

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

**PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES DE
SUPERFÍCIE DE FILMES FINOS DE Ti-Nb-Zr**

Sidney Cherman Zolabarrieta Costa

São Carlos-SP

2023

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

**PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES DE
SUPERFÍCIE DE FILMES FINOS DE Ti-Nb-Zr**

Sidney Cherman Zolabarrieta Costa

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

Orientador: Dr. Pedro Augusto de Paula Nascente

São Carlos-SP
2023



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 Sidney Cherman Zolabarrieta Costa, realizada em 25/04/2023.

Comissão Julgadora:

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

Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere (UFSCar)

Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro (IFSC/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.

DEDICATORIA

Dedico este trabalho a minha mãe, Nidia Zolabarrieta, a minha esposa, Deborah Cainelli, e a minha filha Liz.

VITAE DO CANDIDATO

Graduado em Licenciatura em Matemática pela Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (2020).

AGRADECIMENTOS

A minha família que sempre me apoiou.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Pedro Augusto de Paula Nascente, pela disponibilidade e paciência, sempre me auxiliando com seus conhecimentos e experiências.

Ao físico M.Sc. Angelo Luiz Gobbi, do LNNano/CNPEM, pelo suporte durante as deposições dos filmes finos.

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

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

Ao Gleison Neres Marques pelo apoio na análise de AFM, com equipamento multiusuário (EMU) adquirido no projeto do Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (CDMF) vinculada ao processo FAPESP 2013/07296-2.

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

RESUMO

Com o aumento do uso de implantes, devido à possibilidade de se substituir alguma parte do corpo humano, como forma de melhorar a saúde, surgem cada vez mais pesquisas sobre ligas metálicas biocompatíveis. Uma liga muito utilizada é a Ti-6Al-4V; entretanto, íons de alumínio podem causar distúrbios no sistema nervoso e íons de vanádio podem ser citotóxicos. Devido a esses problemas, a procura de novas ligas trouxe diversas possibilidades, como ligas de Ti- β , que apresenta propriedades próximas às do osso humano e sua estrutura pode apresentar fases estáveis ou metaestáveis, dependendo dos elementos de liga, como Nb que tem efeito de sobre a estabilidade da fase beta e a resistência mecânica. O processo de pulverização magneto-catódica (*magnetron sputtering*) é uma técnica amplamente utilizada na deposição de filmes finos, pois apresenta alta taxa de deposição, com baixas pressões de trabalho e controle da qualidade superficial do filme depositado. O presente trabalho utilizou esta técnica para produção de filmes finos da liga de TiNbZr sobre aço AISI 316L, para avaliação das propriedades química e microestrutural. Foram produzidas três composições (% at): $Ti_{66}Nb_{21}Zr_{13}$, $Ti_{62}Nb_{20}Zr_{18}$ e $Ti_{59}Nb_{19}Zr_{22}$. Todas as amostras apresentaram a formação da fase β -Ti e estruturas em escalas nanométricas. As amostras $Ti_{62}Nb_{20}Zr_{18}$ e $Ti_{59}Nb_{19}Zr_{22}$ apresentaram comportamento eletroquímico similar ao do Ti Grau IV sendo promissoras para aplicação como recobrimento de implantes de aço 316L.

Palavras-chave: Filmes finos; recobrimentos: ligas à base de titânio; biomateriais; pulverização magneto-catódica.

ABSTRACT

PRODUCTION, CHARACTERIZATION, AND SURFACE PROPERTIES OF Ti-Nb-Zr THIN FILMS

With the increasing use of implants, due to the possibility of replacing certain parts of the human body as a means to improve health, there is a growing body of research on biocompatible metallic alloys. One widely used alloy is Ti-6Al-4V; however, aluminum ions can cause disturbances in the nervous system, and vanadium ions can be cytotoxic. Due to these issues, the search for new alloys has brought about various possibilities, such as Ti- β alloys, which exhibit properties close to human bone and their structure can exhibit stable or metastable phases, depending on the alloying elements, such as Nb, which has an effect on the stability of the beta phase and mechanical strength. The magnetron sputtering process is a widely used technique for depositing thin films, as it offers high deposition rates, low working pressures, and control over the surface quality of the deposited film. This study used this technique to produce thin films of the TiNbZr alloy on AISI 316L steel for the evaluation of chemical and microstructural properties. Three compositions (% at) were produced: Ti₆₆Nb₂₁Zr₁₃, Ti₆₂Nb₂₀Zr₁₈, and Ti₅₉Nb₁₉Zr₂₂. All samples exhibited the formation of the β -Ti phase and nano-scale structures. The Ti₆₂Nb₂₀Zr₁₈ and Ti₅₉Nb₁₉Zr₂₂ samples showed electrochemical behavior similar to that of Grade IV Ti and hold promise for use as coatings for 316L steel implants.

Keywords: Thin films; coatings; titanium-based alloys; biomaterials; magnetron sputtering.

PUBLICAÇÕES

S.C.Z. Costa, L.L.D. Lemos, P.A.P. Nascente, A.L. Gobbi, *Ti-Nb-Zr alloy coatings sputter-deposited on AISI 316L stainless steel*, poster, XLIII CBrAVIC, agosto de 2022;

P.A.P. Nascente, L.L.D. Lemos, S.C.Z. Costa, A.L. Gobbi, *Characterization of ternary Ti-Nb-Zr alloy coatings deposited on AISI 316l stainless steel by magnetron sputtering*, oral, XX B-MRS Meeting, setembro de 2022;

L.L.D. Lemos, A.L. Castro, S.C.Z. Costa, V.R. Mastelaro, P.A.P. Nascente, *Ti-Nb-Zr ternary alloy coatings sputter deposited on AISI stainless steel*, Disponível em SSRN: <https://ssrn.com/abstract=4356009> ou <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4356009>.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	pag.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
DEDICATORIA.....	iii
AGRADECIMENTOS	v
RESUMO.....	vii
ABSTRACT	ix
PUBLICAÇÕES.....	xi
ÍNDICE DE ASSUNTOS	xiii
ÍNDICE DE TABELAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxi
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1. Objetivos específicos	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 Biomateriais.....	5
3.2 Ligas de Ti.....	6
3.2.1 Ligas de Ti-β.....	7
3.2.2 Ligas de Ti-Nb	9
3.3 Pulverização Catódica (<i>Sputtering</i>)	10
3.3.1 Pulverização Magneto-Catódica (<i>Magnetron sputtering</i>).....	11
3.4 Rugosidade	12
4 MATERIAIS E MÉTODOS	15
4.1 Metodologia.....	15
4.2 Materiais.....	16
4.3 Métodos.....	16
4.3.1 Preparação das amostras	16
4.3.1.1 Pulverização magneto-catódica	16
4.4 Caracterização Estrutural e Química.....	17
4.4.1 Espectrometria por Fluorescência de Raios X (FRX).....	17

4.4.2 Difração de Raios X (DRX).....	18
4.4.3 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)	20
4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS).....	21
4.4.5 Microscopia de Força Atômica (AFM)	22
4.4.6 Polarização.....	24
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	27
5.1 FRX.....	27
5.2 EDS.....	27
5.3 XPS.....	30
5.4 DRX.....	37
5.5 MEV	38
5.6 AFM.....	41
5.7 Polarização.....	43
6 CONCLUSÃO.....	45
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	47
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	49

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 4.1 Condições de deposição dos filmes finos de Ti-Nb em 316L.	17
Tabela 4.2 Valores das energias de ligação, estado químico e estado de oxidação de Ti, Nb e Zr.	20
Tabela 4.3 Composição SBF [29].	26
Tabela 5.1 Composição por FRX.	27
Tabela 5.2 Composição por ED	28
Tabela 5.3 Distribuição de Ti, O, C, Nb e Zr por XPS	31
Tabela 5.4 Posições e quantidades atômicas dos estados de oxidação para C e O.	33
Tabela 5.5 Posições e quantidades atômicas dos estados de oxidação para Ti.	34
Tabela 5.6 Posições e quantidades atômicas dos estados de oxidação para Nb.	35
Tabela 5.7 Posições e quantidades atômicas dos estados de oxidação para Zr.	36
Tabela 5.8 Tamanho médio das partículas.	41
Tabela 5.9 Rugosidade média dos filmes.	43
Tabela 5.10 Resultado do teste polarização.	44

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 3-1 Exemplos de biomateriais (próteses ortopédicas, pinos e parafusos metálicos) [4].	5
Figura 3-2 Representação cristalográfica fase α (hexagonal compacta) e fase β (cúbica de corpo centrado) respectivamente [5].	6
Figura 3-3 Representação esquemática dos tipos de diagramas de fases do Ti e suas ligas [5].	7
Figura 3-4 Diagrama parcial do Ti com elementos de ligas betagênicos [7]	8
Figura 3-5 Diagrama de fases Ti-Nb (adaptado de [9])	9
Figura 3-6 Esquema de uma máquina de pulverização catódica de diodo em corrente contínua [13]	10
Figura 3-7 Esquema de uma máquina de pulverização magneto-catódica de corrente contínua [13].	12
Figura 4-1 Fluxograma de desenvolvimento do projeto.	15
Figura 4-2 AJA Orion 8 Phase IIJ, instalado no LNNano/CNPEM.	16
Figura 4-3 FRX Shimadzu 720, instalado no IFMS.	18
Figura 4-4 Difratômetro de raios X instalado no IFMS	19
Figura 4-5 Equipamento de DRX instalado no IFMS.	19
Figura 4-6 Equipamento de XPS instalado no IFSC/USP.	21
Figura 4-7 MEV instalado no LCE.	22
Figura 4-8 Esquema básico de funcionamento de AFM [28].	23
Figura 4-9 Esquema básico de funcionamento de AFM.	23
Figura 4-10 Equipamento de AFM instalado no LIEC.	24
Figura 4-11 Equipamento Autolab instalado no IFMS.	25
Figura 4-12 Contra eletrodo de platina, Eletrodo de referência saturado de calomelano saturado e um porto eletrodo de trabalho, respectivamente.	25
Figura 5-1 Mapas elementares de EDS da amostra $Ti_{66}Nb_{21}Zr_{13}$ com a distribuição de Ti, O, Nb e Zr.	28
Figura 5-2 Mapas elementares de EDS da amostra $Ti_{62}Nb_{20}Zr_{18}$ com a distribuição de Ti, O, Nb e Zr.	29

Figura 5-3 Mapas elementares de EDS da amostra $Ti_{59}Nb_{19}Zr_{22}$ com a distribuição de Ti, O, Nb e Zr.....	29
Figura 5-4 Espectros exploratórios da amostra $Ti_{66}Nb_{21}Zr_{13}$	30
Figura 5-5 Espectros exploratórios da amostra $Ti_{62}Nb_{20}Zr_{18}$	30
Figura 5-6 Espectros exploratórios da amostra $Ti_{59}Nb_{19}Zr_{22}$	31
Figura 5-7 Espectros de alta resolução de C das amostras (A) $Ti_{66}Nb_{21}Zr_{13}$ (B) $Ti_{62}Nb_{20}Zr_{18}$ (C) $Ti_{59}Nb_{19}Zr_{22}$	32
Figura 5-8 Espectros de alta resolução de Zr das amostras (A) $Ti_{66}Nb_{21}Zr_{13}$ (B) $Ti_{62}Nb_{20}Zr_{18}$ (C) $Ti_{59}Nb_{19}Zr_{22}$	33
Figura 5-9 Espectros de alta resolução de Ti das amostras (A) $Ti_{66}Nb_{21}Zr_{13}$ (B) $Ti_{62}Nb_{20}Zr_{18}$ (C) $Ti_{59}Nb_{19}Zr_{22}$	34
Figura 5-10 Espectros de alta resolução de Nb das amostras (A) $Ti_{66}Nb_{21}Zr_{13}$ (B) $Ti_{62}Nb_{20}Zr_{18}$ (C) $Ti_{59}Nb_{19}Zr_{22}$	35
Figura 5-11 Espectros de alta resolução de Zr das amostras (A) $Ti_{66}Nb_{21}Zr_{13}$ (B) $Ti_{62}Nb_{20}Zr_{18}$ (C) $Ti_{59}Nb_{19}Zr_{22}$	36
Figura 5-12 Difractogramas dos recobrimentos de Ti-Nb-Zr. (A) $Ti_{66}Nb_{21}Zr_{13}$ (B) $Ti_{62}Nb_{20}Zr_{18}$ (C) $Ti_{59}Nb_{19}Zr_{22}$	37
Figura 5-13 Difractogramas das amostras (A) $Ti_{66}Nb_{21}Zr_{13}$ (B) $Ti_{62}Nb_{20}Zr_{18}$ (C) $Ti_{59}Nb_{19}Zr_{22}$ evidenciando o deslocamento dos picos.....	38
Figura 5-14 Micrografia de MEV no modo SE a 10kV da amostra $Ti_{66}Nb_{21}Zr_{13}$	39
Figura 5-15 Micrografia de MEV no modo SE a 10kV da amostra $Ti_{62}Nb_{20}Zr_{18}$	39
Figura 5-16 Micrografia de MEV no modo SE a 10kV da amostra $Ti_{59}Nb_{19}Zr_{22}$	39
Figura 5-17 Micrografia de MEV no modo SE a 10kV da amostra $Ti_{66}Nb_{21}Zr_{13}$	40
Figura 5-18 Micrografia de MEV no modo SE a 10kV da amostra $Ti_{62}Nb_{20}Zr_{18}$	40
Figura 5-19 Micrografia de MEV no modo SE a 10kV da amostra $Ti_{59}Nb_{19}Zr_{18}$	41
Figura 5-20 Imagem obtida por AFM de $4\ \mu m^2$ da amostra $Ti_{66}Nb_{21}Zr_{13}$	41

Figura 5-21 Imagem obtida por AFM de $4 \mu\text{m}^2$ da amostra $\text{Ti}_{62}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_{18}$	42
Figura 5-22 Imagem obtida por AFM de $4 \mu\text{m}^2$ da amostra $\text{Ti}_{59}\text{Nb}_{19}\text{Zr}_{22}$	42
Figura 5-23 Curvas de polarização de aço 316L, Ti Grau IV, (A) $\text{Ti}_{66}\text{Nb}_{21}\text{Zr}_{13}$, (B) $\text{Ti}_{62}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_{18}$ e (C) $\text{Ti}_{59}\text{Nb}_{19}\text{Zr}_{22}$ em SBF.....	43

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AFM – Microscopia de Força Atômica

Al – Alumínio

CNPEM – Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais

cm - Centimêtros

Co – Cobalto

Cr – Cromo

Cu – Cobre

°C - Grau celsius

DC – Corrente contínua

DEMa – Departamento de Engenharia de Materiais

DRX – Difração de Raio X

Ecorr - Potencial de Corrosão

EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva

eV- Eletron-Volt

Fe – Ferro

FRX - Fluorescência de raio X

IFMS- Instituto Federal de Mato Grosso do Sul

LCE – Laboratório de Caracterização Estrutural

LNNano – Laboratório Nacional de Nanotecnologia

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

Mn – Manganês

Mo – Molibdênio

µm - Micrometro

mV- Milivolt

nm- Nanometro

N – Nitrogênio

Ni – Níquel

Nb – Nióbio

O – Oxigênio

pH - Potencial Hidrogeniônico

PVD – Deposição física por vapor

RF- Radio Frequência

Si – Silício

Sn - Estanho

Ta – Tântalo

Ti – Titânio

Ti- β - Fase Beta do titânio

Ti- α - Fase Alfa do titânio

UFSCar – Universidade Federal de São Carlos

V – Vanádio

V- Volt

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

ω - Fase omega, metaestavel do titânio

Zr – Zircônio

W - Watt

1 INTRODUÇÃO

A substituição de articulações é um procedimento utilizado principalmente por pessoas acima de 40 anos, devido aos desgastes que sofrem com o tempo. É amplamente utilizado desde a década 60 por ser um procedimento eficaz e de baixa custo. Inicialmente as ligas de aço inox eram mais utilizadas, mas com o avanço da Ciência e Engenharia de Materiais, aumentou a preocupação com o tipo do material utilizado e sua biocompatibilidade, surgindo a partir disso a utilização de outras ligas metálicas, como ligas de titânio, que apresentam melhores propriedades mecânicas e químicas para a biocompatibilidade. [1]

Dentre os materiais metálicos biocompatíveis, as ligas de Ti são muito utilizadas e pesquisadas para a utilização biomédica, devido ao seu baixo módulo de elasticidade, baixa densidade, alta resistência à corrosão e boa biocompatibilidade. A liga Ti-6Al-4V, inicialmente desenvolvida para a indústria aeronáutica, é a liga à base de Ti mais amplamente empregada para próteses, entretanto, estudos in vitro mostraram que a liberação de íons de alumínio causa inflamações locais [2]. Para evitar esse problema, foram feitos estudos de ligas alternativas, e foram encontrados substitutos para os elementos de liga desta composição, chegando as ligas com Nb, estabilizador de fase Ti- β , fase que possui melhores propriedades de biocompatibilidade quando comparadas às outras fases do Ti.

