

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

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE TINB SOBRE O AÇO  
AISI 316L PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS.**

Ernesto David Gonzalez Cruz

São Carlos  
2015



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

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE TINB SOBRE O AÇO  
AISI 316L PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS.**

Ernesto David Gonzalez Cruz

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 Augusto de Paula Nascente  
Co-orientador: Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso  
Agência Financiadora: CAPES

São Carlos  
2015

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar  
Processamento Técnico  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

G643s Gonzalez Cruz, Ernesto David  
Síntese e caracterização de filmes finos de TiNb  
sobre o aço AISI 316L para aplicações biomédicas /  
Ernesto David Gonzalez Cruz. -- São Carlos : UFSCar,  
2016.  
135 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de  
São Carlos, 2015.

1. Filmes finos. 2. Ligas de Titânio. 3.  
Biomateriais. I. Título.

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho aos meus pais, Bertha Tulia Cruz Arboleda, Ernesto Júlio Gonzalez Gonzalez e meu irmão Gerardo Jose Gonzalez Cruz. A minha Família e Amigos.

## **VITAE DO CANDIDATO**

Graduado em Engenharia de Materiais pela Universidad del Valle (Univalle) em Cali Colômbia.





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

---

Folha de Aprovação

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Ernesto David Gonzalez Cruz, realizada em 21/09/2015:

---

Prof. Dr. Pedro Augusto de Paula Nascente  
UFSCar

---

Prof. Dr. Sebastião Elias Kuri  
UFSCar

---

Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini  
UNESP





## AGRADECIMENTOS

A Deus, que faz que tudo seja possível.

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

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

Ao meu orientador, Prof. Dr. Pedro Augusto de Paula Nascente, e meu co-orientador, Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso por, acreditar em mim, e nas minhas idéias, além da disponibilidade, preocupação, paciência e também contribuições nas análises, interpretações de resultados, sempre me auxiliando com seus conhecimentos e experiências. Espero que possamos repetir novamente esta relação e, ao mesmo tempos aprimorá-la em nossa próxima etapa.

Ao Dr. Jefferson Bettini, Prof. Dr. Pedro Iris Paulin Filho, Dra. Cristiane Aparecida da Silva, Dra. Terlize Cristina Niemeyer, o Ms. Angelo Luiz Gobbi e aos Técnicos Sidnei Ramis de Araujo e Ana Claudia Moretti, pela sua colaboração e conselho na realização dos diferentes ensaios, realizados neste trabalho.

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

A todos que compõem a secretaria do PPG-CEM/DEMa/UFSCar, Geraldo Biason, Marcelo Cesar Carvalho, Guilherme Filho, Fernando Aracati, pela ótima assistência oferecida.

Aos amigos do Laboratório de Soldagem e Solidificação, João Guilherme Dessi, Vitor Couvre, Gustavo Moreno, Pedro Deghaid Pereira, Caio Turssi, Tomas Bello, Rodrigo Reyes, Rafael Nuernberg, José Paganelli e Mateus Gandolfi. Obrigado pela ajuda com os ensaios e análises, correções no trabalho, e também com a convivência alegre no laboratório.

Ao Bismarck Luiz Silva, Leonardo Gomes, Tadeu Jimenez e Rodrigo da Silva, por seu conselhos, ajuda incondicional, incentivo e amizade, que facilitaram minha adaptação no Brasil e me motivaram em momentos difíceis.

Ao Victor Alberto Romero, Sebastián Saltaren, Rubén Salas, Júlio Cesar Alzate e a Laura Marcela Gyffo, Tamires Gallo, pela fraternal recepção em 2013 e pela ajuda contínua até agora em São Paulo, Campinas e São Carlos.

A meus amigos Cesar Escobar, Andrés Felipe Vásques, Nathaly Ortiz, Diego Zambrano, Kelly Díaz, María Frenada Bonilla, Luis Alfredo Larrota, Lina Marcela Murillo, Nathalie Zarate Mazuera, Carolina Silva e Luís Felipe Rodríguez Cabal, Susana Medina Gordillo, pela paciência, amizade incondicional e motivação em momentos importantes que colaboraram de forma direta na culminação desta fase.

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

#### DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Bertha Tulia Cruz Arboleda, Ernesto Júlio Gonzalez Gonzalez e meu irmão Gerardo Jose Gonzalez Cruz. A minha Família e Amigos.

## RESUMO

O titânio e as suas ligas têm sido amplamente utilizadas em dispositivos e componentes biomédicos. As ligas de Ti tipo  $\beta$  usadas em dispositivos ortopédicos possuem excelentes propriedades, tais como baixa densidade, elevada resistência mecânica e excepcional resistência à corrosão, além de apresentar biocompatibilidade. A fase  $\beta$  nas ligas de Ti é obtida com a adição de elementos de liga, tais como Nb, Ta, Zr e Mo. Os recobrimentos duros na forma de filmes finos, feitos por técnicas de pulverização catódica (*sputtering*) e, especificamente, por pulverização magneto-catódica (*magnetron sputtering* - MS), têm sido empregados com sucesso no tratamento superficial de biomateriais metálicos para aplicações na indústria médica, com a vantagem que a baixa dimensionalidade do recobrimento não altera as propriedades estruturais da prótese a ser implantada, permitindo o aprimoramento das suas propriedades de superfície e, conseqüentemente, o uso no corpo humano. Uma nova classe de ligas de Ti emprega o nióbio como estabilizador da fase  $\beta$  e as ligas binárias Ti-Nb são candidatas promissoras para aplicações biomédicas. Portanto, uma opção interessante para ajustar a funcionalidade da superfície é a tecnologia de filmes finos. Assim, na presente dissertação, filmes finos nanoestruturados foram produzidos por pulverização catódica sobre a superfície do aço inoxidável AISI 316L, com a finalidade de se analisar a influência do teor de nióbio sobre o comportamento dos filmes. Os filmes produzidos foram caracterizados mecanicamente, morfológica, cristalográfica, química e eletroquimicamente apresentando a fase Ti- $\beta$  para todas as concentrações junto com ótimas propriedades mecânicas e de resistência a corrosão para seu potencial uso na fabricação de dispositivos de implantação médica.



## ABSTRACT

### **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Ti-Nb THIN FILMS ON STAINLESS STEEL AISI 316L FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS.**

Titanium and its alloys have been widely used in biomedical devices and components. The commercially pure titanium and Ti-6Al-4V (Ti64) are the biomaterials most widely used for implants, due to its characteristics regarding corrosion resistance, biocompatibility and commercial production. However, in the case of the Ti64 alloy, aluminum and vanadium present problems associated with cytotoxic effects in tissues and adverse reactions such as Alzheimer's disease and other neuropathies. The  $\beta$  type Ti alloys used in orthopedic devices have excellent properties such as low density, high mechanical strength and outstanding corrosion resistance, besides being biocompatible. The  $\beta$  phase in Ti alloys is obtained by adding alloy elements such as Nb, Ta, Zr and Mo. The coatings in form of thin films made by magnetron sputtering - MS have been successfully employed for the surface treatment of metallic biomaterials for applications in the medical industry, with the advantage that low dimensionality coating does not alter the structural properties of the prosthesis to be implanted, thereby allowing improvement of their surface properties and therefore the use in the human body. A new class of Ti alloys employs niobium as a stabilizer of the  $\beta$  phase. The Ti-Nb binary alloys are promising candidates for biomedical applications. Therefore, an interesting option to adjust the surface feature is the thin film technology. Thus, in this dissertation, nanostructured thin films were produced by sputtering on the surface of stainless steel AISI 316L, with the purpose of analyzing the influence of niobium content on the behavior of the films. The produced films were mechanically, morphologically, crystallographically, chemically and electrochemically characterized, presenting the Ti- $\beta$  phase for all the concentrations along with good mechanical properties and corrosion resistance for its potential use in the manufacture of medical implantation devices.



## PUBLICAÇÕES

E.D. Gonzalez, T.C. Niemeyer, C.R.M. Afonso, and P.A.P. Nascente. **Titanium-Niobium Thin Films Deposited by Magnetron Sputtering on AISI 316L Stainless Steel Substrate**. AVS 62nd International Symposium & Exhibition (AVS-62) 18–23 October 2015, San Jose, United States.

E.D. Gonzalez, T.C. Niemeyer, C.R.M. Afonso, and P.A.P. Nascente. **Structural and mechanical evaluation of Ti-Nb thin films deposited by magnetron sputtering for biomedical applications**. XIV Encontro da SBPMat, Rio de Janeiro (RJ), 27 de setembro -01 de outubro de 2015.

T.C. Niemeyer, E.D. Gonzalez, A. Gobbi. P.A.P. Nascente. **Mechanical properties of 316L stainless steel samples coated with thin films of TiNb**. XIII Encontro da SBPMat, 28 de setembro-02 de outubro de 2014, João Pessoa (PB), Brasil.

T.C. Niemeyer, E.D. Gonzalez, C.A.F. Pintão, A.L. Gobbi, P.A.P. Nascente, **Structure and mechanical properties of Ti-Nb thin films deposited on 316L stainless steel substrates**,XXXVI CBRAVIC, Vitória, (ES), Brasil 2015;

T.C. Niemeyer, E.D. Gonzalez, A.L. Gobbi, C.A. Silva, P.A.P. Nascente, **Surface characterization of titanium-niobium thin films deposited on 316L stainless steel by magnetron sputtering**, painel, XXXVI CBRAVIC, Vitória, (ES) 2015;

M.P. Tanganelli, E.D. Gonzalez, T.C. Niemeyer, A.L. Gobbi, P.A.P. Nascente, **Production and characterization of Ti<sub>85</sub>Nb<sub>15</sub> thin film alloy**,XXXVI CBRAVIC, Vitória, ES, 2015.





## ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
ÍNDICE DE TABELAS.....	xxv
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xxv
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivos.....	3
1.1.1 Objetivos específicos.....	3
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Biomateriais.....	5
2.2 Ligas de titânio.....	10
2.3 Ligas de titânio $\beta$ .....	14
2.4 Ligas Ti-Nb.....	17
2.5 Pulverização catódica.....	21
2.6 Pulverização Catódica Assistida por Campo Magnético (“Magnetron Sputtering”) .....	25
2.7 Nucleação e crescimento de filmes finos.....	28

2.8 Superfícies biocompatíveis e fundamentos dos recobrimentos biocompatíveis.....	35
3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	45
3.1 Metodologia.....	45
3.2 Materiais.....	46
3.2.1 Aço inoxidável 316L.....	46
3.2.2 Alvos de Ti e Nb.....	48
3.3 Fabricação dos filmes finos de $Ti_xNb_y$ .....	48
3.3.1 Preparação do aço AISI 316 L como substrato.....	48
3.4 Caracterização dos filmes finos de $Ti_xNb_y$ .....	51
3.4.1 Difractometria de raios X (XRD).....	51
3.4.2 Microscopia eletrônica.....	54
3.4.4 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM ou MET) .....	56
3.4.5 Espectroscopia dispersiva de energia de raios X (EDS) .....	60
3.4.6 Microscopia de força atômica (AFM) .....	60
3.4.7 Nanoindentação.....	62
3.4.8 Ensaio de riscamento (“scratch test”) .....	64
3.4.9 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) .....	66
3.4.1 Estudo de resistência à corrosão.....	68
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	75
4.1 Filmes finos preliminares.....	75

