim, M. Gulcek, K. Ozlu e A. Ucaner, "Performance of modified anatomic plates is comparable to proximal femoral nail, dynamic hip screw and anatomic plates: Finite element and biomechanical testing," *Injury*, vol. 42, nº 10, pp. 1077-1083, 2011.
- [161] S. Wang, H. Xue, Y. Cui, W. Tang e X. Gong, "Effect of Different Cold Working Plastic Hardening on Mechanical Properties of 316L Austenitic Stainless Steel," *Procedia Structural Integrity*, vol. 13, pp. 1940-1946, 2018.
- [162] H.-b. Wu, G. Niu, F.-j. Wu e D. Tang, "Reverse-transformation austenite structure control with micro/nanometer size," *International Journal of*

Minerals, Metallurgy, and Materials, vol. 24, n° 5, pp. 530-537, 2017.

- [163] B. Krawczyk, P. Cook, J. Hobbs e D. L. Engelberg, "Corrosion Behavior of Cold Rolled Type 316L Stainless Steel in HCl-Containing Environments," *Corrosion*, vol. 73, n° 11, pp. 1346-1358, 2017.
- [164] K. Choo, Y. Kang, S. Pyun e V. Urbanic, "Effect of composition and heat treatment on the microstructure and corrosion behaviour of Zr-Nb alloys," *Journal of nuclear materials*, vol. 209, n° 3, pp. 226-235, 1994.
- [165] C. M. Cotrut, A. C. Parau, A. I. Gherghilescu, I. Titorencu, I. Pana, D. V. Cojocar, V. Pruna, L. Constantin, I. Dan, D. M. Vranceanu e A. Vladescu, "Mechanical, In Vitro Corrosion Resistance and Biological Compatibility of Cast and Annealed Ti₂₅Nb₁₀Zr Alloy," *Metals*, vol. 7, n° 3, pp. 86-109, 2017.