Os aços inoxidáveis foram os primeiros metais biocompatíveis a serem amplamente utilizados em aplicações biomédicas, devido à alta resistência à corrosão. Mesmo apresentando alta resistência à corrosão, as ligas de aço inox sofrem com problemas que dificultam a biocompatibilidade e aplicação ortopédica, como a densidade, a diferença no módulo de elasticidade e a corrosão em certas condições, devido aos fluidos corpóreos. Dentre os aços inox, os aços 316 e 316L são os mais utilizados para implantes, por possuírem uma microestrutura estável em temperatura ambiente, além de apresentarem baixo custo, sendo recomendados para uso temporário [3].

No presente trabalho foram produzidos recobrimentos de filmes finos de ligas ternárias TiNbZr com diferentes composições. Os recobrimentos foram depositados, por meio da pulverização magneto-catódica, sobre o substrato de

aço inox 316L. Após a deposição, as amostras foram analisadas por espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), microscopia de força atômica (AFM), difratometria de raios X (DRX) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), para a caracterização da composição e microestrutura. Foram, também, submetidas ao ensaio eletroquímico, para avaliar a resistência à corrosão. Os resultados obtidos nos testes de corrosão foram comparados com Ti comercial e aço inox 316L, utilizados para implantes.

2 OBJETIVOS

A presente dissertação teve como objetivo a produção de ligas Ti-Nb-Zr como tratamento superficial do aço inoxidável AISI 316L, para avaliação das suas propriedades físico-químicas.

2.1. Objetivos específicos

- Produzir filme finos de Ti-Nb-Zr (Nb =20%at. e Zr = 15, 20, 25%at.) através da técnica de deposição por pulverização catódica por corrente contínua assistida por campo magnético constante.
- Avaliar as propriedades microestrutural e química dos filmes finos produzidos sobre substrato de aço AISI 316L.
- Avaliar a resistência a polarização dos filmes finos obtidos em relação ao substrato e titânio grau IV.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Biomateriais

O biomaterial é definido como qualquer material, de origem sintética ou natural, utilizado para substituir uma função ou uma parte do corpo, como implantes. Os biomateriais podem ser tanto metálicos, cerâmicos ou poliméricos. Tais materiais devem apresentar biocompatibilidade, um conjunto de propriedades que permita a sua utilização no corpo humano sem causar danos, uma vez que o objetivo final do uso de biomateriais é melhorar a saúde humana, restaurando a função dos tecidos e órgãos vivos naturais do corpo [3].

Com a avanço da Ciência e Engenharia de Materiais, surgem materiais com melhores propriedades biocompatíveis em relação aos tecidos que irão complementar ou substituir. São realizadas diversas pesquisas de ligas, das mais diferentes composições, como por exemplo ligas de Ti e aço inox, para ser utilizados em reparação e ligação óssea, como pinos e parafusos, e em aplicações estruturais, em implantes dentários e próteses ortopédicas, como mostram os exemplos da figura 2.1 [3].



Figura 0-1 Exemplos de biomateriais (próteses ortopédicas, pinos e parafusos metálicos) [4].

Para a aplicação do biomaterial, é necessário o estudo de cada situação, pois em cada aplicação são necessárias diferentes propriedades de resistência mecânica, resistência à fadiga, módulo de elasticidade, rugosidade, bioestabilidade e bioatividade. A necessidade da investigação das propriedades se justifica pelo fato de que determinados biomateriais podem causar danos ao

corpo humano, como a liberação de íons metálicos nocivos à saúde, como, por exemplo, íons Al^{3+} podem causar danos neurais. Outro problema refere-se à diferença de densidade entre a prótese e o osso, que pode causar fratura e redução da densidade óssea.

3.2 Ligas de Ti

O Ti é um metal que apresenta boa ductilidade e boas propriedades biocompatíveis. Devido a sua biocompatibilidade, as ligas à base de Ti são amplamente utilizadas em implantes e próteses ortopédicas. Ti puro possui duas formas alotrópicas: hexagonal compacta (fase α), à temperatura ambiente, e cúbica de corpo centrado (fase β), em elevadas temperaturas; essas estruturas estão mostradas na figura 2.2 [5]

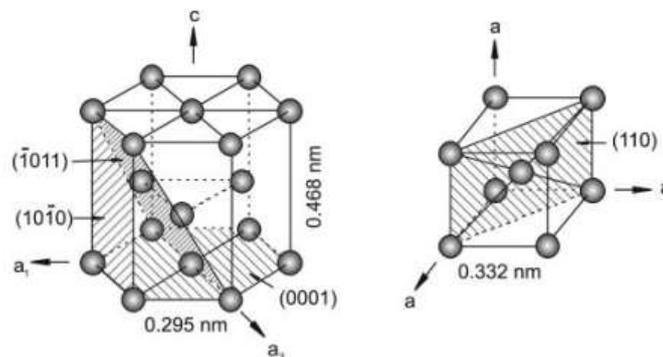


Figura 0-2 Representação cristalográfica fase α (hexagonal compacta) e fase β (cúbica de corpo centrado) respectivamente [5].

A partir da adição de elementos de liga, podem ser obtidas uma mistura de fases ($\alpha+\beta$), fases estáveis e/ou fases metaestáveis. Cada elemento exerce um efeito diferente sobre a estrutura cristalina do Ti, e os elementos de liga podem ser classificados nas seguintes classes: neutro, alfa-gênico (estabilizador de fase α) ou beta-gênico (estabilizador de fase β), como mostra a figura 2.3.

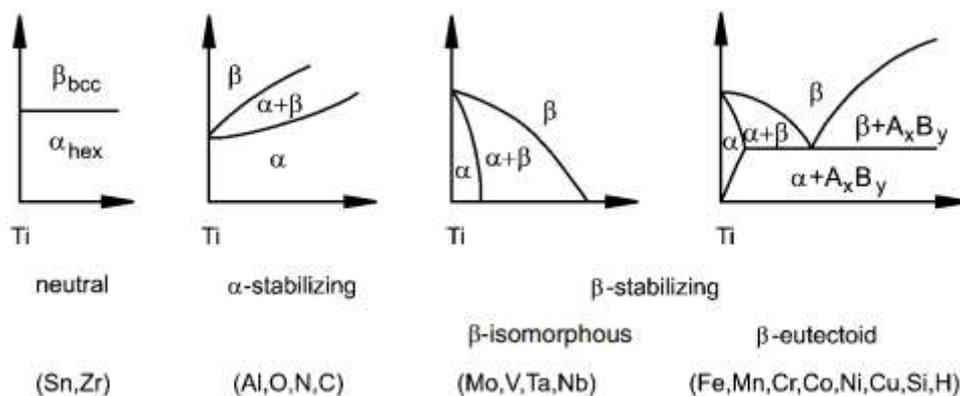


Figura 0-3 Representação esquemática dos tipos de diagramas de fases do Ti e suas ligas [5].

3.2.1 Ligas de Ti- β

As ligas de titânio beta formam uma das ligas mais versáteis de biomateriais no que diz respeito ao processamento, microestrutura e propriedades mecânicas. Essas ligas podem possuir fase beta estável, fase beta metaestável e fase $\alpha + \beta$. A fase Ti- β possui baixo módulo de elasticidade, maior biocompatibilidade e elevada resistência à corrosão quando comparada tanto com a fase α , quanto com a mistura de fases $\alpha + \beta$. Os elementos betagênicos (estabilizadores de fase β do Ti) podem ser de dois tipos:

- β -isomorfos: Mo, V, Ta e Nb.
- β -eutetóides: Cr, Mn, Fe, Si, Ni, Co e Cu.

Os elementos isomorfos são completamente miscíveis na fase β e formam sistemas eutetóides com o Ti. Os β -isomorfos atóxicos são estudados para utilização em ligas para implantes ortopédicos, destacando-se o Nb e Ta, que são combinados com elementos de liga considerados neutros (Zr e Sn, por exemplo) para a obtenção de propriedades específicas [7].

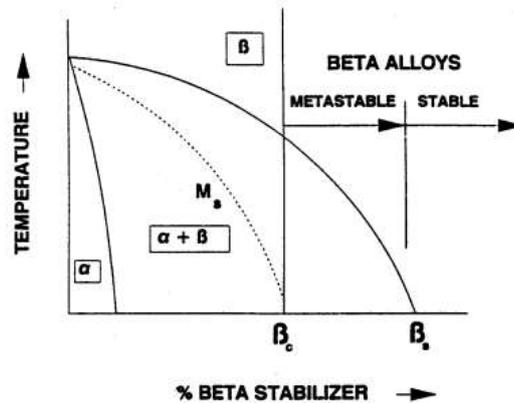


Figura 0-4 Diagrama parcial do Ti com elementos de ligas betagênicos [7].

Para a utilização como biomaterial, a porcentagem dos elementos de liga utilizados é alta, suprimindo quase totalmente a formação da fase α ou da mistura de $\alpha + \beta$. Mas, dependendo do tratamento térmico ou mecânico realizado, podem ser formadas quatro fases metaestáveis: α' (baixo teor de estabilizador de β , estrutura hexagonal), α'' (alto teor de estabilizador de β , estrutura ortorrômbica), β' (transformação martensítica com altas taxas de soluto, estrutura cúbica de corpo centrado) e ω (transformação martensítica com menores taxas de soluto, estrutura hexagonal) [6].

A liga Ti-6Al-4V, que é do tipo $\alpha + \beta$, é muito utilizada para próteses devido à boa resistência à corrosão e boa resistência mecânica, que são propriedades desejáveis próximas àquelas do osso. Inicialmente, esta liga foi desenvolvida para uso na indústria aeronáutica, pelas ótimas propriedades mecânicas a baixas temperaturas e trabalhabilidade a quente. Entretanto, pesquisas recentes mostram que essa liga libera íons de Al, que podem causar danos neurológicos, e íons de V, que podem causar a inflamação do tecido. Tais resultados levaram à discussão de possíveis problemas citotóxicos e respiratórios causados pelo uso desta liga como biomaterial [6]. As ligas de fase $\alpha + \beta$ apresentam módulos de elasticidade elevados em relação ao do osso.

3.2.2 Ligas de Ti-Nb

O elemento Nb é um estabilizador da fase β de Ti, que não apresenta problemas de citotoxicidade. Por não ser tóxico ao organismo humano, a adição do Nb ao Ti está sendo pesquisada para a criação de ligas usadas em implantes que tenham baixo módulo de elasticidade, maior resistência à corrosão e maior resistência mecânica [8].

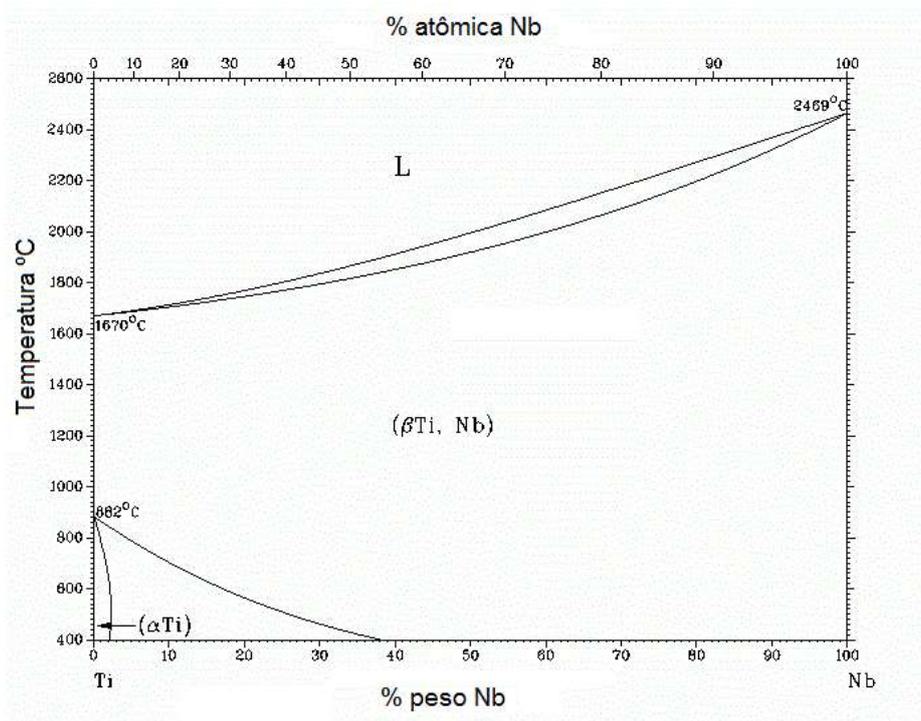


Figura 0-5 Diagrama de fases Ti-Nb (adaptado de [9])

Dependendo da quantidade de Nb na liga de Ti, pode ocorrer a formação da fase ω . Esta fase fica dispersa na matriz da fase β e é formada devido a alguma instabilidade desta. A fase ω é deletéria para próteses, pois provoca o encruamento da rede cristalina, resultando no aumento da dureza e da resistência mecânica e na redução da ductilidade da liga [10].

3.3 Pulverização Catódica (*Sputtering*)

Na indústria de recobrimentos, a técnica de pulverização catódica (*sputtering*) é utilizada na deposição de vários recobrimentos que são resistentes ao desgaste, resistentes à corrosão, decorativos e tenham propriedades ópticas ou elétricas para usos específicos. A deposição de filmes finos de Ti para aplicações biomédicas também se justifica pelo controle da rugosidade na escala nanométrica, que pode ser obtida pelo processo de pulverização catódica [11,12].

Neste processo, o recobrimento se forma através do bombardeamento de íons altamente energéticos, gerados por plasma, em um alvo. Os átomos ejetados do alvo são direcionados ao substrato e, ao se chocarem com a superfície do substrato, condensam-se em um filme fino. Existem vários tipos de configurações de sistemas para a deposição de filmes finos, como pulverização catódica de diodo em corrente contínua (*DC diode sputtering*), pulverização catódica de rádio frequência (*RF diode sputtering*), pulverização catódica por feixe de íons (*ion beam sputtering*) e pulverização magneto-catódica (*magnetron sputtering*), sendo que o primeiro tipo é o modelo básico e os demais, variações suas [12].