4.1.1	Caraterização estrutural.....	75
4.1.2	Caracterização morfológica.....	77
4.1.3	Caraterização química de superfície.....	79
4.2	Filmes finos finais.....	81
4.2.1	Caraterização estrutural e morfológica.....	81
4.2.2	Caraterização mecânica.....	96
4.2.3	Aderência.....	99
4.2.4	Caraterização química superficial e eletroquímica.....	102
5	CONCLUSÕES.....	121
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	123
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	125



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1.1 Dispositivos biomédicos: (a) stent cardiovascular de NiTiInol; (b) lente de contato de hidrogel de silicone; (c) osso artificial de uma biocerâmica. (Reproduzida de [10,11]) .....	6
Figura 2.1.2 Estruturas cristalinas do titânio.....	10
Figura 2.2.1 Tipos de diagramas de fases das ligas de titânio e o efeito dos elementos $\alpha$ e $\beta$ estabilizadores. Linhas tracejadas em (b) e (c) mostram o início da transformação martensítica (Mi). [17,19].....	12
Figura 2.3.1 Dependências do parâmetro de rede $\beta$ com a concentração de elementos de liga para os metais de transição dos períodos 4(a), 5(b) e 6(c) (adaptado de [40]) .....	17
Figura 2.4.1 Diagrama de fases no equilíbrio do sistema binário Ti-Nb (Adaptado de [50]) .....	19
Figura 2.4.2 Variação do módulo de elasticidade com o aumento da concentração de Nb [53] .....	20
Figura 2.5.1 Arquitetura de recobrimentos duros.....	22
Figura 2.5.2 Esquema de um sistema de pulverização magneto-catódica. (reproduzida de [61]).....	24
Figura 2.5.3 Processo de pulverização catódica na configuração de diodo.....	25
Figura 2.6.1 Densificação do plasma e geração da trilha de pulverização catódica (“sputtering track”). (reproduzida de [60]) .....	27
Figura 2.7.1 Etapas da formação de um filme fino. (reproduzida de[5]) .....	28
Figura 2.7.2 Zonas de crescimento de filmes finos em função da temperatura.	31

Figura 2.7.3 Modelo TMD Thornton, Mouchan, Demchishin em função da temperatura para diferentes pressões de deposição por pulverização catódica.....	32
Figura 2.7.4 Esquema de diferentes aspectos do crescimento de filmes.....	33
Figura 2.7.5 Micrografia de textura e crescimento colunar.....	34
Figura 2.8.1 Dependência de várias reações do corpo com as propriedades da superfície (adaptado de [17]) .....	37
Figura 2.8.2 Incrustações típicas de um cateter urológico depois de algumas semanas de uso. (reproduzida de [81]) .....	40
Figura 2.8.3 Curvas potenciodinâmicas dos recobrimentos TiN, TiAlN y TiN/TiAlN-n comparada (reproduzida de [85]) .....	41
Figura 2.8.4 A evolução da percentagem de recuperação de profundidade de revestimentos de fase $\beta$ carregado a 200 $\mu$ N, em função do teor de Nb (reproduzida de [91]) .....	42
Figura 3.1.1 Cronograma das fases propostas para o projeto de investigação...	46
Figura 3.2.1.1 Difratoograma de raios x do aço inoxidável 316L.....	47
Figura 3.2.1.2 Micrografias ópticas do aço inoxidável 316L: a) 100x, b) 200x....	47
Figura 3.3.1.1 Amostras estampadas de aço inox 316 L: a) amostras sem polimento e b) polidas. Não há comentário para a legenda c) .....	49
Figura 3.3.1.2.Sistema de Magnetron Sputtering instalado no CNPEM/LNNano.....	49
Figura 3.4.1.1 a) Esquema geral de um difratômetro de raios X em configuração Bragg-Brentano. b) Fotografia do difratômetro de raios X instalado na UNESP, campus de Bauru.....	52
Figura 3.4.1.2 Representação esquemática da lei de Bragg para a difração de raios X gerada pelos planos cristalográficos numa rede cristalina.....	53

Figura 3.4.2.1 Interações entre o feixe de elétrons e a amostra num microscópio eletrônico.....	54
Figura 3.4.2.2 Microscópios eletrônicos instalados no LCE/DEMa UFSCar....	56
Figura 3.4.4.1 Microscópio FEI, modelo Tecnai G2 F20.....	57
Figura 3.4.4.2 Imagens de HRSEM descrevendo a etapa 1 do processo de preparação de amostra FIB: a) eletro platina, b) platina iônica, c) camada de platina 1.2 $\mu\text{m}$ .....	58
Figura 3.4.4.3 Imagens de HRSEM descrevendo a etapa 2 do processo de preparação de amostra FIB: a) desbaste, b) corte inferior e c) corte lateral.....	58
Figura 3.4.4.4 Imagens de HRSEM descrevendo a etapa 3 do processo de preparação de amostra FIB: a) eletro platina e b) geração da solda de Pt.....	59
Figura 3.4.4.5 Imagens de HRSEM descrevendo a etapa 4 do processo de preparação de amostra FIB: a) retirada da amostra, b) soldagem na agulha de cobre e c) afinamento final.....	59
Figura 3.4.4.6 Imagens de HRSEM descrevendo a etapa 4 do processo de preparação de amostra FIB: a) retirada da sonda de W, b) imagem geral da amostra na agulha de cobre e c) imagem de STEM da área fina final da amostra.....	60
Figura 3.4.6.1 Imagens (a) do esquema do microscópio de força atômica e (b) da ponta do AFM, mostrando a interação com a amostra e (c) microscópio de AFM da Bruker instalado no LCE.....	62
Figura 3.4.7.1 Curva carga-descarga para o ensaio de nanoindentação. (Modificada de [95]) .....	63
Figura 3.4.7.2 Nanoindentador NANOVEA CB500 instalado no RDAI/Univalle..	63
Figura 3.4.8.1 Representação esquemática do ensaio de riscamento.....	65

Figura 3.4.8.2 Equipamento de ensaio de riscamento instalado no GCIM/UAO.....	66
Figura 3.4.9.1 Esquema básico da técnica XPS.....	67
Figura 3.4.9.2 Espectrômetro K-Alpha (Thermo Scientific) instalado no LNNano.....	68
Figura 3.4.10.1 Comportamento da corrosão em recobrimentos. (Adaptada de [100]) .....	69
Figura 3.4.10.2 Curva potenciodinâmica potencial do eléctrodo vs eletrodo de referência contra densidade de corrente na escala logarítmica.....	70
Figura 3.4.10.3 Sistema potenciostato-galvanostato instalado no CCDM/DEMa/UFSCar.....	71
Figura 3.4.10.4 Célula eletroquímica usada para as análises de corrosão nas diferentes soluções.....	72
Figura 4.1.1.1 Difractogramas de raio X para as diferentes temperatura de substrato.....	76
Figura 4.1.2.1 Imagens 2D de AFM para os filmes com temperaturas do substrato de: (a) RT, (b) 100°C e (c) 200°C.....	78
Figura 4.1.2.2 Imagens 3D de AFM para os filmes com temperaturas do substrato de: (a) RT, (b) 100°C, (c) 200°C.....	78
Figura 4.1.2.3 Micrografias de HRSEM da secção transversal do filme Ti85Nb15: (a) no modo BSE e (b) no modo SE.....	79
Figura 4.1.3.1 Espectros exploratórios obtidos por XPS para os filmes finos de Ti-Nb depositados às diferentes temperaturas de substrato.....	80
Figura 4.2.1.1 Difractogramas de raios X das ligas de Ti-Nb para os diferentes teores de nióbio.....	82



Figura 4.2.1.2 Difratomogramas de raios X das ligas de Ti-Nb mostrando a mudança na posição e na intensidade devido aos câmbios na textura.....83

Figura 4.2.1.3 Micrografias obtidas por TEM: (a) e (b) com baixa ampliação, mostrando a amostra preparada por FIB da liga Ti85Nb15 ; micrografias de STEM-BF (campo claro) mostrando (c) a microestrutura geral do filme fino com o substrato na parte inferior da imagem e (d) detalhe com o respectivo padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAED) geral do filme, mostrando a textura no eixo de zona [1 1 1] da fase Ti-β; (e) micrografia de STEM-ADF (campo escuro anelar) mostrando em detalhe o tipo de crescimento camada-ilha e (f) micrografia de STEM-BF mostrando detalhe da parte superior do filme com crescimento colunar dos grãos nanométricos.....85

Figura 4.2.1.4 Micrografias obtidas por STEM que mostram os mapas elementares de EDS da amostra Ti85Nb15 com a distribuição de (b) Ti, (c) Nb e (d) Fe.....86

Figura 4.2.1.5 Micrografias obtidas por TEM: (a) e (b) com baixa ampliação, mostrando a amostra preparada por FIB do filme Ti80Nb20 ; micrografias obtidas por STEM-BF (campo claro) mostrando (c) a microestrutura geral do filme fino com o substrato na parte inferior da imagem e (d) em detalhe com o respectivo padrão de SAED geral do filme, mostrando a textura no eixo de zona [1 1 1] de Ti-β; (e) micrografia obtida por STEM-ADF (campo escuro anelar) mostrando em detalhe a camada inicial de grãos finos; (f) micrografia de STEM-BF mostrando detalhe da parte superior do filme com crescimento colunar dos grãos nanométricos.....87

Figura 4.2.1.6 Micrografias obtidas por STEM que mostram os mapas elementares de EDS da amostra Ti80Nb20 com a distribuição de (b) Ti, (c) Nb e (d) Fe.....88

Figura 4.2.1.7 Micrografias obtidas por TEM: (a) com baixa ampliação, mostrando a amostra preparada por FIB da liga Ti70Nb30; micrografias obtidas por TEM-BF (campo claro) mostrando a (b) microestrutura geral do filme fino com o substrato na parte inferior da imagem e (c) em detalhe com o respectivo padrão

de SAED geral do filme mostrando textura no eixo de zona [1 1 1] de Ti- $\beta$ ; (d) micrografia de BF mostrando em detalhe o crescimento do tipo zona T.....89

Figura 3.2.1.8. Micrografias obtidas por TEM: (a) da amostra preparada por FIB da liga Ti70Nb30, campo claro (BF) e (b) campo escuro (DF), mostrando precipitados nanométricos da fase  $\omega$  e, em detalhe na parte superior, o respectivo padrão de SAED no eixo de zona [2 0 3] de Ti- $\beta$  com manchas associadas à fase  $\omega$ .....90

Figura 4.2.1.9 Micrografias obtidas por STEM que mostram os mapas elementares de EDS da amostra Ti70Nb30 com a distribuição de (b) Ti, (c) Nb e (d) Fe.....91

Figura 4.2.1.10 Micrografias obtidas por TEM: (a) com baixa ampliação, mostrando a amostra preparada por FIB da liga Ti60Nb40; micrografias obtidas por STEM-ADF (campo obscuro anelar) mostrando (b) a microestrutura geral do filme fino com o substrato na parte inferior da imagem e (c) em detalhe com o respectivo padrão de SAED geral do filme mostrando textura no eixo de zona [1 1 1] de Ti- $\beta$ ; (d) micrografia de BF mostrando em detalhe o crescimento do tipo zona T.....92

Figura 4.2.1.11 Micrografias obtidas de STEM, no modo campo escuro anelar (ADF), que mostram os mapas elementares de EDS da amostra Ti60Nb40 com a distribuição de (b) Ti, (c) Nb e (d) O.....93

Figura 4.2.1.12 Imagens obtidas por AFM para os filmes com diferentes teores de nióbio: (a) Ti85Nb15, (b) Ti80Nb20, (c) Ti70Nb30 e (d) Ti60Nb40.....95