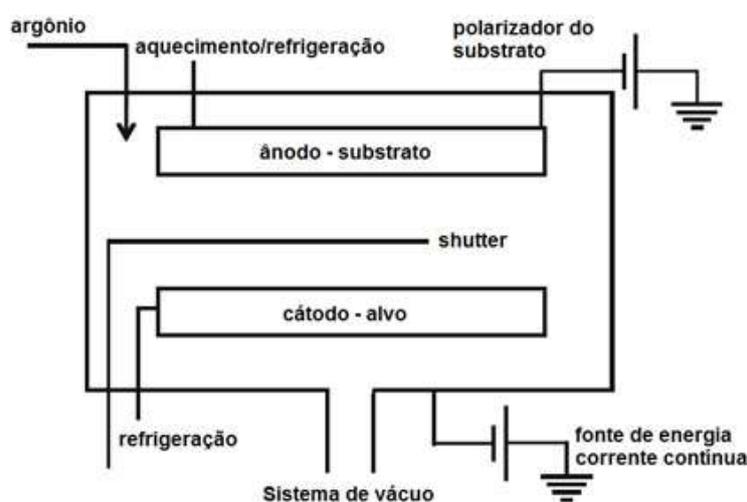


Figura 0-6 Esquema de uma máquina de pulverização catódica de diodo em corrente contínua [13]

A figura 3.6 ilustra um sistema de pulverização catódica de diodo em corrente contínua. Dentro de uma câmara de vácuo, temos dois eletrodos que possuem sistemas de arrefecimento e aquecimento. Esta câmara está inicialmente a uma determinada pressão, e recebe gás, normalmente argônio, até atingir a pressão de trabalho. Também pode ser utilizado oxigênio quando se quer obter óxidos, e este processo é conhecido como pulverização catódica reativa (*reactive sputtering*) [13]. A rugosidade, densidade, estrutura cristalina e porosidade são determinadas pelas variáveis do processo, como a distância do alvo com o substrato, a pressão de trabalho e temperatura do substrato.

Por apresentar baixa taxa de deposição, a pulverização catódica de diodo não é atrativa, quando avaliada sob o ponto de vista financeiro. A pulverização catódica por feixe de íons apresenta um grande problema: a incorporação de moléculas gasosas no filme, devido à alta pressão de trabalho, que pode ser controlada com a geração de íons em uma câmara separada da utilizada para a deposição [13].

3.3.1 Pulverização Magneto-Catódica (*Magnetron sputtering*)

No processo de pulverização magneto-catódica, utiliza-se um campo magnético para evitar a perda de elétrons acelerados. Os magnetos são posicionados atrás do alvo, com o polo como centro e o outro no formato de anel circundando-o. Esta formação causa uma deflexão dos elétrons que poderiam se perder, fazendo com que eles fiquem próximos à superfície do cátodo, densificando mais o plasma. Este fato diminui a intensidade de bombardeamento de elétrons no substrato, possibilitando a deposição de material a baixas pressões.[13].

Com essas modificações adicionais no processo, é possível evitar os problemas das técnicas de pulverização catódica por diodo e por feixe de íons, visto anteriormente. Logo, a pulverização magneto-catódica se consolidou na fabricação de recobrimentos resistentes ao desgaste, resistentes à corrosão e decorativos, pois esta técnica apresenta melhor aproveitamento energético.

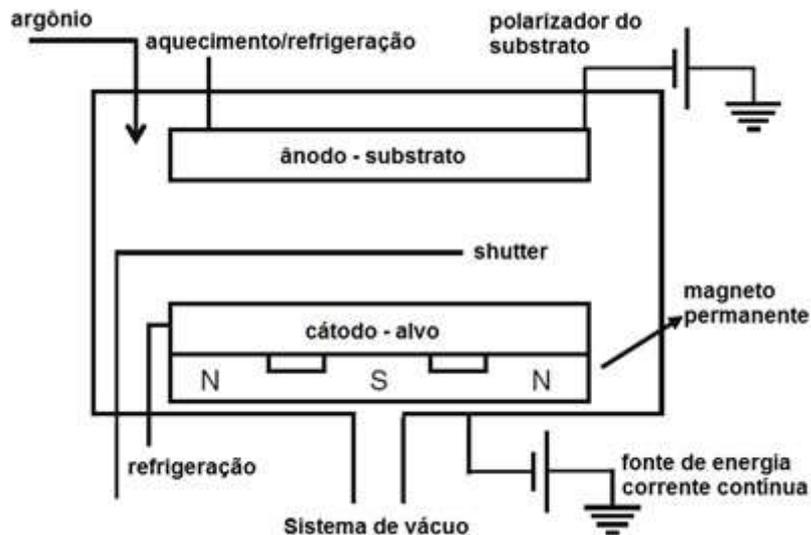


Figura 0-7 Esquema de uma máquina de pulverização magneto-catódica de corrente contínua [13].

3.4 Rugosidade

Os implantes interagem com meio biológico pela superfície do biomaterial, assim é necessário um grande cuidado com a composição química e a rugosidade da superfície do implante, que pode alterar a área superficial de contato com o meio, dependendo da sua aplicação. As ligas metálicas para uso ortopédico, para uma boa osseointegração, devem ter uma rugosidade que possibilite e estimule o crescimento do tecido ósseo sobre elas [14,15].

A técnica de pulverização magneto-catódica para a produção de filmes finos de ligas de Ti gera uma superfície final com rugosidade com variações na faixa nanômetros. As interações bacterianas e dos fluidos corporais com a superfície vêm sendo estudadas, pois o crescimento e a aderência às superfícies são influenciados pela rugosidade. Para a fabricação de diferentes morfologias de superfícies, atualmente altera-se a espessura do filme depositado ou a temperatura de substrato, possibilitando uma diferente formação de grão na superfície [16,17].

3.5 Corrosão

A corrosão é um fenômeno eletroquímico degradante que afeta metais ou ligas metálicas quando expostos a um ambiente específico. Esse processo ocorre gradualmente e de maneira contínua, à medida que os elementos presentes no ambiente reagem com os elementos do metal, formando compostos e liberando íons, que podem ser prejudiciais. [18].

Em materiais biocompatíveis, a corrosão tem uma importância significativa, pois a degradação dos implantes metálicos, devido ao seu contato com fluidos corporais corrosivos, pode gerar íons indesejáveis, que podem ser tóxicos para o corpo humano. Este processo pode causar outros problemas para os implantes, como diminuir a vida útil dos implantes, fazendo necessário a troca do implante. Os fluidos corporais apresentam condições físicas e químicas diferentes do ambiente externo, que pode gerar em um metal ou liga metálica uma corrosão severa quando em contato. Um material pode ser apropriado para uso em algumas áreas do corpo, mas não em todas, devido à variação nas concentrações de oxigênio e nos valores de pH encontrados em diferentes regiões do organismo, Por exemplo, na região bucal, o pH varia consideravelmente ao longo do dia, influenciado pela ingestão de alimentos, em contraste com o pH sanguíneo, que mantém uma faixa de variação muito estreita, entre 6,8 e 7,8. [19,20].

Os metais e ligas utilizados para implantes cirúrgicos, Ti e Co, sofrem um processo de passivação, formando um filme passivo protetor na superfície desses materiais. Este filme impede o processo de corrosão e mantém o fluxo de corrente e a liberação de produtos de corrosão em um nível muito baixo, ou seja, todos os materiais implantáveis sofrem corrosão em taxa baixas devido ao complexo meio corrosivo do corpo. Os tipos de corrosão mais frequentes que ocorrem nas ligas atualmente utilizadas são: por pite, sob tensão e intergranular [21].

A corrosão por pite, ocorre a formação de pequenas cavidades na superfície do material e constituem uma forma severa de corrosão localizada, que causa danos à superfície e provoca a liberação de íons metálicos. Este tipo de corrosão geralmente ocorre em ligas metálicas que possuem a capacidade

de sofrer passivação, devido uma falha no filme passivo, causa por deformações plásticas ou por falha no processo de fabricação, que age como um sítio ativo para a formação do pite [22].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Metodologia

A metodologia utilizada para realização do trabalho é descrita a seguir. Para um melhor detalhamento a metodologia foi separada em 3 seções, em ordem cronológica.

Fase 1: Preparação do substrato e produção dos filmes de Ti-Nb₂₀Zr_x (X= 15, 20, 25 % at.) a partir da técnica de deposição por pulverização catódica por corrente contínua assistida por campo magnético constante sobre substratos de AISI 316L.

Fase 2: Caracterização estrutural, morfológica, química dos filmes depositados mediante as técnicas de XPS, AFM, DRX, MEV e FRX.

Fase 3: Caracterização eletroquímica dos filmes depositados por meio de ensaios de polarização.

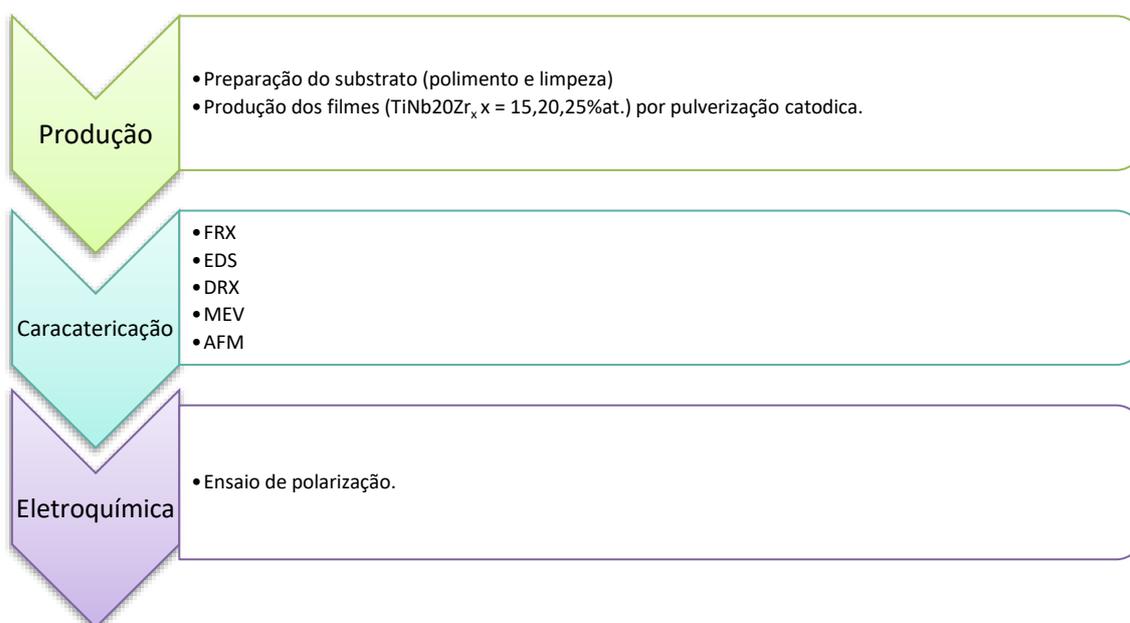


Figura 4-1 Fluxograma de desenvolvimento do projeto.

4.2 Materiais

Foi utilizado para a confecção dos substratos: (a) aço inox AISI 316L comercial, com 15mm de diâmetro e espessura de 2mm. Para os recobrimentos, foram utilizados alvos de Ti, Nb, Zr, comercialmente puros, com o intuito de se obter filme finos com três diferentes composições (em % at.): $Ti_{65}Nb_{20}Zr_{15}$, $Ti_{60}Nb_{20}Zr_{20}$ e $Ti_{55}Nb_{20}Zr_{25}$. Ti grau IV utilizado como comparativo nos testes de polarização.

4.3 Métodos

4.3.1 Preparação das amostras

As amostras foram produzidas pelo processo de pulverização magneto-catódica. A superfície dos substratos de aço 316L foi preparada com a utilização de lixas de grão 80, 100, 120, 180, 220, 320, 400, 500, 600, 800, 1000 e 1200, após foram polidos em politriz mecânica com pasta de diamante de $9\mu m$, $3\mu m$ e $1\mu m$.

4.3.1.1 Pulverização magneto-catódica

A escolha das composições e o procedimento de deposição foram feitos com base em pesquisas já realizadas pelo nosso grupo, sendo o objetivo manter o teor de Nb em uma faixa de 20 % at. e variar o teor de Zr (15, 20 e 25 %at.).

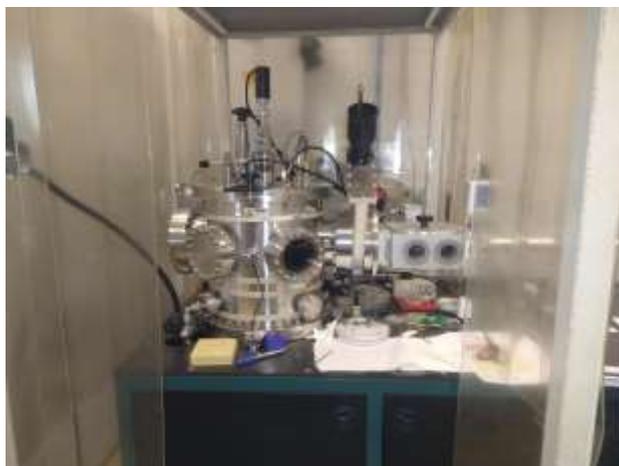


Figura 4-2 AJA Orion 8 Phase IIJ, instalado no LNNano/CNPEM.

A pulverização magneto-catódica foi realizada em um equipamento Sputtering AJA Orion 8 Phase IJ, instalado no LNNano/CNPEM, na figura 4-2. A espessura dos filmes depositados foi de 450nm, com pressão de trabalho de 5mTorr, pressão base de $8,1 \times 10^{-8}$ Torr, fluxo de ar de 20 sccm, polarizador a 30W e substrato a 200°C. Com aplicação simultânea dos três alvos (Ti, Nb e Zr). A tabela 3.1 apresenta as condições de deposição dos filmes finos nos substratos.

Tabela 4.1 Condições de deposição dos filmes finos de Ti-Nb-Zr em 316L.

Material	Temperatura do substrato (°C)	Densidade de potência aplicada no alvo de Ti (W/cm ²)	Densidade de potência aplicada no alvo de Nb (W/cm ²)	Densidade de potência aplicada no alvo de Zr (W/cm ²)
Ti ₆₅ Nb ₂₀ Zr ₁₅	200	300	60	60
Ti ₆₀ Nb ₂₀ Zr ₂₀	200	300	60	80
Ti ₅₅ Nb ₂₀ Zr ₂₅	200	300	60	100

4.4 Caracterização Estrutural e Química

4.4.1 Espectrometria por Fluorescência de Raios X (FRX)

A técnica de fluorescência de raios X é uma análise quantitativo que utiliza um tubo de raio x para emitir um feixe sobre a amostra e excitar os elementos constituintes, os quais emitem linhas espectrais com energias características, cujas as intensidades estão relacionadas com um determinado elemento e uma concentração do elemento na amostra [23].

Deste modo, a análise por fluorescência de raios X possui três fases: primeiramente a irradiação da amostra por uma fonte de energia, seguido da produção de raios X específicos pelos átomos irradiados e a captação/análise dos raios X produzidos.

As análises de FRX foram realizadas utilizando um equipamento Shimadzu EDX - 720 com fonte de raios-X de Rh. Os parâmetros de análise foram tensão de 40KV, corrente de 30mA, em vácuo. O equipamento está localizado no Laboratório de Metalurgia do Instituto Federal do Mato Grosso do Sul (IFMS), passou por calibração da curva com padrão de Al, Au, Ag, Ni e Zn, o equipamento utilizado é ilustrado na Figura 4-3.



Figura 4-3 FRX Shimadzu 720, instalado no IFMS.

4.4.2 Difração de Raios X (DRX)

A técnica utilizada para determinação das estruturas cristalinas e fases do material é a difração de raio x. Para os filmes finos, o modo de difração de raios X com incidência rasante é mais indicado para se obter um padrão formado pela amostra, pois por esse modo é possível evitar ao máximo o efeito do substrato nos resultados. A figura 4-4 mostra o equipamento, o tubo de raio x, o porta amostras e o detector. Um tubo de raios X gera um feixe que atinge a amostra e é difratado por ela. O detector mede os feixes difratados pela amostra em uma faixa de ângulos definida. A partir dos dados de ângulo e intensidade, as estruturas cristalinas do material são identificadas [24].



Figura 4-4 Difratorômetro de raios X instalado no IFMS

O difratômetro modelo XRD-6100 da Shimadzu, instalado no IFMS, figura 4-5, foi utilizado para análise, no modo BraggBentano ($\theta/2$), incidência rasante de 1° , radiação $K\alpha$ de Co ($\lambda=1.78897 \text{ \AA}$), varredura na faixa $10^\circ - 80^\circ$, e passe de $0,02^\circ$ uma voltagem de aceleração de 40 kV e uma corrente de 20 mA. A interpretação dos picos foi feita com ajuda da base de dados JCPDS (“Joint Committee of Powder Diffraction Standards”) para as fases do titânio.



Figura 4-5 Equipamento de DRX instalado no IFMS.

4.4.3 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X é uma técnica de análise de superfícies utilizada para identificar os elementos que estão presentes na superfície, além de seus estados químicos, além da porcentagem de cada elemento. A técnica utiliza o efeito fotoelétrico, pela incidência de raios X sobre a amostra em estudo, a fim de ejetar elétrons.

Esses elétrons são emitidos como resultado de dois fenômenos físicos: efeito fotoelétrico e emissão de elétrons de Auger. Normalmente se utiliza a radiação $K\alpha$ de Al ou $K\alpha$ de Mg ($h\nu=1486,6$ e $1253,6$ eV, respectivamente) para a técnica XPS. Utiliza-se o ultra alto vácuo para algumas análises, para evitar possíveis contaminações superficiais nas amostras, pois os elétrons ejetados possuem pequenos caminhos livres, na ordem de camadas atômicas [25].

Tabela 4.2 Valores das energias de ligação, estado químico e estado de oxidação de Ti, Nb e Zr.

Estado Químico	Estado de Oxidação	2p _{3/2} (ev)	2p _{1/2} (ev)	5d _{5/2} (ev)	5d _{3/2} (ev)
Ti	0	453,9	460,0		
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			207,0	210,0

Para cada amostra, foram obtidos o espectro exploratório e os espectros de alta resolução de C 1s, O 1s, Ti 2p, Zr 3d, e Nb 3d. Na Tabela 4.2 são apresentados valores das energias de ligação do elementos investigados, os valores apresentam variação, para identificação dos foi empregado o programa CasaXPS © e NIST Standard Reference Database 20, Versão 4.1. Os efeitos de carregamento eletrostático na superfície foram corrigidos utilizando-se o pico de C 1s do carbono adventício como padrão a uma energia de ligação de 284.8 eV.

As análises de XPS foram realizadas sob ultra alto vácuo (10^{-7} Pa) empregando-se um espectrômetro Esca + (Omicron-Scienta) com uma fonte monocromática de raios X de $K\alpha$ de Al ($h\nu = 1486,6$ eV), instalado no Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (IFSC/USP), figura 4-6.



Figura 4-6 Equipamento de XPS instalado no IFSC/USP.

4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura utiliza a informação resultante da interação do feixe de elétrons de alta energia (10 keV – 40 keV) que incide sobre uma amostra que resulta na geração de dois tipos de sinais de interesse: elétrons secundários e elétrons retroespalhados. Os elétrons secundários são produzidos a partir da superfície da amostra quando esta é bombardeada pelo feixe de elétrons. Ao medir a interação desses elétrons com um detector, é possível obter imagens de alta resolução da superfície da amostra. Outro sinal produzido é energia de raio X, quando a amostra é bombardeada com elétrons. Cada elemento presente emite uma energia de raio X característica. Logo, por meio da técnica de espectroscopia por energia dispersiva (EDS), é possível quantificar e identificar os elementos constituintes do material, fornecendo informações detalhadas sobre sua composição química [26,27].



Figura 4-7 MEV instalado no LCE.

As análises microestruturais foram feitas empregando-se dois microscópios: um modelo Philips XL-30 FEG instalados no LCE/DEMa/UFSCar.

4.4.5 Microscopia de Força Atômica (AFM)

O princípio do funcionamento da microscopia de força atômica (AFM) consiste na varredura de uma ponta cristalina sobre a amostra. A ponta possui uma estrutura em “V”, que fica conectada em uma micro-viga que possui uma constante elástica conhecida, e quando passa sobre a amostras é flexionada pelas forças de atração e repulsão, devido a variação da superfície da amostra, a figura 4-8 ilustra a funcionamento de AFM [27].

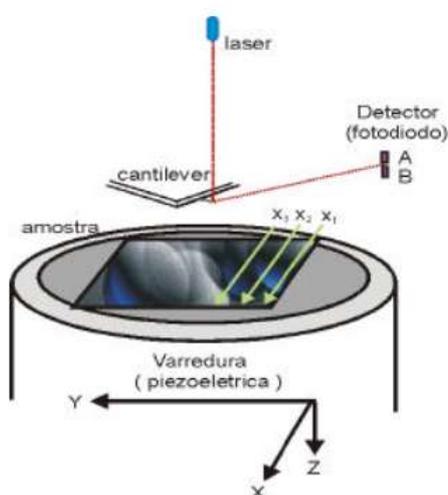


Figura 4-8 Esquema básico de funcionamento de AFM [28]

A força utilizada é da ordem de grandeza das forças interatômicas (cerca de 10^{-9} Newton). A força estabelecida entre a ponta de prova e a amostra, figura 4-9, deve ser suficientemente pequena para não ocorrer danos à superfície da amostra durante o processo de varredura [28].

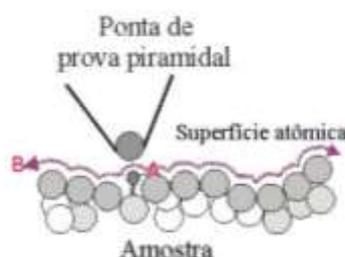


Figura 4-9 Esquema básico de funcionamento de AFM.

O AFM que é utilizado no trabalho opera no modo contato, no qual a ponta se aproxima a uma distância interatômica da superfície da amostra e experimenta forças de repulsão e atração atômicas.

As imagens de AFM foram obtidas com o Nano Observer (CSI Company - França), instalado no LIEC. O tamanho do cantilever L:125 μm , W:35 μm e T:4,5 μm . O raio da ponta: <10 nm, H:14–16 μm e com uma frequência de 200–400 Hz e K:25–75 N/m. A geração de imagens foi realizada usando o modo de

toque em amplitude de 2,25 V, ponto de ajuste de 3,1 V, Tip DC a 596 nV e amostra DC 596 nV. Na superfície das amostras foi realizado banho ultrassônico com acetona, para remover possíveis contaminações. A velocidade de imagem foi de 0,25 linhas por segundo e resolução de 1024. As amostras foram analisadas em uma área ($2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$). Todas as medições foram realizadas no ar.



Figura 4-10 Equipamento de AFM instalado no LIEC.

4.4.6 Polarização

As curvas de polarização foram geradas com uma taxa de variação de potencial de 1,0 mV por segundo, no intervalo de -0,8 V em relação ao potencial de circuito aberto até +2,0 V. Os ensaios foram conduzidos utilizando o Potenciostato Autolab PGSTAT 302, que foi operado por meio do software Nova 2.0, conforme mostrado na Figura 4-11. Na superfície das amostras foi realizado banho ultrassônico com acetona, para remover possíveis contaminações, para evitar alterações nos dados obtidos. Foi realizado triplicada para cada amostra. O ensaio de polarização foi realizado após um período de estabilização de 1 hora do potencial de circuito aberto.



Figura 4-11 Equipamento Autolab instalado no IFMS.



Figura 4-12 Contra eletrodo de platina, Eletrodo de referência saturado de calomelano saturado e um porto eletrodo de trabalho, respectivamente.

Para os estudos eletroquímicos, foi utilizada uma célula eletroquímica composta de três eletrodos: um contra-eletrodo platina, e um eletrodo de calomelano (Ag/AgCl) saturado com eletrodo de referência. O eletrodo de trabalho consistiu nas amostras fixa em um porta eletrodo de trabalho, figura 4-12. A área exposta do eletrodo de trabalho, foi de $0,2 \text{ cm}^2$. Em cada teste foi utilizado 200ml de solução SBF. A preparação do fluido simulado corporal (SBF) é um processo que requer cuidado para evitar a precipitação de apatita na

solução, a preparação com reagentes presentes na tabela 4.3, deve seguir ordem estabelecida na tabela.

Tabela 4.3 Composição química SBF [29].

Ordem	Reagente	Quantidade (g) por litro de solução
1	NaCl	8,035
2	NaHCO ₃	0,355
3	KCl	0,225
4	K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	0,231
5	MgCl ₂ .6H ₂ O	0,311
6	HCl (1 mol)	39 ml
7	CaCl ₂	0,292
8	Na ₂ SO ₄	0,072
9	Tris	6,118
10	HCl (1 mol)	0-5MI

A solução foi preparada em um Becker graduado de 1L com a água ionizada e destilada com utilização de um agitador magnético com aquecimento, para manter a solução 36°C. Após a adição do item 9 (Tris) o pH foi corrigido com a utilização do HCl para chegar ao pH 7,4. O SBF é uma solução usada em estudos biomateriais, pois possuem a concentração de íons próximas ao do sangue.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste tópico são apresentados os resultados e discussões deste trabalho, que estão na ordem: caracterização química, caracterização estrutural, e comportamento em meio corrosivo. Cada técnica será apresentada individualmente, sendo sempre que possível discutido a relação dos resultados obtidos para cada amostra depositada.

5.1 FRX

A partir da análise de FRX foram obtidos os resultados de composição em %at., os quais estão indicados na tabela 5.1. Podemos perceber pequenos desvios em relação à composição nominal esperada. Estes desvios na composição podem ser justificados pelo próprio processo de produção, pois a pulverização magneto catódica apresenta várias variáveis, controladas e não controladas, que afetam a eficiência do processo, logo afetando a composição final do filme. A partir deste ponto do trabalho, cada amostra será identificada pela composição obtida por FRX.

Tabela 5.1 Composição por FRX.

FRX – Recobrimento (%at.)				
Amostra	Composição	Ti	Nb	Zr
Ti₆₅Nb₂₀Zr₁₅	Ti ₆₆ Nb ₂₁ Zr ₁₃	65,9	20,7	13,4
Ti₆₀Nb₂₀Zr₂₀	Ti ₆₂ Nb ₂₀ Zr ₁₈	62,5	19,8	17,7
Ti₅₉Nb₂₀Zr₂₅	Ti ₅₉ Nb ₁₉ Zr ₂₂	58,8	19,4	21,8

5.2 EDS

Os resultados quantitativos por EDS das amostras estão indicados na tabela 5.2. Pode se observar pequenas diferenças, de $\pm 2\%$ at., em comparação à composição obtida por FRX, essa diferença se dá devido a precisão de cada análise, pois são métodos distintos.

Tabela 5.2 Composição por EDS.

EDS – Recobrimento (%at.)				
Amostra	Ti	Nb	Zr	Composição por EDS
Ti₆₆Nb₂₁Zr₁₃	66,8	19,7	13,5	Ti ₆₇ Nb ₂₀ Zr ₁₃
Ti₆₂Nb₂₀Zr₁₈	64,6	18,2	17,2	Ti ₆₅ Nb ₁₈ Zr ₁₇
Ti₅₉Nb₁₉Zr₂₂	59,6	18,2	22,2	Ti ₆₀ Nb ₁₈ Zr ₂₂

Pelos mapas de distribuição elemental, nas imagens 5-1, 5-2 e 5-3 é possível observar que os elementos de interesse estão distribuídos de forma homogênea ao longo das amostras.

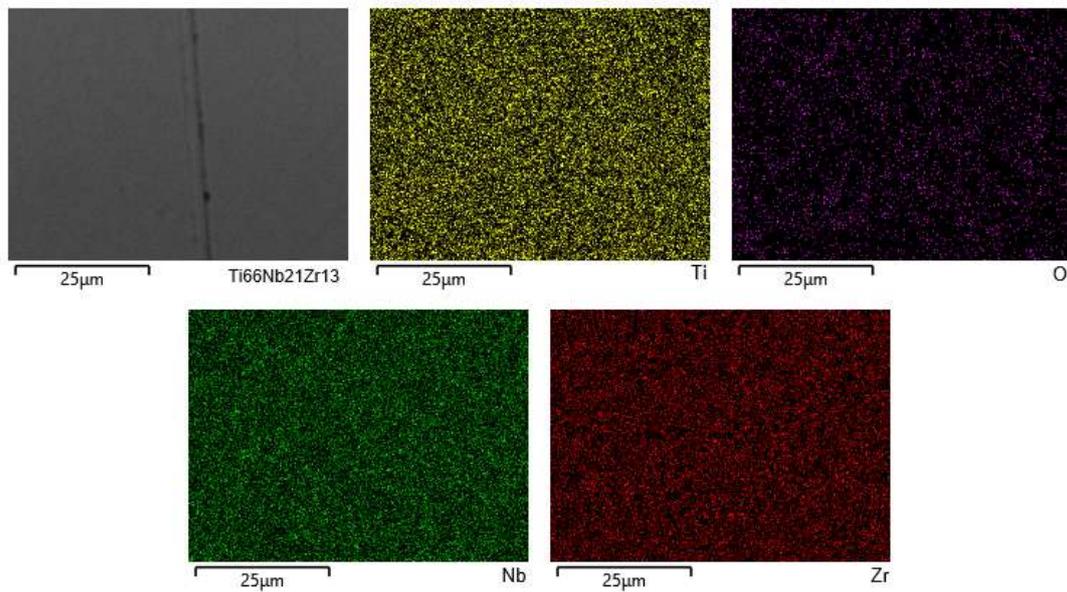


Figura 5-1 Mapas elementares de EDS da amostra Ti₆₆Nb₂₁Zr₁₃ com a distribuição de Ti, O, Nb e Zr.

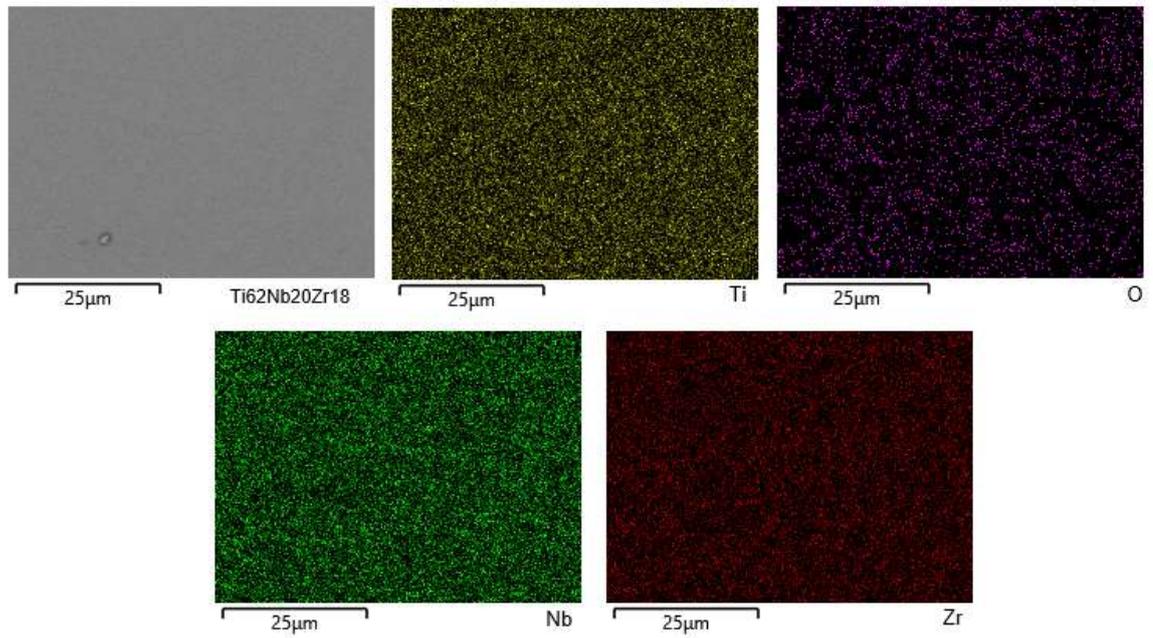


Figura 5-2 Mapas elementares de EDS da amostra $\text{Ti}_{62}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_{18}$ com a distribuição de Ti, O, Nb e Zr.