Figura 4.2.1.13 Imagens 3D obtidas por AFM para os filmes com diferentes teores de nióbio: (a) Ti85Nb15, (b) Ti80Nb20, (c) Ti70Nb30 e (d) Ti60Nb40...96

Figura 4.2.2.1 Variação do módulo de elasticidade e da dureza em função do teor de nióbio.....98

Figura 4.2.3.1 Micrografias obtidas por SEM nos modos SE e BSE dos sulcos de riscamento para as diferentes ligas Ti-Nb mostrando os tipos de falha apresentados por estes.....	100
Figura 4.2.3.2 Curvas do coeficiente de arraste vs carga e imagens dos sulcos de riscamento para a determinação das cargas críticas dos recobrimentos: (a) Ti85Nb15, (b) Ti80Nb20, (c) Ti70Nb30 e (d) Ti60Nb40.....	101
Figura 4.2.4.1 Espectros exploratórios dos filmes de (a) Ti85Nb15, (b) Ti80Nb20, (c) Ti70Nb30 e (d) Ti60Nb40.....	103
Figura 4.2.4.2 Espectros de alta resolução de titânio Ti 2p dos filmes de Ti85Nb15, Ti80Nb20, Ti70Nb30 e Ti60Nb40.....	105
Figura 4.2.4.3 Espectros de alta resolução de Nb 3d dos filmes de Ti85Nb15, Ti80Nb20, Ti70Nb30 e Ti60Nb40.....	107
Figura 4.2.4.4 Espectros de alta resolução de (a) O 1s e (b) C 1s.....	109
Figura 4.2.4.5 Curvas de polarização para os diferente recobrimentos, o aço inoxidável e o titânio grau 2 em solução de Hank. ....	112
Figura 4.2.4.6 Curvas de polarização para os diferente recobrimentos, o aço inoxidável e o titânio grau 2 em solução de Ringer.....	112
Figura 4.2.4.7 Curvas de polarização para os diferente recobrimentos, o aço inoxidável e o titânio grau 2 em solução de NaCl 3,5%.....	113
Figura 4.2.4.8 Imagens de microscopia ótica e eletrônica para os diferentes recobrimentos das ligas titânio nióbio.....	114
Figura 4.2.4.9 Imagens de microscopia ótica do aço AISI 316L após das medida de polarização mostrando potencial de pite.....	114
Figura 4.2.4.10 Espectros de alta resolução de Ti 2p dos filmes de (a) Ti85Nb15, (b) Ti80Nb20, (c) Ti70Nb30 e (d) Ti60Nb40 das medidas de polarização na solução de Hank.....	116

Figura 4.2.4.11 Espectros de alta resolução de Ti 2p dos filmes de (a) Ti85Nb15, (b) Ti80Nb20, (c) Ti70Nb30 e (d) Ti60Nb40 das medidas de polarização na solução de Ringer.....117

Figura 4.2.4.12 Espectros de alta resolução de Nb 3d dos filmes de (a) Ti85Nb15, (b) Ti80Nb20, (c) Ti70Nb30 e (d) Ti60Nb40 depois das medidas de polarização na solução de Hank.....118

Figura 4.2.4.13 Espectros de alta resolução de Nb 3d dos filmes de (a) Ti85Nb15, (b) Ti80Nb20, (c) Ti70Nb30 e (d) Ti60Nb40 depois das medidas de polarização na solução de Ringer.....119

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1.1 Composição do aço Inoxidável 316L para aplicações em implantes (ASTM F138-F139) [2] .....	8
Tabela 2.1.2 Classificações do titânio comercialmente puro (Ti CP) de acordo com sua composição química [2] .....	10
Tabela 2.1.3 Vantagens e desvantagens das ligas de titânio do tipo $\beta$ quando comparadas às ligas $\alpha+\beta$ .....	15
Tabela 3.2.1 Composição do aço inoxidável 316L obtida por análise química...47	
Tabela 3.2.2 Condições de laboratório para acondicionamento do sistema de magnetron sputtering.....	50
Tabela 3.2.3 Condições de produção dos filmes preliminares da liga Ti85Nb15 para diferentes temperaturas do substrato.....	50
Tabela 3.2.4 Condições de produção dos filmes da ligas $Ti_xNb_y$ para as diferentes concentrações.....	51
Tabela 4.1.3.1 Porcentagem atômica dos filmes de Ti-Nb depositados às diferentes temperaturas e as razões entre as composições atômicas obtidas por XPS.....	81
Tabela 4.2.2.1 Valores de módulo de elasticidade e dureza para os recobrimentos das ligas Ti-Nb e dos materiais usados comercialmente na fabricação de implantes médicos.....	97
Tabela 4.2.4.1 Porcentagem atômica dos filmes de Ti-Nb e as razões entre as composições atômicas obtidas por XPS.....	104
Tabela 4.2.4.2 Porcentagem atômica dos filmes de Ti-Nb e as razões entre as composições atômicas obtidas por EDS.....	104
Tabela 4.2.4.3 Posições e quantidades atômicas dos estados de oxidação de Ti 2p para as diferentes ligas estudadas.....	106
Tabela 4.2.4.4 Posições e quantidades atômicas dos estados de oxidação de Nb 3d para as diferentes ligas estudadas.....	108
Tabela 4.2.4.5 Posições e quantidades atômicas dos estados de oxidação para o Oxigênio 1s e o Carbono 1s nas diferentes ligas estudadas.....	110
Tabela 4.2.4.6 Potenciais de corrosão para o aço AISI 361L, o titânio grau 2 e para os recobrimentos das ligas de Ti-Nb.....	115.



## SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

**AFM** – Microscopia de força atômica

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

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

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

**SEM** – Microscopia eletrônica de varredura

**TEM** – Microscopia eletrônica de transmissão

**XRD** – Difração de raios X

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





## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de próteses para implantes de melhor adaptação ao corpo humano é uma questão que preocupa o mundo inteiro. A pesquisa e a inovação de novos tipos de substituições ortopédicas não estão limitadas a encontrar materiais que possuam um comportamento melhor frente ao meio agressivo de nosso organismo, mas também a oferecer alternativas de custos mais baixos que as anteriores [1]; o Brasil não é uma exceção e uma parte significativa da população não tem os recursos econômicos necessários para adquirir peças ortopédicas de boa qualidade e longa durabilidade devido aos altos custos. Dessa forma, é necessário utilizar materiais com baixo custo, como o aço inoxidável AISI 316L ou AISI 304. Estes, porém, apresentam alta possibilidade de degradação e corrosão acelerada em comparação com outros materiais como o titânio e suas ligas. Estes sistemas são amplamente utilizados em dispositivos biomédicos, especialmente na substituição de tecidos duros e em aplicações cardíacas e cardiovasculares devido às suas propriedades altamente favoráveis. A combinação de fatores, tais como baixa densidade, elevada resistência mecânica, excelente resistência à fadiga, boas propriedades citogênicas, excepcional resistência à corrosão e elevada biocompatibilidade, torna o titânio a melhor opção para o uso como implantes em relação a outros materiais metálicos como aços inoxidáveis e as ligas à base de cromo e cobalto [2].

O sistema único de saúde (SUS) é o maior responsável pela utilização de aço em implantes, pois, enquanto as próteses de aço são fabricadas no Brasil a um preço médio de 1200 reais, as de outros materiais (principalmente titânio) são importadas a um preço médio de 9 mil reais. Além da importação de produtos acabados, há ainda grande dependência de matérias primas importadas, como componentes eletrônicos e ligas especiais de uso médico. Como resultado, o segmento obteve saldo negativo de cerca de US\$ 600 milhões na balança comercial nos últimos anos, o que representa um aumento de 80% em relação a década do anterior, demonstrando claramente que a produção nacional não acompanha a demanda por esses produtos e produz também dependência econômica [3]. Essa situação se aplica perfeitamente à fabricação de próteses

ortopédicas, que exibem um custo elevado quando as ligas de titânio são utilizadas.

Como a produção e uso dos materiais de baixo custo (aços inoxidáveis) já estão bem consolidados, uma opção para a adequação destes materiais para aplicações biomédicas é a modificação de suas superfícies por meio da deposição de um filme fino metálico produzido com metais não citotóxicos e que possuam melhor resistência à corrosão em meio fisiológico. O uso de recobrimentos duros tem sido utilizado na proteção e aumento de vida útil de ferramentas de corte de alta velocidade, conformados, aplicações de circuitos integrados para microprocessadores e grande quantidade de elementos que exigem um ótimo comportamento em serviço devido as severas condições nas quais serão submetidos [4,5]. A vantagem principal do sistema (substrato-recobrimento) é a sinergia que o composto gera, ou seja, a prevalência das propriedades mecânicas volumétricas do substrato e as características superficiais do recobrimento (resistência à corrosão, osseointegração e biocompatibilidade entre outros). Portanto, o desenvolvimento no país de ligas de titânio apropriadas para serem empregadas como recobrimentos na confecção de implantes ortopédicos de aços inoxidáveis com elementos de abundância como o nióbio, através de processos deposição física fase a vapor PVD como a pulverização catódica, é uma iniciativa de grande relevância do ponto de vista científico, econômico e, principalmente, social. Esta pesquisa objetiva analisar o processo de produção de filmes finos de ligas de titânio do tipo  $\beta$  do sistema titânio-nióbio (15%, 20%, 30% e 40% de nióbio em porcentagem atômica (%at.)) com o aumento do teor de nióbio, avaliando os comportamentos mecânico e eletroquímico dos filmes, para tentar definir a viabilidade desses recobrimentos de TiNb sobre substratos de aço para o uso em implantes médicos.

## 1.1 Objetivos

Estabelecer a viabilidade de ligas de titânio-nióbio, na forma de filmes finos sobre um substrato de aço inoxidável AISI 316L, e avaliar o efeito do aumento no teor de nióbio em suas propriedades físico-químicas e eletroquímicas.

### 1.1.1 Objetivos específicos

- Fabricação de recobrimentos de  $Ti_{85}Nb_{15}$ ,  $Ti_{80}Nb_{20}$ ,  $Ti_{70}Nb_{30}$  e  $Ti_{60}Nb_{40}$  (%at.) mediante a técnica de deposição por pulverização catódica por corrente contínua assistida por campo magnético constante (“DC Magnetron Sputtering”).
- Avaliação das propriedades mecânicas e eletroquímicas do substrato de aço AISI 316L e dos recobrimentos mencionados.
- Analisar e comparar os resultados obtidos para o substrato, para os filmes e a literatura para determinar a viabilidade das ligas para aplicações em dispositivos de implantes médicos.



## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Biomateriais

O conceito de biomaterial tem mudado muito desde sua primeira definição, a qual afirmava que “um biomaterial é um material usado em dispositivos médicos, tentando interagir com sistemas biológicos”[6]. Esta mudança tem sido possível na medida em que a ciência de materiais vem incorporando avanços da biologia molecular, engenharia de tecidos, nanotecnologia e engenharia de superfícies. Tudo isto junto ao trabalho multidisciplinar levou ao desenvolvimento de materiais com ótimas propriedades mecânicas, biomimétricas, inteligentes e funcionais que interagem com as células e com os componentes da matriz extracelular, melhorando a resposta biológica do tecido ósseo com o implante.