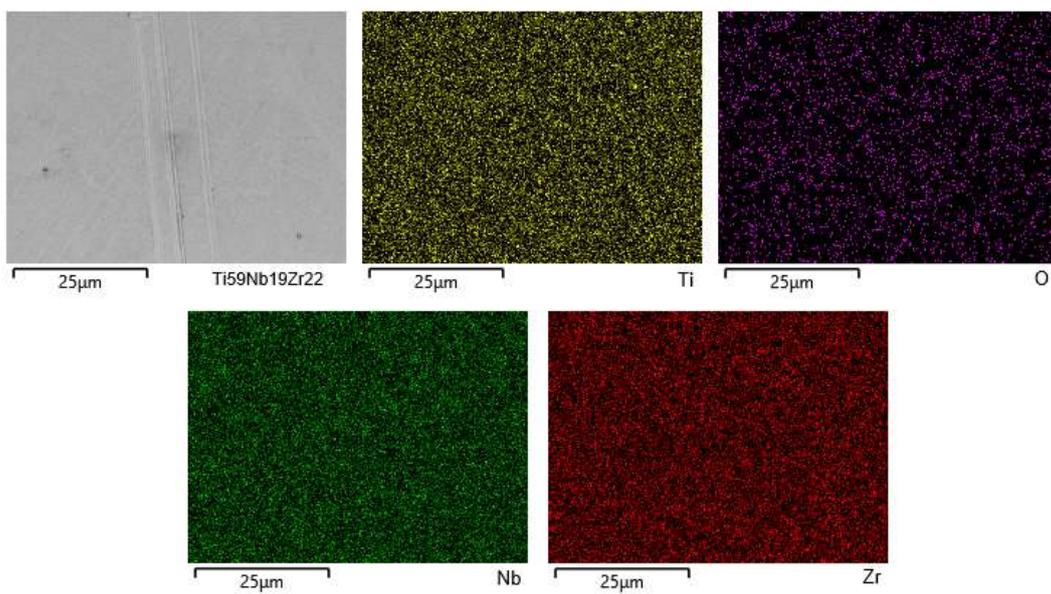


Figura 5-3 Mapas elementares de EDS da amostra $\text{Ti}_{59}\text{Nb}_{19}\text{Zr}_{22}$ com a distribuição de Ti, O, Nb e Zr.

5.3 XPS

Para se determinar o estado químico dos elementos da superfície dos filmes produzidos foram realizadas análises de XPS para as diferentes composições. Inicialmente, foram obtidos os espectros exploratórios das amostras, que estão nas figuras 5-4, 5-5 e 5-6, com a identificação dos picos obtidos. Os espectros mostram que, além dos metais Ti, Nb e Zr apenas C e O estão presentes nas superfícies das amostras. De modo geral, em nenhum filme foi detectado traços de outros elementos presentes no substrato, podendo concluir que foram obtidos filmes sem contaminações.

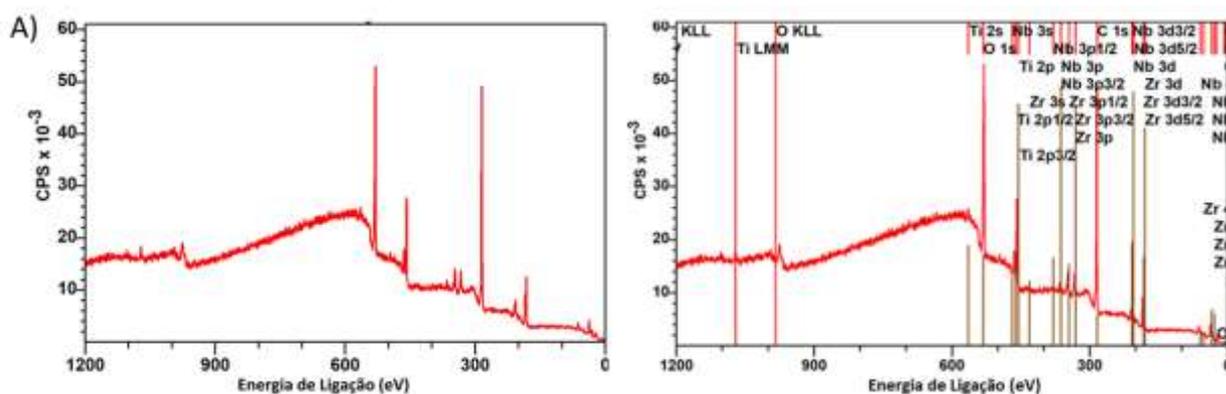


Figura 5-4 Espectros exploratórios da amostra $\text{Ti}_{66}\text{Nb}_{21}\text{Zr}_{13}$.

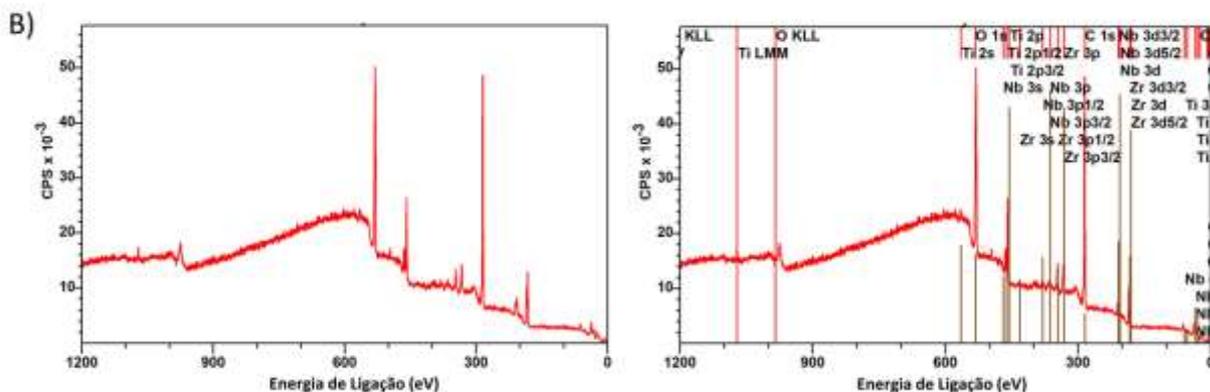


Figura 5-5 Espectros exploratórios da amostra $\text{Ti}_{62}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_{18}$.

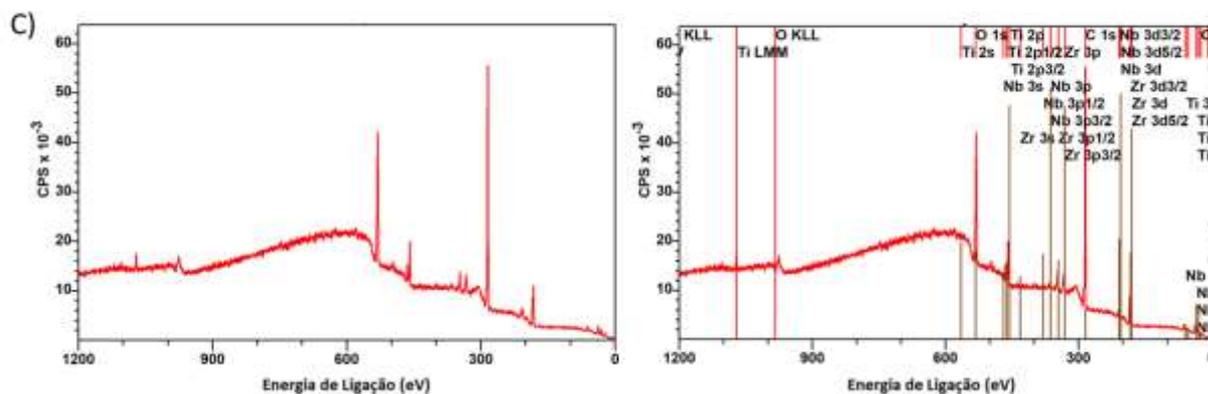


Figura 5-6 Espectros exploratórios da amostra $Ti_{59}Nb_{19}Zr_{22}$.

As análises de XPS foram realizadas para se verificar as composições dos três filmes produzidos, mostrando uma variação na composição da superfície em comparação aos resultados obtidos por FRX e EDS. Os resultados, tabela 5.3, indicam uma variação de $\pm 3\%$ at. para Nb e um enriquecimento superficial de Zr em todas as amostras produzidas. Outros trabalhos anteriores do grupo de pesquisa apresentam resultados semelhantes em relação ao enriquecimento da superfície, uma possibilidade é o tempo decorrido até ser realizada a análise por XPS, que poderia favorecer a estabilização de óxidos de Zr. Tal fato pode ser justificado quando analisado o diagrama de Ellingham, no qual o Zr se apresenta abaixo de Ti e Nb, logo o óxido ZrO_2 possui maior estabilidade quando comparado a TiO_2 ou Nb_2O_5 [30, 31, 32].

Tabela 5.3 Distribuição de Ti, O, C, Nb e Zr por XPS

Amostra	Ti	Nb	Zr	O	C	Ti/Nb/Zr
$Ti_{66}Nb_{21}Zr_{13}$	3,93	1,22	2,79	22,46	69,61	50/16/34
$Ti_{62}Nb_{20}Zr_{18}$	3,50	1,40	3,36	23,25	68,48	43/17/40
$Ti_{59}Nb_{19}Zr_{22}$	2,21	0,90	2,69	17,40	76,80	38/16/46

Para uma melhor investigação, foram obtidos os espectros de alta resolução de Ti2p, Nb3d, Zr3d, C1s e O1s para cada um dos filmes depositados. Temos nas figuras 5-7 e 5-8, os espectros de alta resolução para o carbono e o oxigênio. O pico de C1s é um contaminante que encontramos nas três amostras, ele está presente nas superfícies metálicas, pois com tempo ocorre a adsorção

de CO, CO₂ e hidrocarbonetos provenientes do ambiente pela superfície da amostra. Pela análise do pico de O encontrado, podemos concluir que uma parte do oxigênio das amostras deve-se à sua reatividade com os metais dos filmes, gerando a formação de óxidos e a outra parte está ligada aos contaminantes de C encontrados nas amostras. A tabela 5.4 apresenta as distribuições do estado químico de O e C.

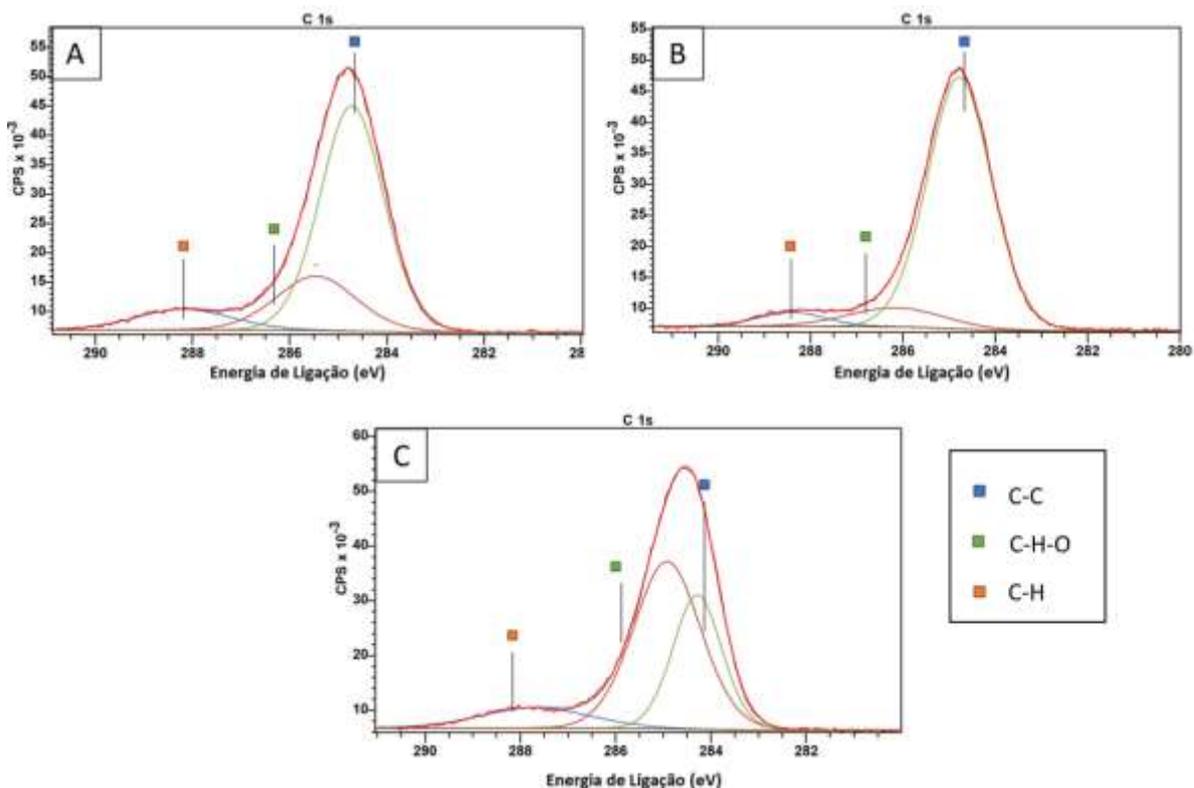


Figura 5-7 Espectros de alta resolução de C das amostras (A) Ti₆₆Nb₂₁Zr₁₃ (B) Ti₆₂Nb₂₀Zr₁₈ (C) Ti₅₉Nb₁₉Zr₂₂.

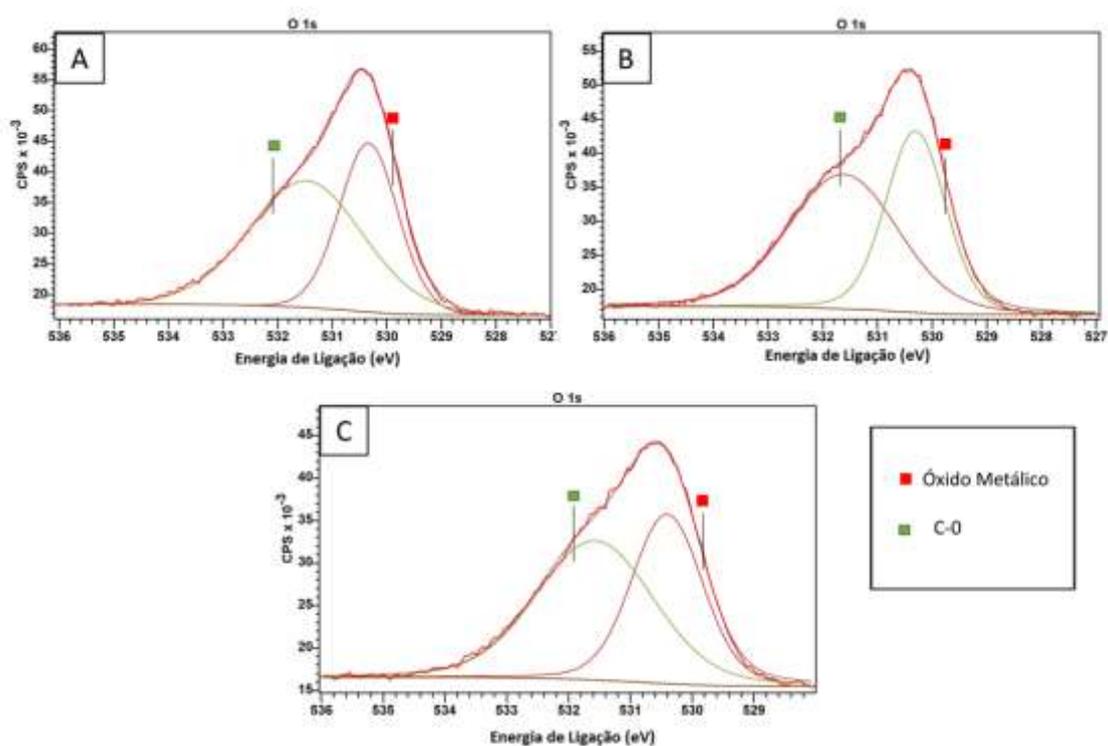


Figura 5-8 Espectros de alta resolução de Zr das amostras (A) $Ti_{66}Nb_{21}Zr_{13}$ (B) $Ti_{62}Nb_{20}Zr_{18}$ (C) $Ti_{59}Nb_{19}Zr_{22}$.