Quando um implante é colocado, ele deve ter certas propriedades, como elasticidade, ductilidade, resistência à tração, resistência ao desgaste, tenacidade, fadiga, entre outras. Mesmo assim, o implante pode falhar em condições fisiológicas de carga ou pode apresentar uma inadequada integração do osso com o biomaterial, que leva ao afrouxamento do implante com a degradação do osso adjacente, sendo muitas vezes necessária a remoção do dispositivo implantado [7]. Esses casos levam a uma contínua pesquisa sobre o desenho, desenvolvimento e formulação de novos materiais com a finalidade de se obter implantes que além de não serem tóxicos, sejam resistentes à fadiga e corrosão e consigam promover a formação de osso novo com a adesão celular sobre a sua superfície, o que é o primeiro passo para que o tecido ósseo possa integrar-se estrutural e funcionalmente com o biomaterial, o que é conhecido como osseointegração [8,9].

O sucesso de um biomaterial ou implante é altamente dependente de três fatores principais: (a) as propriedades e a compatibilidade do implante, (b) a saúde e a condição do paciente receptor e (c) a competência do médico cirurgião que faz a implantação da peça e o monitoramento do paciente e do implante.

Com tudo isto, é relativamente simples entender os requisitos que deve obedecer um implante, os quais são:

- Aceitação do biomaterial na superfície do tecido (biocompatibilidade);
- Aceitação farmacológica (não tóxico, não cancerígeno, etc.);
- Quimicamente estável;
- Ótima resistência mecânica;
- Ótima resistência à fadiga;
- Peso e densidade adequados.

Além desses requisitos, um implante deve ter baixo custo, deve ser reprodutível e facilmente fabricável para a produção em larga escala [2].

Há uma variedade de dispositivos e materiais que podem ser utilizados para tratar uma doença ou lesão: suturas, implantes dentários, agulhas, catéteres, stents arteriais, placas, parafusos, próteses ortopédicas, entre outros. A figura 2.1.1 mostra três tipos de dispositivos biomédicos de caráter metálico, polimérico e cerâmico.

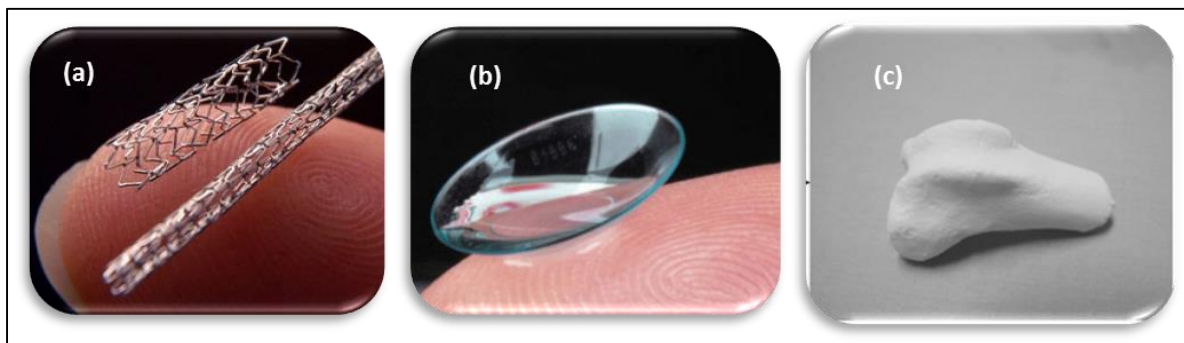


Figura 2.1.1 Dispositivos biomédicos: (a) stent cardiovascular de NiTiNol; (b) lente de contato de hidrogel de silicone; (c) osso artificial de uma biocerâmica.

(Reproduzida de [10,11]).

Os materiais metálicos têm sido utilizados de várias formas na medicina: na fabricação de implantes, na fabricação de instrumentos cirúrgicos, em próteses ortopédicas e dentárias e como dispositivos de osseossínteses. De fato, os materiais metálicos são geralmente empregados para substituir tecidos

duros, como ossos ou dentes, devido às suas ótimas propriedades mecânicas, as quais possibilitam a fabricação de próteses com diferentes desenhos que podem suportar cargas elevadas, mesmo com pequenas seções de carga aplicada.

Os materiais metálicos mais utilizados na fabricação de dispositivos de implantes são:

- Os aços inoxidáveis (AISI 316L, 304);
- Ligas de cobalto;
- Ligas de titânio;
- Metais nobres (ouro, prata e platina).

Na ortopedia os aços inoxidáveis foram as primeiras ligas a serem utilizadas em aplicações biomédicas devido a sua resistência à corrosão. Entre os aços inoxidáveis, as ligas contendo vanádio foram as primeiras a serem utilizadas em dispositivos de implantes médicos, porém sua resistência à corrosão era insuficiente para próteses de longa duração, não sendo mais usadas neste tipo de aplicação. Depois foi introduzido o aço inoxidável com molibdênio, sendo que este elemento de liga melhora a resistência à corrosão em água salgada. Esta liga é denominada aço inoxidável 316. Na década de 1950 o teor de carbono do aço inoxidável 316 foi reduzido de 0,08 a 0,03, o limite para melhorar a resistência à corrosão para uma solução de cloreto, sendo denominada 316L.

Os aços 316 e 316L são os mais amplamente utilizados em dispositivos de implantes médicos e são caracterizados por terem uma microestrutura autêntica estável à temperatura ambiente, em que a estabilidade da fase austenítica é influenciada pelo conteúdo de Ni e Cr, os quais, além disso, aumentam a resistência à corrosão. Estes aços inoxidáveis não são magnéticos, possuem melhor resistência à corrosão do que quaisquer outros grupos de aço e não são endurecíveis por tratamento térmico, mas podem ser endurecidos pelo trabalho a frio [2]. A tabela 2.1.1 mostra as especificações do aço 316L para sua aplicação em implantes médicos.

Tabela 2.1.1 Composição do aço Inoxidável 316L para aplicações em implantes (ASTM F138-F139) [2].

<b>Elemento</b>	<b>Composição %-p)</b>
<b>Carbono</b>	0,03 (máximo)
<b>Manganês</b>	2,00 (máximo)
<b>Fosforo</b>	0,025 (máximo)
<b>Enxofre</b>	0,010 (máximo)
<b>Silício</b>	0,75 (máximo)
<b>Cromo</b>	17,00-19,00
<b>Níquel</b>	13,00-15,00
<b>Molibdênio</b>	2,25-3,00
<b>Nitrogênio</b>	0,10 (máximo)
<b>Cobre</b>	0,50 (máximo)
<b>Ferro</b>	Balanço

Uma grande gama de propriedades pode ser obtida nestes aços dependendo do processamento e do tratamento térmico, por isto deve ser ter muito cuidado na hora da seleção, mesmo o 316L pode corroer dentro do corpo em determinadas circunstâncias, como por exemplo em uma região altamente submetida à carga e com pouco oxigênio. Por isso eles são utilizados em dispositivos temporários, tais como placas, parafusos de fratura, e unhas do quadril.

Outro caso interessante é o das ligas à base de cobalto. Elas compartilham muitas semelhanças com os aços inoxidáveis. Na maioria de condições exibem uma estrutura cristalina (CFC) e contêm os mesmos elementos de liga (Cr, Ni, Mo, N). Tal como acontece com os aços inoxidáveis, a resistência à corrosão destas ligas é devida à formação de uma fina camada passivante de óxido de cromo e a adição de níquel estabiliza a estrutura cúbica de fase centrada evitando que a deformação da liga transforme a estrutura CFC em uma estrutura hexagonal compacta (HC) mais dúctil [12].

Ao contrário dos aços inoxidáveis implantáveis, algumas destas ligas contêm níveis significativos de carbono (até 0,35%), o que resulta na formação de carbonetos tipo  $M_xC_y$  no material, onde os átomos metálicos (M) são



principalmente cromo (Cr) e a sua distribuição assim como o seu tamanho dependem do processo de fabricação usado para a produção da liga.

Inicialmente as ligas à base de cobalto eram usadas em aparelhos dentários, como a liga Co-Cr-Mo em 1937. Com o tempo outras ligas foram sendo feitas para produzir dispositivos como marcapasso, stents, gaiolas de válvula cardíaca, entre outros [2].

Na busca de alta resistência mecânica e razoável resistência à degradação por corrosão, alguns biomateriais metálicos são os preferidos na fabricação de implantes ortopédicos submetidos a esforços severos no interior do corpo humano. Esse é o caso do titânio e a utilização deste na fabricação implantes foi inicialmente realizada em 1951, envolvendo o seu emprego na confecção de dispositivos de fixação de ossos [13].

O titânio é um metal de transição, ocorre em diversos minerais, incluindo o rutilo e a ilmenita, e é o quarto elemento metálico mais abundante na crosta terrestre. O titânio, quando combinado com outros elementos na forma de uma liga metálica, pode exibir uma resistência mecânica tão elevada quanto a do aço, com uma densidade ( $4,51\text{g cm}^{-3}$ ) próxima à metade da densidade desse material. O titânio é largamente utilizado em diversos setores da indústria, tais quais aeroespacial, de geração de energia, automotivo, químico, petroleiro, odontológico e médico [13,14]. Tal ampla variedade de aplicações resulta das principais propriedades desse elemento: alta resistência mecânica combinada com baixa densidade e resistência à corrosão elevada [15].

A utilização comercial do titânio iniciou-se somente após a concepção do processo Kroll, na década de 1930. Uma das características mais marcantes do titânio refere-se a sua alotropia, ou seja, ele pode existir em mais de uma forma cristalográfica. À temperatura ambiente, sua estrutura estável é a hexagonal compacta (HC), também denominada de fase  $\alpha$ . À temperatura de  $882,5^{\circ}\text{C}$ , a estrutura cristalina HC desse elemento transforma-se na cúbica de corpo centrada (CCC), denominada de fase  $\beta$  (figura 2.1.2) [16].

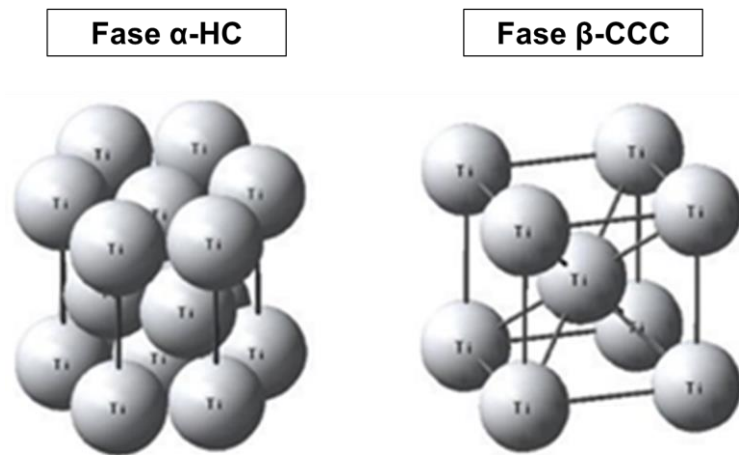


Figura 2.1.2 Estruturas cristalinas do titânio.

A presença de elementos estranhos na estrutura cristalina do titânio, principalmente elementos intersticiais como o hidrogênio e oxigênio, alteram significativamente seu comportamento mecânico, bem como suas transformações de fase no estado sólido. A tabela 2.1.2 mostra a composição do titânio comercialmente puro de acordo com sua composição química.

Tabela 2.1.2 Classificações do titânio comercialmente puro (Ti CP) de acordo com sua composição química .

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

## 2.2 Ligas de titânio

O uso do titânio puro, devido às suas propriedades mecânicas, limita-se a aplicações onde os requisitos mecânicos não são elevados, como é o caso dos implantes dentários. Quando se trata de implantes ortopédicos, que estão sujeitos a condições de serviço agressivas, torna-se interessante o emprego das ligas de titânio, pois, a adição de elementos de liga a esse elemento permite

modificar o seu equilíbrio de fases, o que altera significativamente as suas propriedades, as quais estão essencialmente determinadas por dois fatores: a composição química e a microestrutura formada em temperatura ambiente, sendo estas: ligas do tipo  $\alpha$ , quase- $\alpha$ ,  $\alpha+\beta$ ,  $\beta$  metaestável, e  $\beta$  estável.

Dessa forma, os elementos de liga adicionados ao titânio podem ser classificados em 3 categorias dependendo do efeito que este faz sobre a estrutura de o titânio e suas condições de transformação [7-18]:

- Estabilizadores da fase  $\alpha$ ;
- Estabilizadores da fase  $\beta$ ;
- Neutros.

Como foi mencionado anteriormente, o titânio puro é um material alotrópico o qual apresenta uma transformação a uma temperatura de 882,5 °C, transformando-se da fase hexagonal compacta (fase  $\alpha$ ) em fase cúbica de corpo centrado (fase  $\beta$ ) no aquecimento. Essa mudança estrutural pode ser alterada pela adição de elementos de liga, como os estabilizadores de Ti-  $\alpha$ , que são utilizados com o fim de aumentar a temperatura da transformação alotrópica, também chamada de temperatura  $\beta$  transus, entre os quais temos Al, B, Sc, Ga, La, Ce, Ge, C, O e N. Estes elementos formam uma solução sólida do tipo intersticial com o titânio.

Os elementos que reduzem a temperatura  $\beta$  transus são definidos como estabilizadores de Ti- $\beta$ , e podem ser subclassificados em elementos estabilizadores de  $\beta$  isomorfos (V, Nb, Mo, Ta e Hf) ou eutetóides (Fe, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, W, Au, Ag, Pt e Pd), de acordo com a natureza do diagrama formado, como mostra a figura 2.2.1[13].

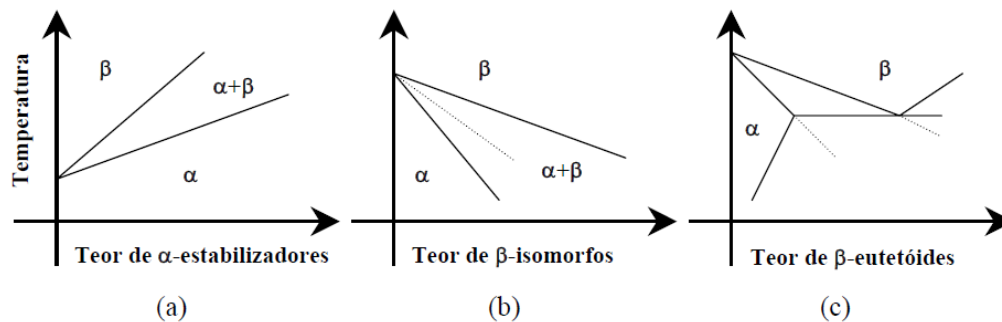


Figura 2.2.1 Tipos de diagramas de fases das ligas de titânio e o efeito dos elementos  $\alpha$  e  $\beta$  estabilizadores. Linhas tracejadas em (b) e (c) mostram o início da transformação martensítica (Mi)[17,19].

Por último temos os elementos os quais ao serem adicionados não alteram a temperatura de transformação alotrópica, sendo, portanto, classificados como neutros. Tal é o caso de Zr e Sn, embora em alguns estudos os elementos Zr e Sn são considerados  $\alpha$ estabilizadores de  $\alpha$  e, em outros, são tidos como estabilizadores de  $\beta$  [17]. Apesar disso, possuem comportamento neutro segundo seus diagramas de fases em equilíbrio. Em baixas concentrações, Zr e Sn promovem leve diminuição da temperatura de transformação. Porém, em muitas ligas comerciais, Zr e Sn atuam como elementos que ampliam o campo da fase  $\alpha$ , porque Ti e Zr têm comportamentos químicos semelhantes e Sn é capaz de substituir Al na fase hexagonal  $Ti_3Al$ , além de sua combinação com Al tornar Sn um estabilizador de fase  $\alpha$  [16].

Na ortopedia, o titânio e as suas ligas são majoritariamente utilizados, devido à excelente biocompatibilidade, à alta resistência à degradação e à corrosão em fluidos fisiológicos com uma aceitável tolerância pelos tecidos do corpo [19]. Outras vantagens do titânio e as suas ligas são as propriedades mecânicas adequadas, como a alta resistência à fadiga, alta elasticidade e um módulo de Young aproximadamente 50% menor que os módulos das ligas à base de cobalto (CoCr) e dos aços inoxidáveis [20].

A liga Ti-6Al-4V é a liga mais utilizada por excelência como alternativa para a substituição do titânio em aplicações ortopédicas, embora devido a possíveis consequências nocivas da liberação de alumínio e vanádio no corpo, têm sido desenvolvidas ligas sem vanádio, como a Ti-6Al-7Nb, e ligas sem Al, como Ti-Nb, e Ti-13Nb-13Zr [1,23].

Quando o comportamento dos elementos de liga são biologicamente aceitáveis, podemos discernir seu status de biocompatibilidade; o desenvolvimento de ligas quaternárias do tipo Ti-15Mo-5Zr-3Al e Ti-Nb-Ta-Zr está associado aos elementos não citotóxicos, já que não existe liberação de íons induzidos por fenômenos de corrosão no corpo humano, melhorando o módulo de elasticidade [22]. Para a diminuição de custos, é comum encontrar ligas de Ti com alguma concentração de ferro, entre as quais podemos mencionar Ti-Fe-Mo-Al e Ti-Fe-V-Al, com diferentes aplicações médicas [23], as quais, apesar de apresentarem elementos associados a problemas neurológicos a longos períodos, têm boa resistência mecânica em aplicações ortopédicas de curta duração. Outras ligas especiais, que podem ser encontradas no mercado, são as ligas com memória de forma (“memory alloys”) (aplicadas como biomateriais, entre as quais temos Ti-22Nb e Ti-Ni, que têm boas propriedades biocompatíveis no uso para correções de coluna e técnicas dentárias [21,23].

O módulo de elasticidade é uma propriedade intrínseca ao material determinado pela força de ligação entre os átomos, a qual depende da estrutura cristalina e das distâncias interatômicas, sofrendo influência da adição de elementos de liga, tratamentos térmicos e deformação plástica [24–26]. Em ligas polifásicas, o seu valor baseia-se no módulo de suas fases constituintes e das suas frações volumétricas, portanto fazendo-se uma análise entre ambas as estruturas cristalinas do titânio, pode-se notar que a estrutura HC apresenta maior módulo de elasticidade que a estrutura CCC. Dessa maneira, a adição de elementos de liga estabilizadores do tipo  $\beta$  permite a estabilização da fase  $\beta$  e, conseqüentemente, a obtenção de ligas com baixo módulo de elasticidade. Enquanto o titânio puro exibe um módulo de elasticidade próximo a 105 GPa, a liga Ti-6Al-4V do tipo  $\alpha+\beta$  apresenta valores entre 101 e 110 GPa e as ligas de

titânio tipo  $\beta$  podem exibir valores inferiores a 55 GPa [27]. Quando comparadas aos materiais usualmente empregados como biomateriais ortopédicos, tais como o aço inoxidável 316L (190 GPa) ou ligas Cr-Co (210-253 GPa), as ligas de titânio tipo  $\beta$  apresentam um comportamento elástico mais compatível com aquele dos ossos humanos [28].

Estudos recentes sugerem que o comportamento elástico das ligas do tipo  $\alpha+\beta$  não é totalmente apropriado para as aplicações ortopédicas [29–31]. Materiais com elevado módulo de elasticidade, como o dessas ligas, resultam em dificuldade na transferência de esforços do dispositivo implantado para a vizinhança do implante, o que pode resultar na degradação óssea. Da mesma forma, estudos baseados em análises numéricas de esforços e deformações em próteses totais de quadril usando a técnica de elementos finitos indicam que o uso de biomateriais com comportamento elástico similar ao dos ossos corticais otimiza a distribuição de tensões junto ao implante. Enquanto o módulo de elasticidade de um osso cortical é de 18 GPa, o módulo da liga Ti-6Al-4V é de 110 GPa [31]. Nesse caso, o alto módulo de elasticidade do material do implante pode levar à reabsorção óssea e a um possível insucesso do procedimento de implante. Tal incompatibilidade de comportamento elástico é definida como blindagem de esforços (“stress shielding effect”) [32].

### **2.3 Ligas de titânio $\beta$**

No processo de seleção de novas ligas de titânio para aplicações cirúrgicas, as ligas  $\beta$  estão sendo apontadas como as mais indicadas no caso de implantes ortopédicos devido ao seu baixo módulo de elasticidade e à presença de elementos biocompatíveis, tais como: Mo, Nb, Zr, Ta e Sn [33–35]. Estas ligas são caracterizadas por ter concentrações tão altas de elementos betagênicos que o envelhecimento não produz nenhum efeito sobre elas, portanto apresentam somente a fase  $\beta$  em equilíbrio termodinâmico à temperatura ambiente ou ainda, com uma cinética de nucleação e crescimento da fase  $\alpha$  tão baixa, que a probabilidade de ocorrência de microestrutura formada de fase  $\alpha$  ou

fase  $\alpha + \beta$ , predominando na microestrutura formada de fase  $\beta$  metaestável após os tratamentos térmicos convencionais é nula [36].

Todas as classes de ligas  $\beta$  têm excelente forjabilidade sob uma grande faixa de temperaturas e oferecem a possibilidade única de associar baixo módulo com alta resistência à corrosão, tornando-se na classe de ligas mais versáteis em relação ao processamento, microestrutura e propriedades mecânicas [13,29,37]. Estas ligas incluem a  $\beta$ ,  $\beta$ -metaestável e a  $\alpha+\beta$  rica em fase  $\beta$  e são utilizadas na indústria aeroespacial, materiais esportivos, indústria automotiva e aplicações ortodônticas e ortopédicas [38]. A tabela 2.3.1 mostra algumas das vantagens e desvantagens das ligas de titânio do tipo  $\beta$  em relação às ligas  $\alpha+\beta$  [13].

Tabela 2.2.1 Vantagens e desvantagens das ligas de titânio do tipo  $\beta$  quando comparadas às ligas  $\alpha+\beta$ .

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alta razão resistência/densidade</li> <li>• Baixo módulo de elasticidade</li> <li>• Alta resistência, alta tenacidade               <ul style="list-style-type: none"> <li>• Boa temperabilidade</li> </ul> </li> <li>• Baixa temperatura de forjamento</li> <li>• Baixo custo de processamento mecânico (algumas ligas)</li> <li>• Conformável a frio (algumas ligas)</li> <li>• Tratável termicamente com facilidade</li> <li>• Excelente resistência à corrosão (algumas ligas)</li> <li>• Excelente resistência à combustão (algumas ligas)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alta densidade</li> <li>• Absorção de impurezas intersticiais               <ul style="list-style-type: none"> <li>• Propriedades ruins em altas temperaturas</li> </ul> </li> <li>• Alto custo de produção</li> <li>• Problemas de segregação               <ul style="list-style-type: none"> <li>• Alto retorno elástico</li> </ul> </li> <li>• Instabilidades microestruturais</li> <li>• Baixa resistência à corrosão (algumas ligas)</li> </ul>

O principal motivo do sucesso nas aplicações citadas anteriormente deste tipo de liga é o desenvolvimento apropriado das condições de processamento. Otimizações sistemáticas entre o processamento termomecânico, a microestrutura e as propriedades resultantes aumentam significativamente a janela de processamento dessas ligas.