Tabela 5.4 Posições e quantidades atômicas dos estados de oxidação para C e

O.

Amostra	Transição	Componente	Posição (eV)	%at.
$Ti_{66}Nb_{21}Zr_{13}$	O 1s	Óxidos Metálicos	530,3	40,2
		O-C	531,5	59,8
	C 1s	C-H	285,5	18,1
		C-C	285,7	73,6
		C-H-O	288,2	8,3
$Ti_{62}Nb_{20}Zr_{18}$	O 1s	Óxidos Metálicos	530,2	44,6
		O-C	531,4	55,4
	C 1s	C-C	284,7	84,8
		C-H	286,0	9,8
		C-H-O	288,3	5,4
$Ti_{59}Nb_{19}Zr_{22}$	O 1s	Óxidos Metálicos	530,7	43,2
		O-C	531,8	56,8
	C 1s	C-C	284,4	20,4
		C-H	285,0	48,3
		C-H-O	285,5	25,2
		C-H	288,4	6,1

Analisando os espectros Ti 2p obtidos, figura 5-9, foram identificados os componentes correspondentes ao titânio metálico (Ti^0) e aos óxidos TiO (Ti^{+2}), Ti_2O_3 (Ti^{+3}) e TiO_2 (Ti^{+4}); as posições e as quantidades estão mostradas na tabela 5.5. Podemos observar que nos três filmes o óxido TiO_2 está em maior quantidade, pois este óxido é o termodinamicamente mais estável.

Tabela 5.5 Posições e quantidades atômicas dos estados de oxidação para Ti.

Amostra	Transição	Componente	Posição (eV)	%at.
Ti₆₆Nb₂₁Zr₁₃	Ti 2p	TiO	454,7	5,9
		Ti ₂ O ₃	457,1	2,9
		TiO ₂	458,8	91,1
Ti₆₂Nb₂₀Zr₁₈	Ti 2p	Ti	454,3	3,9
		Ti ₂ O ₃	456,9	5,6
		TiO ₂	458,8	90,5
Ti₅₉Nb₁₉Zr₂₂	Ti 2p	Ti	454,3	4,8
		Ti ₂ O ₃	458,0	9,7
		TiO ₂	459,1	85,6

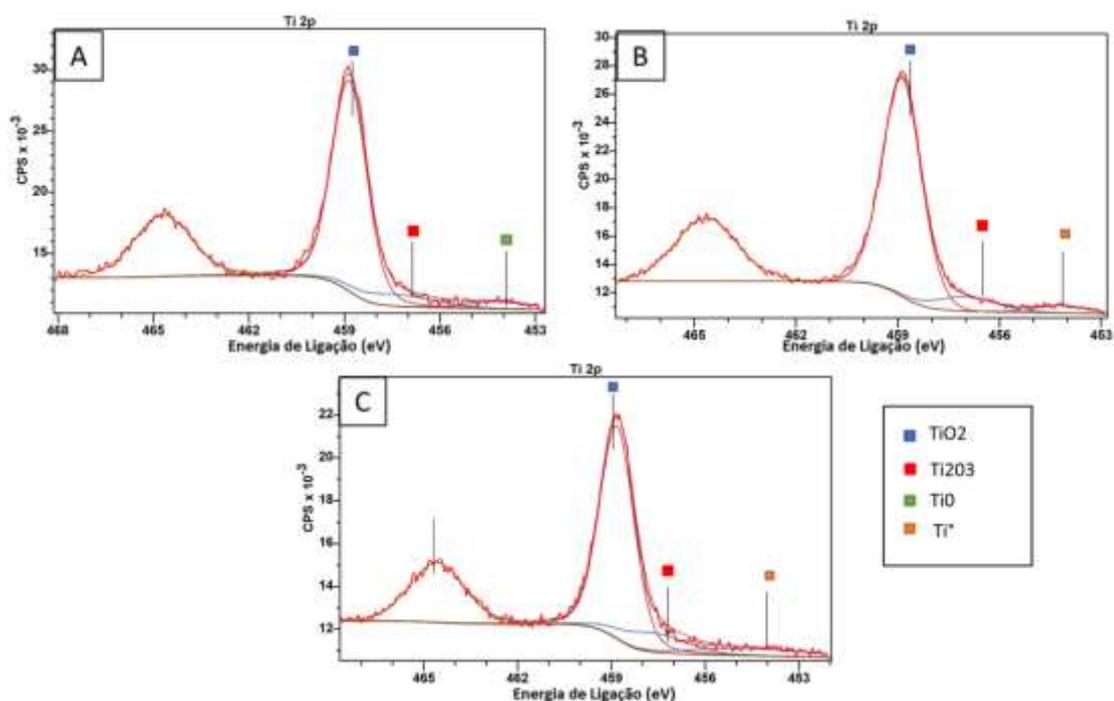


Figura 5-9 Espectros de alta resolução de Ti das amostras (A) $Ti_{66}Nb_{21}Zr_{13}$ (B) $Ti_{62}Nb_{20}Zr_{18}$ (C) $Ti_{59}Nb_{19}Zr_{22}$.

No caso da decomposição dos picos Nb 3d, figura 5-10, foram identificados Nb metálico (Nb^0) e os óxidos NbO (Nb^{2+}), NbO_2 (Nb^{4+}) e Nb_2O_5 (Nb^{5+}) nas quantidades e posições descritas na tabela 5.6. Para Nb, temos em todas as amostras que o óxido Nb_2O_5 se encontra em maior porcentagem, uma vez que este óxido de nióbio é o mais estável termodinamicamente.

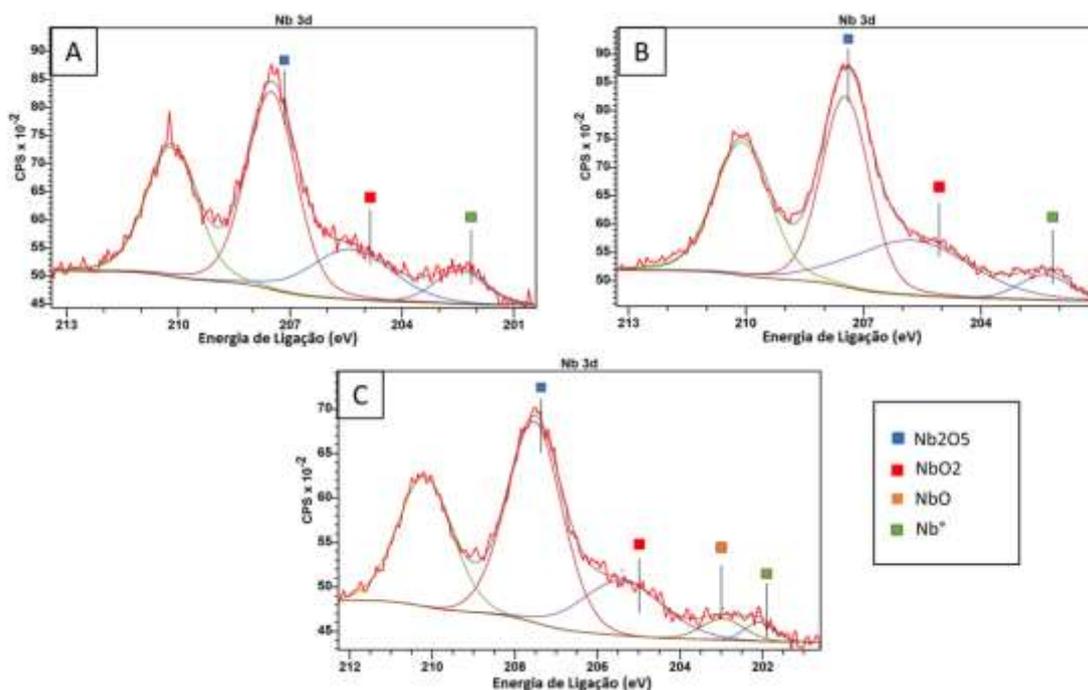


Figura 5-10 Espectros de alta resolução de Nb das amostras (A) $\text{Ti}_{66}\text{Nb}_{21}\text{Zr}_{13}$ (B) $\text{Ti}_{62}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_{18}$ (C) $\text{Ti}_{59}\text{Nb}_{19}\text{Zr}_{22}$.

Tabela 5.6 Posições e quantidades atômicas dos estados de oxidação para Nb.

Amostra	Transição	Componente	Posição (eV)	%at.
$\text{Ti}_{66}\text{Nb}_{21}\text{Zr}_{13}$	Nb 3d	Nb	202,5	6,8
		NbO_2	205,4	18,5
		Nb_2O_5	207,5	74,7
$\text{Ti}_{62}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_{18}$	Nb 3d	Nb	202,4	5,4
		NbO_2	205,2	16,2
		Nb_2O_5	207,4	78,4
$\text{Ti}_{59}\text{Nb}_{19}\text{Zr}_{22}$	Nb 3d	Nb	202,1	3,7
		NbO	202,8	2,4
		NbO_2	205,9	18,4
		Nb_2O_5	207,8	75,5

Na análise dos picos Zr 3d, figura 5-11, foram identificados apenas Zr metálico (Zr^0) e ZrO_2 (Zr^{+2}). Neste caso, o óxido ZrO_2 se encontra em maior quantidade para todas as amostras, uma vez que este óxido é o mais estável. As quantidades e posições dos óxidos estão descritas na tabela 5.6.

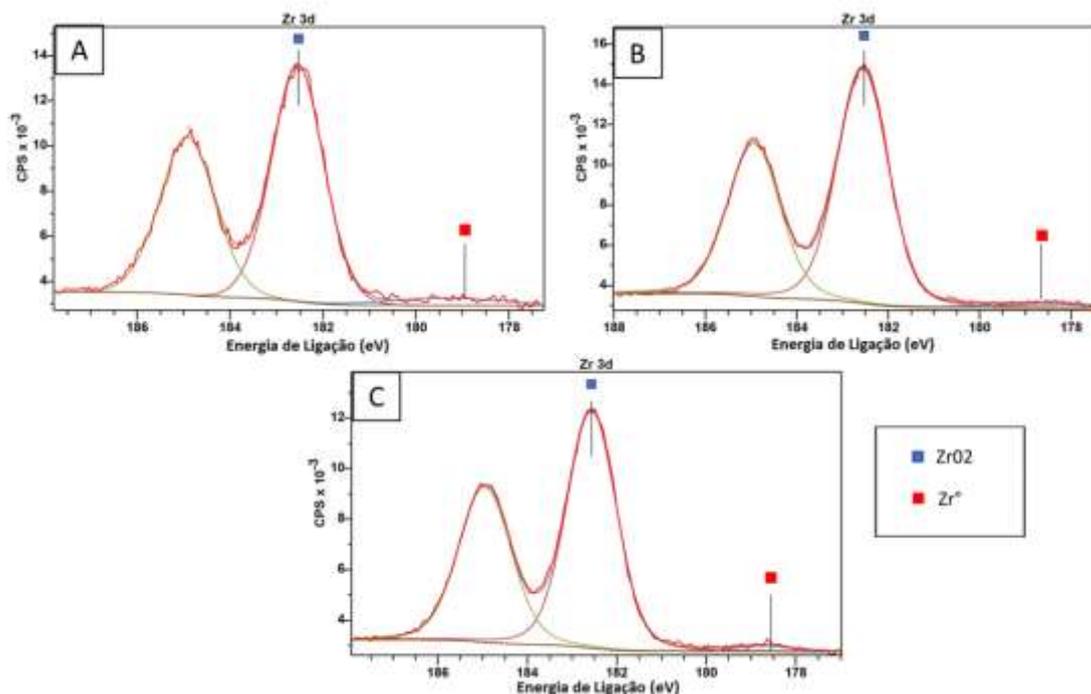


Figura 5-11 Espectros de alta resolução de Zr das amostras (A) $Ti_{66}Nb_{21}Zr_{13}$ (B) $Ti_{62}Nb_{20}Zr_{18}$ (C) $Ti_{59}Nb_{19}Zr_{22}$.

Tabela 5.7 Posições e quantidades atômicas dos estados de oxidação para Zr.

Amostra	Transição	Componente	Posição (eV)	%at.
$Ti_{66}Nb_{21}Zr_{13}$	Zr 3d	Zr	179,0	1,9
		ZrO_2	182,5	98,1
$Ti_{62}Nb_{20}Zr_{18}$	Zr 3d	Zr	178,5	4,7
		ZrO_2	182,6	57,5
		ZrO_2	185,0	37,8
$Ti_{59}Nb_{19}Zr_{22}$	Zr 3d	Zr	179,3	3,0
		ZrO_2	182,8	57,7
		ZrO_2	185,2	39,3

Com todos os espectros obtidos analisados, podemos concluir que o ambiente (ar) tem um efeito nas diferentes ligas de Ti-Nb-Zr, causando o crescimento de camadas de óxidos a partir dos metais que compõem as ligas. Para os filmes produzidos, a camada passivante é composta na sua maior parte

por óxidos de Ti e Zr e, em menor proporção, por óxidos de Nb. O crescimento das camadas de óxidos nos filmes pode ser devido ao fato da superfície da fica exposta ao ambiente, há adsorção de água da atmosfera e hidrocarbonetos, que formam um filme oxigenado, que favorece o crescimento das camadas oxidadas [33, 34]. Os óxidos predominantes, TiO_2 , Nb_2O_5 e ZrO_2 , exibem propriedades biocompatíveis e são termodinamicamente estáveis, sugerindo um grande potencial para aplicações biomédicas [35,36].

5.4 DRX

Avaliar a morfologia e a estrutura cristalina dos materiais é de grande importância, pois as propriedades físicas dependem das mesmas; assim, essa avaliação pode indicar possíveis aplicações dos recobrimentos. A Figura 5-12 mostra os difratogramas das ligas Ti-Nb-Zr para os diferentes teores de Zr. É possível observar a presença da fase Ti- β , caracterizada pelos picos relacionados aos planos cristalográficos (110), (200), (211), que coincidem com a carta ICSD. Também foi detectada a presença da fase martensítica Ti- α , pela identificação do plano (100).