Como ocorre com os aços, a alotropia do titânio permite que, sob tratamento térmico, a composição química e a usinagem de algumas ligas desse elemento exibam grande variedade de microestruturas, constituídas por fases estáveis ou metaestáveis [39]. Em ligas de titânio do tipo  $\beta$  são observadas quatro diferentes fases metaestáveis:  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ ,  $\omega$  e  $\beta'$ , as quais são obtidas sob resfriamento rápido a partir do campo  $\beta$  ao transporem uma temperatura bem definida conhecida como  $M_s$  (temperatura de transformação martensítica); o tipo de estrutura cristalina da martensita é determinado pelo conteúdo de elementos de liga. Pequenas quantidades de elementos estabilizadores  $\beta$  promovem a formação de  $\alpha'$  com estrutura hexagonal, enquanto que teores mais elevados geram uma martensita com estrutura ortorrômbica denominada  $\alpha''$  [40,41].

Nas transformações martensíticas, as temperaturas de início ( $M_s$ ) e final ( $M_f$ ) de formação estão intimamente ligadas à composição da liga. O aumento no teor de soluto implica na redução de  $M_s$  e  $M_f$ , por isso quando  $M_f$  é atingida a um valor abaixo da temperatura ambiente, a fase  $\beta$  sofre uma transformação parcial, embora no caso que  $M_s$  também se encontra abaixo da temperatura ambiente, então a fase  $\beta$  obtida seria inteiramente retida [40], portanto quando a liga fica com um conteúdo suficiente de estabilizador  $\beta$ , este suprime a transformação martensítica durante o resfriamento, dependendo do tipo de elemento de liga. Em ligas com concentrações muito altas de soluto, a distorção da rede é pequena e as partículas metaestáveis são chamadas de  $\beta'$ , possuindo o mesmo arranjo cristalino.

Para concentrações menores, a distorção da rede é muito maior e as partículas assumem uma estrutura hexagonal denominada  $\omega$  [42]. A figura 2.3.1 mostra o efeito da concentração do soluto na variação do parâmetro de rede onde pode-se observar, por exemplo, que um aumento contínuo na concentração do elemento de liga até um limite próximo a 40% at. leva a uma progressiva diminuição no parâmetro de rede da fase  $\beta$ , com exceção dos sistemas Ti-Nb e Ti-Ta. O que demonstra que a fase  $\beta$  nessas ligas contribui para a redução do módulo de elasticidade, uma vez que o volume de suas células



unitárias aumenta por apresentar maior distância interatômica devido à redução da força de ligação entre os átomos.

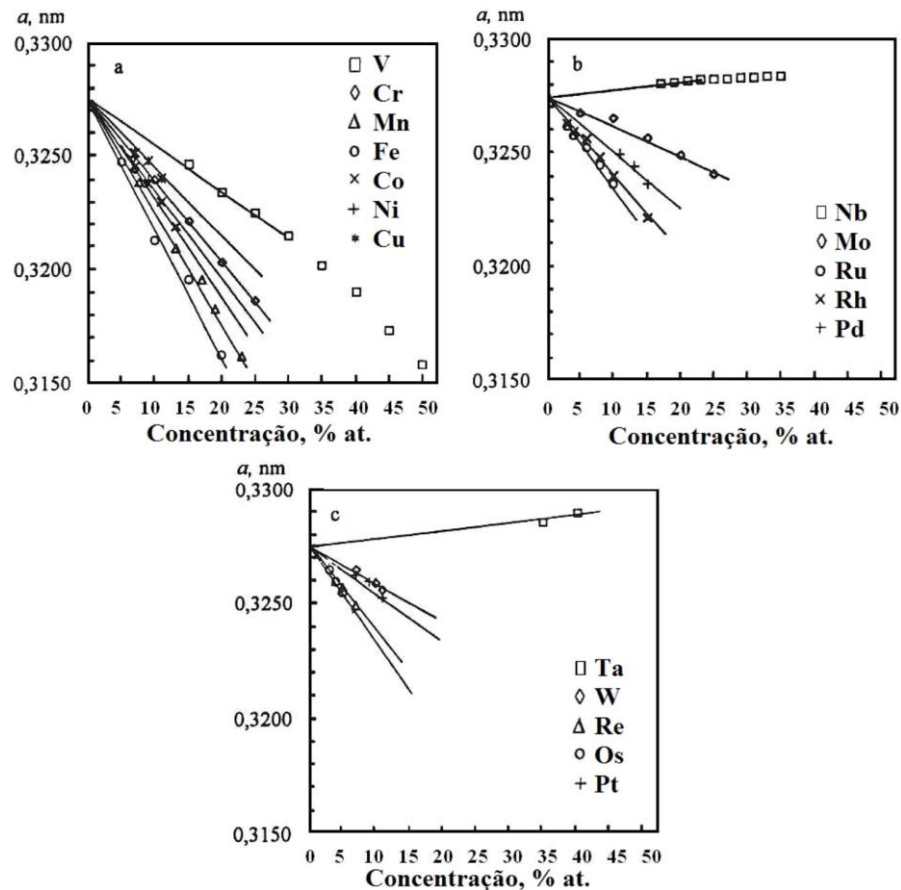


Figura 2.3.1 Dependências do parâmetro de rede  $\beta$  com a concentração de elementos de liga para os metais de transição dos períodos 4(a), 5(b) e 6(c) (adaptado de [40]).

## 2.4 Ligas Ti-Nb

O nióbio é um metal de transição dúctil e pouco abundante que é empregado principalmente como elemento de liga em aços e titânio, conferindo-lhes uma alta resistência mecânica, para o seu uso em aplicações como tubulações de gás, diversos materiais supercondutores, soldagem, indústrias nucleares, eletrônica, óptica, aeronáutica e joalheria. Estudos recentes demonstram o potencial do Nb como material para a fabricação de dispositivos biomédicos [40,42–44]. Em adição à sua boa ductilidade e baixa toxicidade, o

nióbio forma uma camada passiva estável de óxido que impede a corrosão em meios muito agressivos, mantendo um baixo módulo de elasticidade [44,45].

Na busca de materiais para aplicações biomédicas, o Nb é um elemento de liga estabilizador do tipo  $\beta$  muito eficiente que vem sendo utilizado para aplicações como substituto ao vanádio na liga Ti-6Al-4V. O nióbio também tem sido empregado em revestimentos na forma de NbN e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, sobre substratos de aço inoxidável. Estes revestimentos podem melhorar a dureza superficial, a resistência à corrosão, a resposta biológica e a biocompatibilidade dos implantes dentários de aço inoxidável. Há pesquisas sobre a biocompatibilidade e osteogênese de implantes metálicos refratários em tecidos leves e pesados. Os resultados mostraram que a dissolução do Nb não foi detectada em ambos os tecidos e que o tecido em torno do implante estava recuperado após um período de quatro semanas [45,47]. Outros estudos usando Nb puro cristalino (Nb-cp) corroboram as boas propriedades do Nb, mostrando que a atividade de proliferação celular, mitocondrial e volume da célula foram semelhantes ou superiores às das amostras de Ti e de aço inoxidável, respectivamente [48] [49].

No desenvolvimento das ligas de titânio do tipo  $\beta$ , o sistema titânio-nióbio mostrou ser uma boa alternativa de ligas com alta resistência mecânica, baixo módulo de elasticidade, boa biocompatibilidade e ótima resistência à corrosão. A figura 2.4.1 apresenta o diagrama de equilíbrio de fases do sistema Ti-Nb. Nesse diagrama, as fases sólidas no equilíbrio do sistema Ti-Nb são:

- CCC (Ti- $\beta$ , Nb) em solução sólida, com solubilidade total em torno de 882°C.
- HC (Ti- $\alpha$ ) em solução sólida a baixas temperaturas, com solubilidade restrita de Nb.

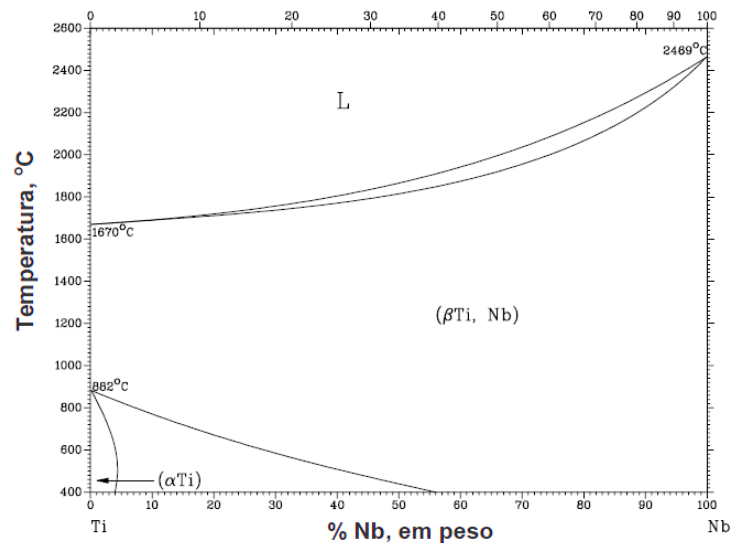


Figura 2.4.1 Diagrama de fases no equilíbrio do sistema binário Ti-Nb (Adaptado de [50]).

Pode-se observar no diagrama de fases que não ocorrem reações invariantes, transformações congruentes ou pontos críticos. O resfriamento rápido das ligas de Ti contendo até 15% Nb em peso origina uma estrutura essencialmente martensítica do tipo  $\alpha'$  (hexagonal) acicular. Ao se elevar o teor de Nb junto à faixa de valores entre 17,5% a 25% Nb (em peso), o resfriamento rápido leva à formação de martensita do tipo  $\alpha''$  ortorrômbica.

Em ligas de titânio com teores de Nb entre 16 e 26% at. a fase de martensita ortorrômbica sofre ordenamento durante o resfriamento a uma temperatura abaixo da linha de transformação martensítica  $M_s$  [51]. Tanto a temperatura de ordem-desordem quanto a  $M_s$  são afetadas por elementos intersticiais (O, N e C), que contribuem para a elevação dessas temperaturas. Essa martensita obtida, ao contrário daquela observada por pesquisadores anteriormente [52], possui uma simetria diferente em que a estrutura ortorrômbica é de base centrada. Quando o teor de Nb atinge valores próximos a 27,5%, ocorre a estabilização da microestrutura, que fica inteiramente constituída pela fase  $\beta$ . A fase  $\omega$  é formada para concentrações menores (26 a 34% de Nb) e o seu módulo de elasticidade é o mais alto dentre todas as fases de ligas de titânio [53,54]. Como pode ser observado na figura 2.4.2, o crescimento do módulo nessa faixa é decorrente da precipitação da fase  $\omega$ ,

sendo que as concentrações de 35 a 50%(em peso) são as mais favoráveis para se atingir valores mais baixos do modulo.

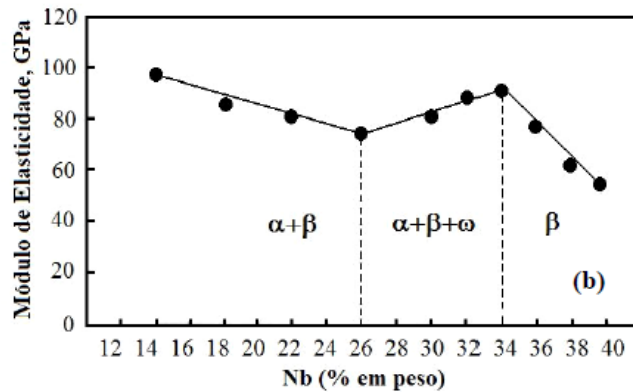


Figura 2.4.2 Variação do módulo de elasticidade com o aumento da concentração de Nb [53].

Esse comportamento pode ser observado nas propriedades mecânicas das ligas do sistema Ti-Nb. Estudos sobre as ligas com teores de Nb variando de 14% a 40% de Nb mostram que o módulo de elasticidade decresce para as ligas de 14% a 26% de Nb, aumentando até um máximo para a liga com 34% de Nb, voltando a diminuir com o aumento de Nb acima desse valor. A queda no valor do módulo de elasticidade para as ligas com 14% a 26% de Nb está associada a um gradual decréscimo na proporção da fase  $\alpha$  na microestrutura, enquanto a precipitação da fase  $\omega$  favorece o aumento do módulo elástico para as ligas com teores intermediários de Nb (de 30% a 34%). Ao se aumentar o teor de Nb de 14 a 26%, nota-se que a resistência mecânica aumenta muito pouco. Porém, de 26 a 34%, a resistência aumenta significativamente e, acima desse valor, nota-se um decréscimo drástico da resistência. Nesse mesmo trabalho, os autores encontraram um módulo de elasticidade de 57 GPa, razoável ductilidade (~ 13% de alongação) e resistência mecânica de 600 MPa para a liga com 40% de Nb [53].

Quanto ao seu comportamento como biomaterial, estudos sobre a resposta biológica das células em contato com nióbio em ligas de  $TiNb_x$  tem demonstrado que o Nb apresenta excelente biocompatibilidade tanto a curto quanto a longo prazo, fornecendo também boa resistência mecânica para as ligas de Ti [51–53].

## **2.5 Pulverização catódica**

Os sistemas conhecidos como filmes finos ou recobrimentos duros, como já foi mencionado anteriormente, consistem em uma camada de material na faixa de uns poucos nanômetros até 25  $\mu m$  de espessura, aproximadamente, depositada sobre um material denominado substrato. São usados em diferentes aplicações, tanto de baixa confiabilidade onde a sua reparação é simples e de baixo custo (televisores, telefones, automóveis e peças de maquinaria de modo geral); como de alta confiabilidade nas quais as características do recobrimento devem ficar constantes no tempo todo (indústria biomédica, aeroespacial, nuclear, aplicações militares e supercomputadores), dependendo da exigência requerida nas suas propriedades [55]. Em relação à arquitetura dos recobrimentos, estas podem ser do tipo gradiente, multicamada e mistas [56–58]. Os recobrimentos do tipo gradiente são caracterizados pela variação da composição química entre a interface substrato/recobrimento e a superfície (figura 2.5.1a); as multicamadas são formadas pelo empilhamento de camadas alternadas de dois ou mais filmes finos de distintos materiais, aumentando a tenacidade e diminuindo a propagação de trincas superficiais (figura 2.5.1b); por último temos os recobrimentos do tipo misto (figura 2.5.1c), que são formados pela solução sólida entre 2 tipos de materiais e são usados na maioria dos casos para melhorar as propriedades mecânicas [59].

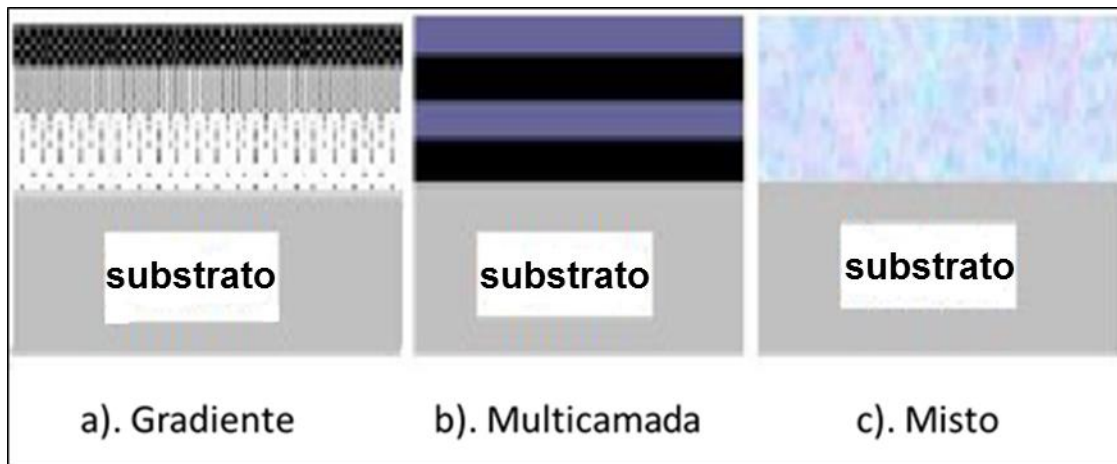


Figura 2.5.1 Arquitetura de recobrimentos duros.

No caso do desenvolvimento de aplicações biomédicas, apesar de todos os esforços e do grande número de ligas desenvolvidas, as propriedades ideais para essa aplicação específica ainda não foram alcançadas em um único material. Sabendo-se que o que se busca num implante é que possua excelente biocompatibilidade e resistência à corrosão no fluido corporal, alta resistência mecânica e resistência à fadiga, baixo módulo de elasticidade, baixa densidade e boa resistência ao desgaste, a tecnologia de filmes finos por deposição física a vapor (“Physical Vapor Deposition” – PVD) é uma opção interessante para o tratamento superficial de implantes médicos. Esta técnica consiste em uma deposição atômica na qual é vaporizado o material a partir de um alvo, em forma de átomos ou moléculas, através de meios físicos (troca de momento) e posteriormente o material em fase gasosa é condensado sobre um substrato. Hoje em dia existem diferentes tipos de processos do tipo PVD; entre os mais utilizados temos: a evaporação, pulverização catódica e metalização iônica. A evaporação é uma técnica que consiste no aquecimento de um material sólido até sua temperatura de evaporação e posterior condensação sobre um substrato frio, formando um filme fino.

A pulverização catódica (“sputtering”) é uma técnica baseada na remoção mecânica de átomos ou moléculas de um material mediante um bombardeio intenso de íons energéticos e não reativos produzidos em uma descarga elétrica na forma de plasma. Entende-se por plasma, em termos simples, uma classe particular de gás ionizado, onde suas espécies carregadas eletricamente tem um “comportamento coletivo”, portanto as concentrações de cargas positivas e negativas são igual a 0, tornando o “gás” eletricamente neutro. Esta técnica emprega alto vácuo (<5 mTorr), em que as partículas ejetadas chocam-se muito pouco na trajetória entre o alvo e o substrato. Porém, o processo de pulverização catódica pode também ser feito a altas pressões (5–30 mTorr), mas neste caso as partículas sofrem colisões entre elas antes de alcançar o substrato, o que modifica as características finais do filme [55].

O sistema de pulverização catódica consiste em um alvo e o substrato separados por uma determinada distância em uma câmara de vácuo. Inicialmente bombeia-se esta câmara a pressões na faixa de  $10^{-4}$  a  $10^{-7}$  Torr. O alvo é conectado ao eletrodo negativo e o substrato é geralmente colocado na frente do alvo. Posteriormente é introduzido um gás inerte (tipicamente argônio) até atingir-se uma pressão de trabalho de 20-150 mTorr, então o gás é ionizado mediante o forte campo elétrico produzido na câmara. O alto voltagem entre o anodo e o catodo, que pode ser de corrente contínua (“direct current” - DC) ou de rádio frequência (RF), produz uma aceleração dos íons em direção ao alvo. A colisão dos íons no alvo produz o desprendimento de átomos da sua superfície, conforme mostrado na figura 2.5.2 [60].

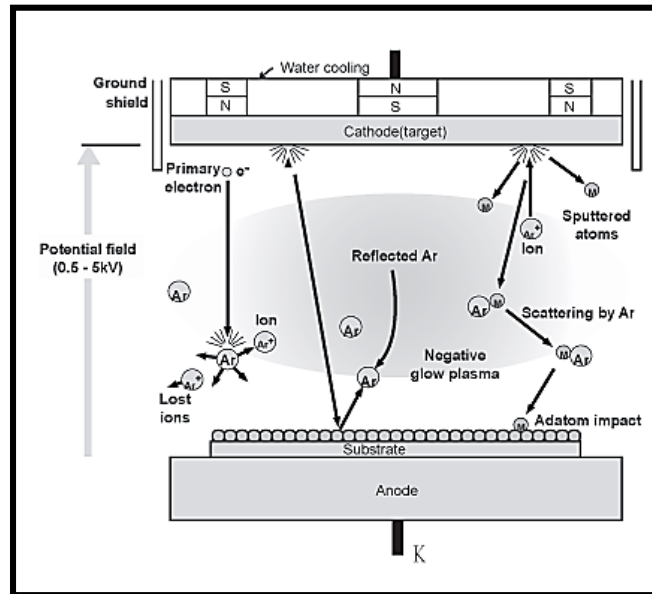
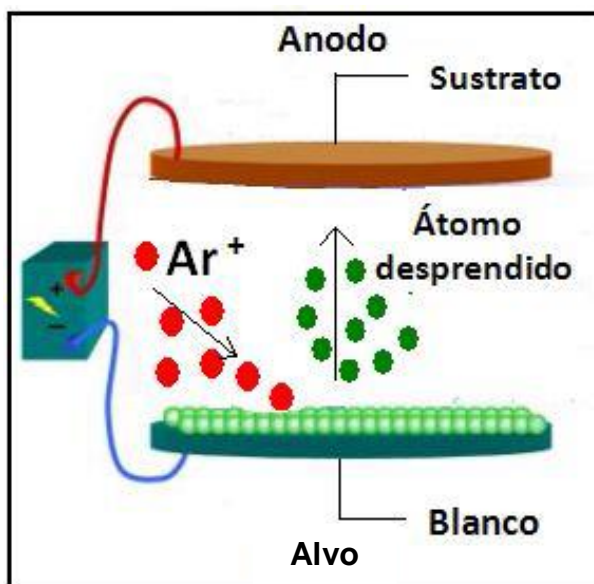


Figura 2.5.2 Esquema de um sistema de pulverização magneto-catódica.(reproduzida de [61]).

Para compreender melhor o processo de pulverização catódica podemos partir de uma configuração mais simples, que corresponde a um diodo formado por dois eletrodos imersos num gás de baixa pressão, aos quais é aplicado um alto potencial DC, provocando uma descarga elétrica (figura 2.5.3) [62]. Nesta configuração, a intensidade do campo elétrico ao redor do catodo é elevada, desta forma a queda do potencial se produz praticamente numa região próxima à superfície do catodo; o resto do espaço compreendido entre o catodo e o anodo é ocupado pelo plasma, sendo o gradiente de potencial nesta região praticamente nulo. Quando os íons chocam-se contra o catodo, além da erosão do material são produzidos outros efeitos, tais como a emissão de íons secundários, emissão de radiação e de elétrons; também parte dos elétrons gerados se recombinam com os íons e provocam a emissão de luz na superfície do catodo. A emissão de elétrons secundários contribui com o aumento do grau de ionização do plasma e, portanto, gera um bombardeio mais intenso.