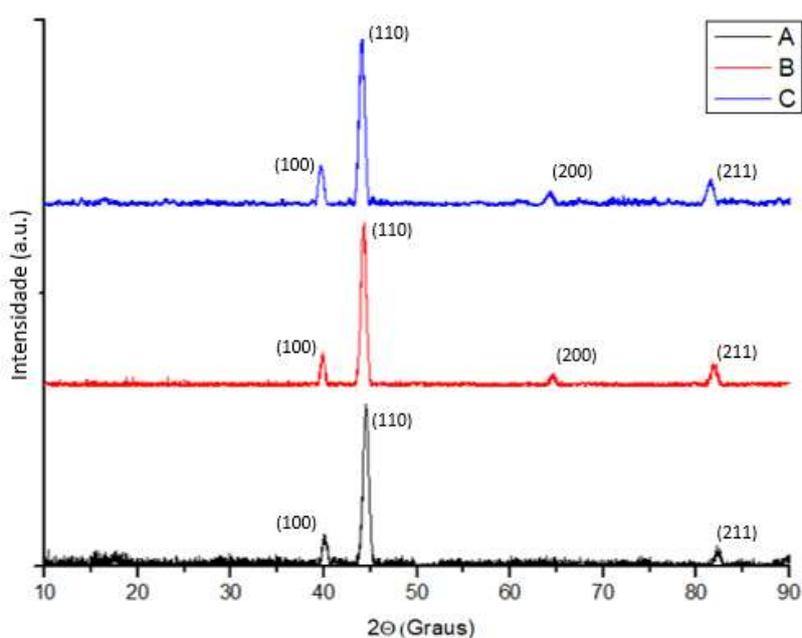


Figura 5-12 Difratogramas dos recobrimentos de Ti-Nb-Zr. (A) $Ti_{66}Nb_{21}Zr_{13}$ (B) $Ti_{62}Nb_{20}Zr_{18}$ (C) $Ti_{59}Nb_{19}Zr_{22}$.

Também foi possível observar um deslocamento nos picos das fases presentes com o aumento do teor de Zr, o qual é devido a uma variação do parâmetro de rede causado pela diferença de tamanho atômico de Zr em relação ao Ti [37]. A figura 5-13 mostra com mais evidência este fenômeno.

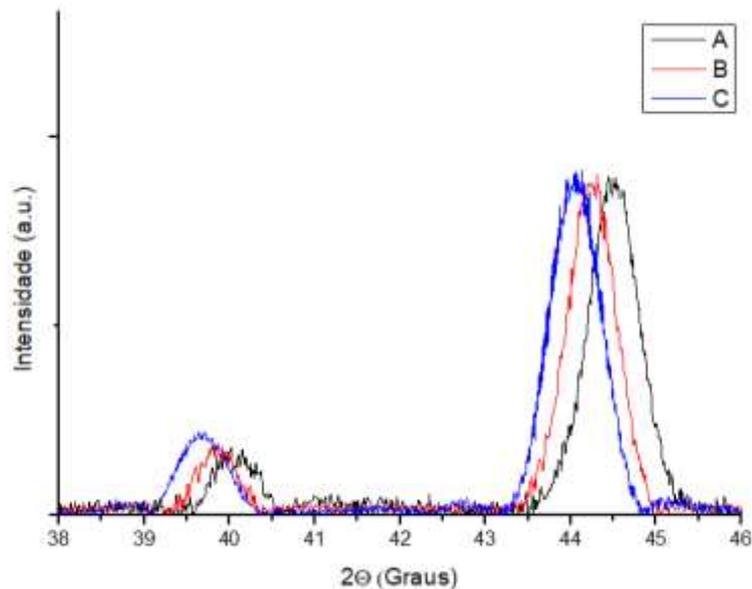


Figura 5-13 Difratogramas das amostras (A) Ti₆₆Nb₂₁Zr₁₃ (B) Ti₆₂Nb₂₀Zr₁₈ (C) Ti₅₉Nb₁₉Zr₂₂ evidenciando o deslocamento dos picos.

Os resultados podem ser corroborados por outros autores que observaram a presença tanto da fase Ti-β quanto da fase martensítica Ti-α para teores de zircônio similares para ligas obtidas por diferentes processos [38,39]. Como a técnica de pulverização envolvem processos fora do equilíbrio, permite a formação de fases metaestáveis devido às mudanças bruscas nas condições energéticas do sistema [40].

5.5 MEV

Foram obtidas micrografias topográficas por MEV em duas magnificações, 25000x e 50000x, para se verificar a homogeneidade da estrutura superficial produzida para todas as amostras. As figuras 5-14, 5-15 e

Tabela 5.9 Rugosidade média dos filmes.

Amostra	Rugosidade (nm)
Ti₆₆Nb₂₁Zr₁₃	2 ± 0,3
Ti₆₂Nb₂₀Zr₁₈	2,2 ± 0,4
Ti₅₉Nb₁₉Zr₂₂	3 ± 0,4

Os crescimentos e as estruturas também foram estudados anteriormente por outros autores, que relataram alterações no crescimento e que a inclusão de elementos de liga, impurezas e elementos reagentes podem afetar o tamanho de grão, aumentando ou diminuindo, dependendo da estrutura do material a ser crescido [42, 43].

5.7 Polarização

Após toda a caracterização estrutural e química, foram obtidas curvas de polarização linear com o objetivo de se caracterizar eletroquimicamente os filmes finos de Ti-Nb-Zr em SBF, que simula as condições as quais estão expostos os materiais de implante. A figura 5-23 mostram as curvas potenciodinâmicas para os filmes (A) Ti₆₆Nb₂₁Zr₁₃, (B) Ti₆₂Nb₂₀Zr₁₈, (C) Ti₅₉Nb₁₉Zr₂₂, assim como para o aço inoxidável AISI 316L e o titânio comercial grau IV polido, que foram usados como referência.

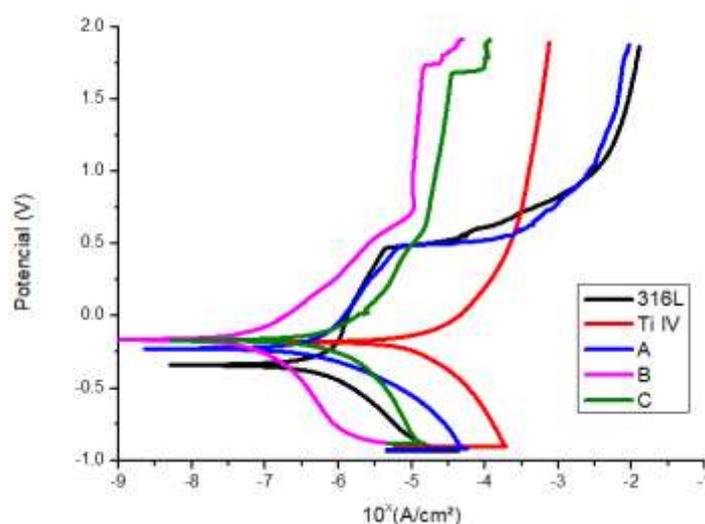


Figura 5-23 Curvas de polarização de aço 316L, Ti Grau IV, (A) Ti₆₆Nb₂₁Zr₁₃, (B) Ti₆₂Nb₂₀Zr₁₈ e (C) Ti₅₉Nb₁₉Zr₂₂ em SBF.

5-16 apresentam as microestruturas dos filmes finos produzidos, pelas imagens obtidas pode se observar estruturas similares para todas as amostras.

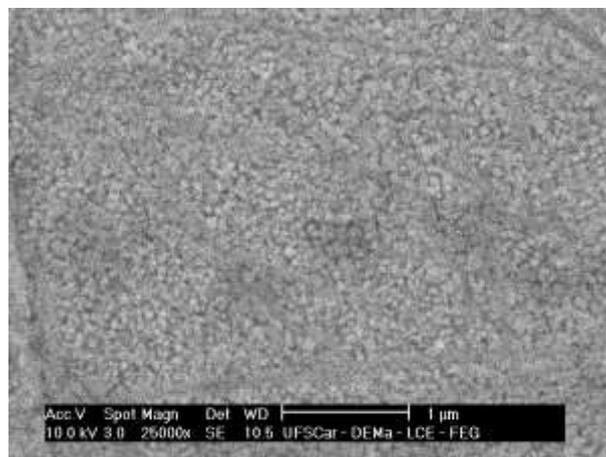


Figura 5-14 Micrografia de MEV no modo SE a 10kV da amostra Ti₆₆Nb₂₁Zr₁₃.

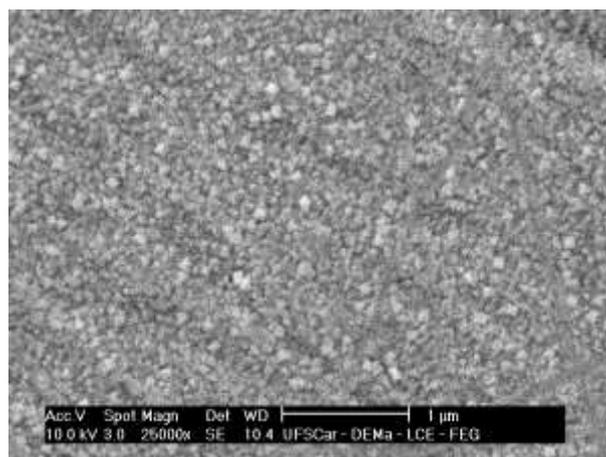


Figura 5-15 Micrografia de MEV no modo SE a 10kV da amostra Ti₆₂Nb₂₀Zr₁₈.

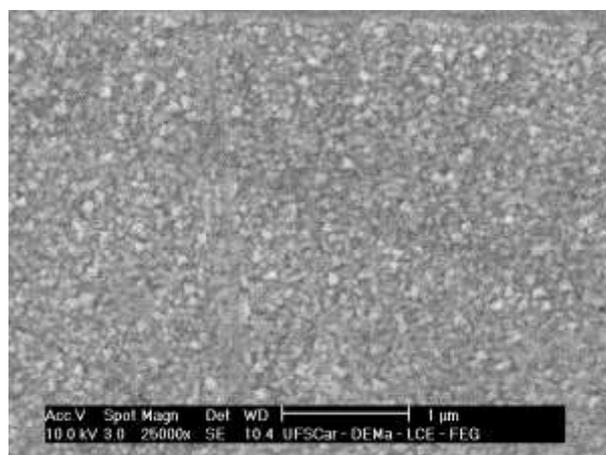


Figura 5-16 Micrografia de MEV no modo SE a 10kV da amostra Ti₅₉Nb₁₉Zr₂₂.

Após foram obtidas imagens com magnificação maior, com intuito de analisar o tamanho médio dos grãos. As figuras 5-17, 5-18 e 5-19 apresentam as microestruturas dos filmes finos, é possível observar uma distribuição homogênea de tamanho de grãos produzidos. Através dos dados da Tabela 5.8, que incluem os tamanhos de grãos calculados utilizando o software ImageJ, podemos observar que à medida que a quantidade de Zr na liga aumenta, ocorre um aumento correspondente no tamanho dos grãos formados.

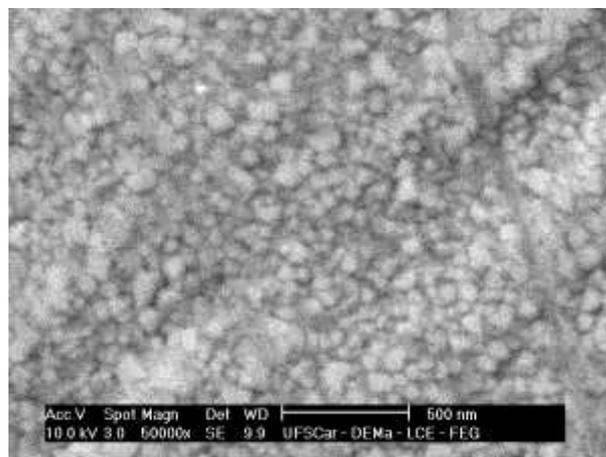


Figura 5-17 Micrografia de MEV no modo SE a 10kV da amostra Ti₆₆Nb₂₁Zr₁₃.

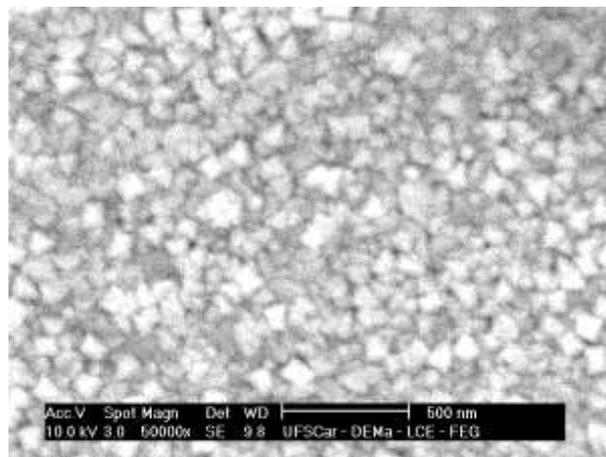


Figura 5-18 Micrografia de MEV no modo SE a 10kV da amostra Ti₆₂Nb₂₀Zr₁₈.

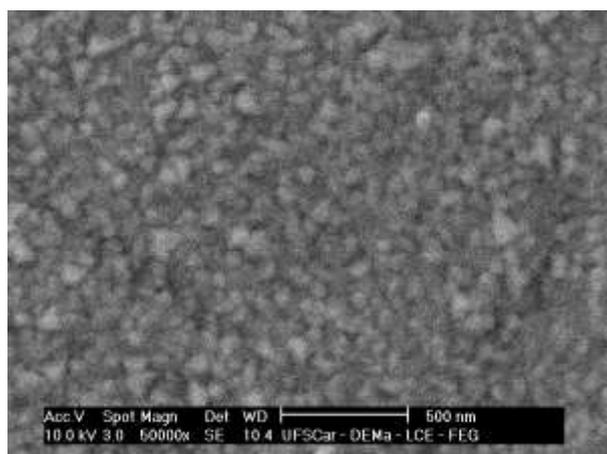


Figura 5-19 Micrografia de MEV no modo SE a 10kV da amostra $\text{Ti}_{59}\text{Nb}_{19}\text{Zr}_{18}$.

Tabela 5.8 Tamanho médio das partículas.

Amostra	Tamanho de Grão Médio (nm)
$\text{Ti}_{66}\text{Nb}_{21}\text{Zr}_{13}$	70 ± 7
$\text{Ti}_{62}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_{18}$	77 ± 11
$\text{Ti}_{59}\text{Nb}_{19}\text{Zr}_{22}$	95 ± 12

5.6 AFM

Para se analisar que efeito da adição do Zr na morfologia dos filmes finos produzidos, foram realizadas imagens por AFM das superfícies das amostras no modo não-contato em uma área de $4 \mu\text{m}^2$. As imagens e 3D podem ser vistas nas figuras 5-20, 5-21 e 5-22.

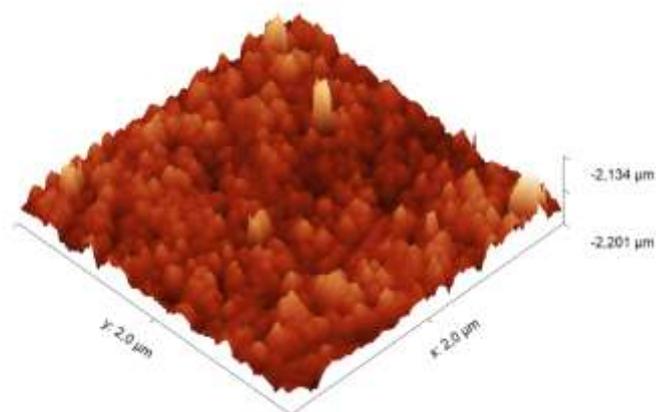


Figura 5-20 Imagem obtida por AFM de $4 \mu\text{m}^2$ da amostra $\text{Ti}_{66}\text{Nb}_{21}\text{Zr}_{13}$.

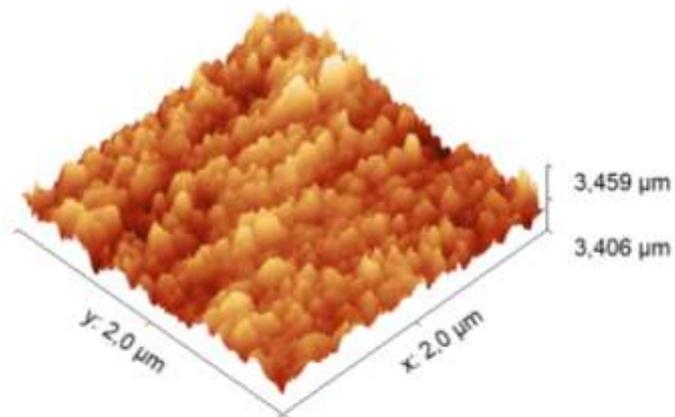


Figura 5-21 Imagem obtida por AFM de 4 μm² da amostra Ti₆₂Nb₂₀Zr₁₈.

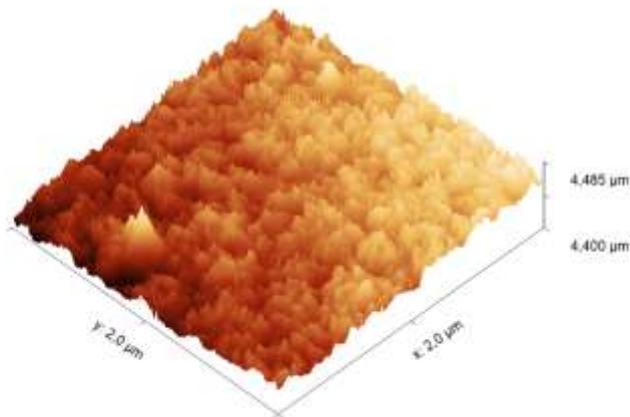


Figura 5-22 Imagem obtida por AFM de 4 μm² da amostra Ti₅₉Nb₁₉Zr₂₂.

Considerando os resultados de MEV em comparação ao resultado do AFM, foi observado que os filmes apresentam homogenia de tamanho de grão, não apresentando grãos com grande variação de tamanho. Além do efeito de aumento de grão, com a adição de Zr, foi observado um aumento na rugosidade dos filmes finos, depositados nas mesmas condições de processo, apenas com diferença da composição. A tabela 5.9 apresenta os resultados de rugosidade média para os filmes produzidos. De forma geral as amostras apresentam tamanho de grão e rugosidade na escala nanométrica, o que é um indicativo para o uso em implantes, já que as reações entre a célula e o metal ocorrem nesta escala [41].

Nas amostras, pode-se observar um comportamento similar ao do Ti grau IV para todas as composições produzidas, exceto para amostra $Ti_{66}Nb_{21}Zr_{13}$, que apresentou uma região de pite por volta de 0,5 V, fato que pode ter ocorrido devido a alguma falha no filme ou topografia irregular, valor próximo ao do aço inoxidável que falhou para os potenciais na faixa de 0,4 a 0,6 V, o que indica que a falha vista na amostra $Ti_{66}Nb_{21}Zr_{13}$ deve ter ocorrido devido ao contato da solução com o substrato. As amostras $Ti_{62}Nb_{20}Zr_{18}$ e $Ti_{59}Nb_{19}Zr_{22}$ apresentam uma região ampla de passivação, em torno de 0,5 V a 1,6 V e valores E_Z^* muito próximos ao do Ti Grau IV, o que indica a possibilidade de uso como recobrimento para implantes. A falha destas amostras é observada para valores maiores que 1,7 V, valor maior que o potencial gerado pelo corpo humana, de acordo com estudos [44].

Tabela 5.10 Resultado do teste polarização.

Amostra	E_Z^* (V)
Aço 316L	-0,332
Ti Grau IV	-0,173
$Ti_{66}Nb_{21}Zr_{13}$	-0,211
$Ti_{62}Nb_{20}Zr_{18}$	-0,158
$Ti_{59}Nb_{19}Zr_{22}$	-0,146

As variações da região de passivação e da densidade de corrente para as amostras avaliadas podem ser devidas à diminuição da dissolução dos óxidos menos estáveis do titânio e do nióbio, já que com a adição de Zr vemos um aumento superficial de ZrO_2 , um óxido termodinamicamente mais estável, o que causa uma melhora na resistência à corrosão, logo gerando um aumento no potencial [45, 46]. Uma investigação mais profunda das propriedades eletroquímicas se faz necessária, pois apesar da solução SBF apresentar um bom comparativo com o plasma sanguíneo, não é possível avaliar para outras aplicações, como implantes dentários, que ficam em ambientes mais agressivos.

6 CONCLUSÃO

Foram avaliadas as propriedades estruturais, químicas e eletroquímicas dos filmes finos de Ti-Nb-Zr para as diferentes concentrações de Zr; os filmes apresentaram um ótimo comportamento em relação as possíveis aplicações, como recobrimento de implantes médicos.

- Nos filmes finos produzidos foram detectadas tanto a presença da fase Ti- β como a presença da fase martensítica Ti- α .
- A análise por AFM indicou que o tamanho de grão médio aumenta com o incremento do teor de Zr para os filmes finos produzidos.
- A análise por XPS revelou que o ambiente tem um efeito nos filmes finos de Ti-Nb-Zr, favorecendo o processo de oxidação, a partir dos metais constituintes, principalmente de óxidos de Ti e Zr;
- Os filmes finos das ligas $Ti_{62}Nb_{20}Zr_{18}$ e $Ti_{59}Nb_{19}Zr_{22}$ mostraram amplas regiões de passivação e não apresentaram sinais de formação de pite na faixa dos potenciais gerados pelo corpo humano. Isso mostra que estes filmes são alternativas interessantes para o tratamento superficial do aço AISI 316, visto que os recobrimentos melhoraram o comportamento eletroquímico deste aço, chegando ao nível do Ti grau IV.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigar o efeito da variação do teor de elemento de liga na geração de tensões residuais, os quais afetam as propriedades mecânicas e a adesão;
- Realizar ensaio mecânicos visando avaliar o efeito do zircônio na dureza e do módulo de elasticidade;
- Efetuar estudos de polarização dos filmes com controle da rugosidade para estabelecer o seu efeito nos potenciais de corrosão e pite;
- Elaborar estudos de impedância eletroquímica a longos períodos com a finalidade de estabelecer e modelar o comportamento da corrosão dos filmes e o efeito na variação de zircônio.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SANTAVIRTA, S. *et al.* Materials in total joint replacement. **Current Orthopaedics**, [S.L.], v. 12, n. 1, p. 51-57, jan. 1998.
- [2] ZAFFE, D.; BERTOLDI, C.; CONSOLO, U. **Accumulation of Aluminium Lamellar Bone After Implantation of Titanium Plates, Ti-6Al-4V Screws, Hydroxyapatite Granules**. *Biomaterials*, 2004.
- [3] Park, Joon, Lakes, R. S. **Biomaterials. An Introduction**, Springer Science & Business Media, Iowa, 2007.
- [4] DERNOWSEK, J., PIZONI, E. **Você sabe o que é BIOMATERIAL?** *Bioedtech*. 2019. Disponível em: <https://www.bioedtech.com.br/post/biomaterial>, acesso em 25/02/2022.
- [5] LEYENS, C., PETERS, M. (Ed.). **Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications**. John Wiley & Sons, 2003.
- [6] DONATO, T.A.G. *et al.* **Cytotoxicity study of some Ti alloys used as biomaterial**. *Materials Science and Engineering: C*, v. 29, n. 4, p. 1365-1369, 2009.
- [7] WEISS, I.; SEMIATIN, S. L. **Thermomechanical processing of beta titanium alloys—an overview**. *Materials Science and Engineering: A*, v. 243, n. 1-2, p. 46-65, 1998.
- [8] KURODA, D. *et al.* **Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials**. *Materials Science and Engineering*, v. A243, p. 244-249, 1998.
- [9] BANUMATHY, S. *et al.* **Effect of thermomechanical processing on evolution of various phases in Ti-Nb alloys**. *Bulletin of Materials Science*, v. 34, n. 7, p. 1421-1434, 2011.
- [10] GONZALEZ, E. D. *et al.* **Ti-Nb thin films deposited by magnetron sputtering on stainless steel**. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, v. 34, n. 2, p. 021511, 2016.
- [11] KELLY, P. J.; ARNELL, R. D. **Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications**. *Surface Engineering, Surface Instrumentation & Vacuum Technology*, v. 56, p. 159-172, 2000.

- [12] SWANN, S. **Magnetron sputtering**. Physics in technology, v. 19, n. 2, p. 67, 1988.
- [13] GOBBI, A. L.; NASCENTE, P. A. P. D.C. Sputtering. In: Q.J. Wang; Y.-W. Chung. (Org.). **D.C. Sputtering**. 1ed., New York: Springer, v. 1, p. 699-706, 2013.
- [14] KINGSHOTT, P. *et al.* **Surface modification and chemical surface analysis of biomaterials**. Current Opinion in Chemical Biology, v. 15, n. 5, p. 667-676, 2011.
- [15] BELU, A. M.; GRAHAM, D. J., CASTNER, D. G. **Time-of-flight secondary ion mass spectrometry: techniques and applications for the characterization of biomaterials surface**. Biomaterials, v. 24, p. 3635-3653, 2003.
- [16] IVANOVA, E. P. *et al.* **Impact of nanoscale roughness of titanium thin film surfaces on bacterial retention**. Langmuir, v. 26, n. 3, p. 1973-1982, 2010.
- [17] WHITEHEAD, K. A., COLLIGON, J., VERRAN, J. **Retention of microbial cells in substratum surface features of micrometer and sub-micrometer dimensions**. Colloids and Surfaces: Biointerfaces, v. 41, p. 129-138, 2005.
- [18] YAN, Y. (Ed.). **Bio-tribocorrosion in biomaterials and medical implants**. Series in Biomaterials: Number 60, Woodhead Publishing Limited, 1ed., United Kingdom, 2013.
- [19] MANAM, N. S. *et al.* **Study of corrosion in biocompatible metals for implants: A review**. Journal of Alloys and Compounds, v. 701, p. 698-715, 2017.
- [20] ASRI, R. I. M. *et al.* **Corrosion and surface modification on biocompatible metals: A review**. Materials Science and Engineering, v. 77, p. 1261-1274, 2017.
- [21] KAMACHI, U. M.; SRIDHAR, T. M.; BALDEV, R. **Corrosion of bio implants**. Sadhana, v.28, p. 601–637, 2003.
- [22] GENTIL, V. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2011.
- [23] GEETHA, M. *et al.* **Effect of thermomechanical processing on microstructure of a Ti–13Nb–13Zr alloy**. Journal of Alloys and Compounds, v. 329, n. 1-2, p. 264-271, 2001.
- [24] ROBERGE, P. R. **Corrosion engineering: principles and practice**. McGraw-Hill, New York, 2008.

- [25] YU, H.-H.; HE, M. Y.; HUTCHINSON, J. W. **Edge effects in thin film delamination**. Acta Materialia, v. 49, n. 1, p. 93-107, 2001.
- [23] NASCIMENTO FILHO, V. F. **Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) e por reflexão total (TXRF)**. Piracicaba: Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 1999.
- [24] CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais Uma Introdução**, 7 Edição. São Paulo, 2008.
- [25] NASCENTE, P. A. P. **Análise de superfícies por espectroscopia de elétrons**. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v. 17, n. 1, p. 15-22, 2008.
- [26] DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. EdiPUCRS, 2007
- [27] SOARES, B. M. C.; SARON, E. S.. **Microanálise elementar de materiais: Aplicações do sistema MEV-EDX**. Informativo CETEA-Boletim de tecnologia e desenvolvimento de embalagens. Rio de Janeiro-RJ: CETEA-ITAL, 2010.
- [28] ZHAO, J. G. **Caracterização de amostras rugosas por microscopia de força atômica**. Tese (Doutorado). Departamento de Engenharia Elétrica e de Computação-Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003. Disponível em: <https://repositorio.unicamp.br/Busca/Download?codigoArquivo=469447>, Acesso em: 15/10/2022.
- [29] KOKUBO, T.; TAKADAMA, H. **How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?**. Biomaterials, v. 27, n. 15, p. 2907-2915, 2006.
- [30] TALLARICO, D. A. *et al.* **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: Vacuum, Surfaces, and Films, v. 30, n. 5, p. 051505, 2012.
- [31] GONZALEZ, E. D. *et al.* **Impact of Zr content on the nanostructure, mechanical, and tribological behaviors of β -Ti-Nb-Zr ternary alloy coatings**. Thin Solid Films, v. 721, p. 138565, 2021.

[32] CASTRO, L. F. A. *et al.* **Termodinâmica Metalúrgica**. Escola de engenharia de minas da ufmg. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Novembro, 2004.

[33] OLSSON, C. O. A; LANDOLT, D. **Atmospheric oxidation of a Nb–Zr alloy studied with XPS**. Corrosion science, v. 46, n. 1, p. 213-224, 2004.

[34] TANAKA, Y. *et al.* **Characterization of air-formed surface oxide film on Ti–29Nb–13Ta–4.6 Zr alloy surface using XPS and AES**. Corrosion Science, v. 50, n. 8, p. 2111-2116, 2008.

[35] CASALETTO, M. P. *et al.* **Surface studies of in vitro biocompatibility of titanium oxide coatings**. Applied Surface Science, v. 172, n. 1-2, p. 167-177, 2001.

[36] ZHOU, F. Y. *et al.* **Microstructure, corrosion behavior and cytotoxicity of Zr–Nb alloys for biomedical application**. Materials Science and Engineering: C, v. 32, n. 4, p. 851-857, 2012.

[37] KIM, H. Y. *et al.* **Crystal structure, transformation strain, and superelastic property of Ti–Nb–Zr and Ti–Nb–Ta alloys**. Shape Memory and Superelasticity, v. 1, p. 107-116, 2015.

[38] MARTINS, D. Q. *et al.* **Effects of Zr content on microstructure and corrosion resistance of Ti–30Nb–Zr casting alloys for biomedical applications**. Electrochimica Acta, v. 53, n. 6, p. 2809-2817, 2008.

[39] MÁLEK, J.; HNILICA, F.; VESELÝ, J. **The influence of Zr on microstructure of beta-titanium alloys**, Met. 2013 - 22nd Int. Conf. Metall. Mater. Conf. Proc., no. May 2013, pp. 1295–1300, 2013.

[40] SANCHETTE, F. *et al.* **Structure—properties relationship of metastable Al–Cr and Al–Ti alloys deposited by rf magnetron sputtering: role of nitrogen**. Surface and Coatings Technology, v. 74, p. 903-909, 1995.

[41] EJIOFOR, J.; WEBSTER, T. J. **Biomedical implants from nanostructured materials**. Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. Miami, FL: CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC, p. 263-275, 2004.

[42] BARNA, P. B.; ADAMIK, M. J. T. S. F. **Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models**. Thin Solid Films, v. 317, n. 1-2, p. 27-33, 1998.

[43] BARMAK, K. *et al.* **On the use of alloying elements for Cu interconnect applications**. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena, v. 24, n. 6, p. 2485-2498, 2006.

[44] Plonsey, R.; Barr, R.. **Bioelectricity: A Quantitative Approach**. Kluwer Academic/Plenum, New York, NY, 2nd ed., 2000.

[45] YAN, Yu (Ed.). **Bio-tribocorrosion in biomaterials and medical implants**. Elsevier, 2013.

[46] VASILESCU, C. *et al.* **Surface analysis and corrosion resistance of a new titanium base alloy in simulated body fluids**. Corrosion Science, v. 65, p. 431-440, 2012.

[47] ASTM, F. 2129–08, **Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements to Determine the Corrosion Susceptibility of Small Implant Devices**, ASTM International, West Conshohocken, PA. Annual Book of ASTM Standards, p. 1684-1690, 2008.