**Figura 2.5.3 Processo de pulverização catódica na configuração de diodo.**

O processo de pulverização catódica tem lugar num reator de vácuo, que evita a contaminação. A pressão ótima do processo depende do sistema com o qual se trabalha, já que existe uma relação entre a trajetória livre das espécies contidas no plasma e a pressão necessária para gerar uma descarga [5]. Quanto menor for essa pressão, maior é o caminho livre médio, portanto maior será a energia com a qual os átomos atingem o alvo e o substrato. Porém, se a pressão for muito baixa não se teriam átomos ionizados em número suficiente e a descarga se extinguiria rapidamente.

## **2.6 Pulverização Catódica Assistida por Campo Magnético (“Magnetron Sputtering”)**

O processo de pulverização catódica assistida por campo magnético (“magnetron sputtering”) é uma variação ou melhora do processo de pulverização catódica, onde a eficiência do trabalho é aumentada pela presença de campos magnéticos predispostos nas vizinhanças do alvo. A eficiência ou rendimento de um processo de pulverização catódica é dada pela seguinte equação [56].

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

Onde  $c$  é uma constante,  $M_i$  é a massa do átomo incidente,  $M_t$  é a massa do átomo do material do alvo,  $E_i$  é a energia cinética do íon incidente e  $U$  é o calor de sublimação do material do alvo. A eficiência dos processos de pulverização catódica pode ser elevada aumentando-se a porcentagem de átomos ionizados por meio do emprego de campos magnéticos no sistema de diodo do reator. Este campo magnético se encontra orientado paralelamente à superfície do catodo, gerando forças eletromagnéticas que influem na movimentação dos elétrons primários, obrigando-os a se movimentar nas vizinhanças do alvo [63]. Este campo magnético se encontra na faixa de poucos centésimos de Gauss, só afetando os elétrons do plasma, e não os íons. A movimentação espiralada desses elétrons aumenta a probabilidade de que sofram colisões com as moléculas do gás residual, aumentando assim a eficiência dos mecanismos de ionização e, portanto, o rendimento do processo de pulverização. Isso implica na possibilidade de se trabalhar a pressões ao redor de 1 mTorr e com altas densidades de corrente a baixas voltagens [60].

No entanto, existe uma desvantagem em se usar a pulverização catódica assistida por campos magnéticos. Estando perto das linhas de campo magnético ( $B$ ) paralelas à superfície do catodo e sendo o produto ( $E \times B$ ) entre o campo magnético ( $B$ ) e o campo elétrico ( $E$ ) máximo, é produzida uma densificação do plasma nas regiões onde isso ocorre, gerando uma intensificação na erosão do alvo, ou seja, só é pulverizado material em regiões específicas do alvo; este fenômeno é conhecido como trilha de pulverização catódica (“sputtering track”) [64]. A figura 2.6.1 mostra este fenômeno esquematizado para um sistema de pulverização catódica do tipo planar.

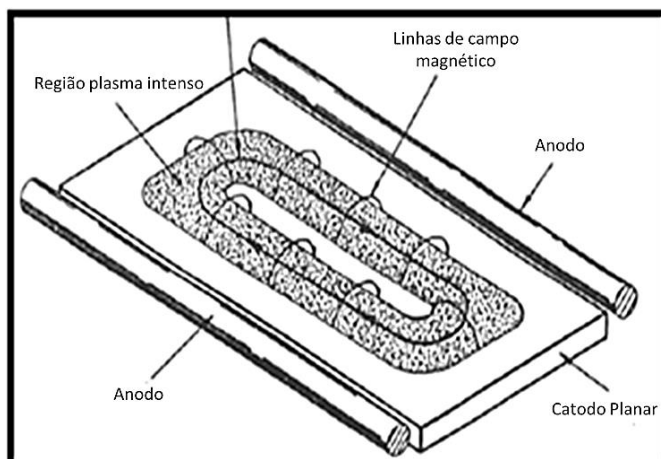


Figura 2.6.1 Densificação do plasma e geração da trilha de pulverização catódica (“sputtering track”) (reproduzida de [60]).

O processo de pulverização catódica é um método que se encontra dentro da técnica de deposição física a vapor assistida por plasma (“plasma assisted physical vapor deposition - PAPVD), cujo mecanismo principal de emissão de espécies é a transferência de quantidades de momento, que consiste em uma colisão balística de íons ativados que pulverizam um material do alvo. Entendendo este mecanismo, podemos explicar em mais detalhe como ocorrem estes processos e como estes influem na formação de um filme em termos energéticos. Quando um íon golpeia uma superfície, os processos seguintes ao impacto dependem da sua energia, seu ângulo de incidência e a ligação energética com a superfície. Num processo de pulverização catódica, os íons são acelerados pela aplicação do potencial elétrico, e se a energia cinética com a qual se chocam com a superfície for menor que 5 eV, é provável que ocorra reflexão ou absorção. Quando a energia cinética for maior do que a dos átomos da superfície, estes assumem novas posições. Os íons incidentes com energia cinética acima do limite de pulverização (entre 10 e 30 eV) podem conseguir pulverizar átomos do alvo, este comportamento energético é essencial e afeta a densidade, microestrutura e aderência, por isto a pulverização catódica assistida por campo magnético permite obter recobrimentos com estruturas cristalográficas de excelente qualidade.

O plasma (gás ionizado) proporciona uma fonte de gás "ativado" o qual é usado para melhorar diversos processos físicos e que influem no crescimento e nas propriedades dos filmes finos, oferecendo a possibilidade de deposição sobre o substrato a temperaturas relativamente baixas. As principais funções dos plasmas estão relacionadas com a ativação e o fortalecimento das reações que são necessárias para a deposição dos recobrimentos e a modificação da cinética de crescimento, portanto a modificação da estrutura e a morfologia dos recobrimentos [55],[65].

## 2.7 Nucleação e crescimento de filmes finos

A formação de um recobrimento em forma de filme fino é um processo termodinamicamente complexo. Inclui fenômenos de nucleação (chegada e formação de átomos em pequenas estruturas ordenadas ou não ordenadas) e seu posterior crescimento, do qual dependerá a cristalinidade do filme depositado [5]. A figura 2.7.1 indica resumidamente as etapas do processo.

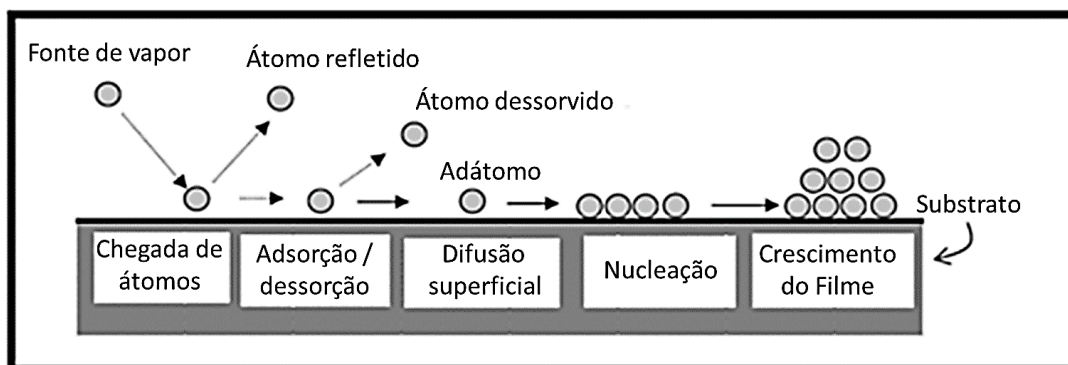


Figura 2.7.1 Etapas da formação de um filme fino. (reproduzida de [5]).

As etapas descritas na figura anterior podem ser divididas em: chegada dos átomos, adsorção/dessorção na superfície, difusão superficial, nucleação e crescimento do filme. Quando os átomos ou moléculas do plasma chegam na superfície do substrato, podem ocorrer uma série de eventos, dependendo de qual for a energia e o tipo de interação adsorvente/adsorvato. Nos processos de pulverização catódica as moléculas que chegam na superfície do substrato cedem parte da sua energia cinética, causando um aumento do estado de vibração dos átomos da superfície do substrato, o que se manifesta em forma de

calor. Uma vez na superfície, os átomos ou moléculas do gás oscilam com uma frequência de vibração própria até acomodarem-se na superfície atingindo o equilíbrio térmico, embora eventualmente também podem abandonar a superfície num processo conhecido como dessorção, onde a direção de saída do átomo ou molécula é independentemente da direção inicial de chegada [5].

O entendimento e o controle das variáveis intrínsecas do crescimento dos filmes e o seu efeito nas características finais do recobrimento são de vital importância na fabricação de dispositivos de alto rendimento, como o são os implantes médicos, já que disso depende o sucesso ou falha dos dispositivos. O crescimento de filmes finos ocorre através de processos de nucleação ou segregação, os quais se iniciam quando os átomos do alvo são evaporados ou pulverizados e são fisicamente adsorvidos na superfície do substrato (geralmente chamados adátomos) [66]. A falta de equilíbrio termodinâmico com o substrato faz que esses adátomos interajam com outras espécies e a sua mobilidade depende da energia de ligação deles com o substrato, bem como a sua temperatura. Maior temperatura e menor energia de ligação promovem maior mobilidade e a possibilidade de formar conglomerados (“clusters”). Os conglomerados termodinamicamente estáveis ultrapassam a barreira de nucleação e assim se inicia o processo de crescimento [65]. A difusão de adátomos causa o crescimento de núcleos até que as ilhas sejam suficientemente grandes para que ocorra a coalescência e o filme cresça de maneira vertical. A coalescência ocorre quando as ilhas entram em contato e crescem até formar um filme contínuo [67]. Dessa maneira, os átomos podem gerar uma grande variedade de arranjos espaciais, desde átomos aleatoriamente adsorvidos, até arranjos perfeitos de camadas sobre camadas de átomos. É possível classificar as formas de crescimento de filmes em três tipos: 1) Tipo Frank-Van der Merwe, que é obtido quando a atração entre o substrato e os átomos adsorvidos é maior que a atração de ligação entre os átomos. Os recobrimentos que apresentam este tipo de crescimento são depositados camada a camada [68]. 2) Crescimento do tipo Volmer-Weber, também conhecido como crescimento do tipo ilhas; ocorre quando a força de interação entre os átomos é maior que a força de interação com o substrato. 3)

Crescimento do tipo Stranski-Krastanov, o qual consta de duas etapas, na primeira os átomos estão situados em monocamadas contínuas sobre o substrato, na segunda e depois de várias monocamadas, há um crescimento do tipo ilhas. Este tipo de crescimento também é conhecido como crescimento camada-ilha [68].

A coalescência das ilhas gera, entre outros defeitos, contornos de grão, os quais, por sua vez, coalescem orientados aleatoriamente e produzem filmes policristalinos [69]. As microestruturas de recobrimentos feitos por técnicas em fase vapor (PVD) são frequentemente colunares, onde o eixo colunar é determinado pelo ângulo de incidência das espécies em relação à superfície onde são depositadas [64]. A densidade dos blocos de colunas depende dos processos energéticos de condensação ou formação, os quais dependem do método o qual os filmes são feitos. A microestrutura tem um papel importante nas propriedades dos filmes e vários modelos têm sido propostos para discutir sua evolução em diversas condições de deposição, materiais, temperatura do substrato, pressão, ângulo de incidência e, talvez o mais importante, a energia de condensação. Todos estes fatores são importantes para a microestrutura do filme fino [70]. Os metais e óxidos depositados foram classificados originalmente pelo modelo de estruturas de zonas de Mocham e Demchishin [71] e depois adaptados por Thornton para deposição de pulverização catódica (figura 2.7.2). Posteriormente Messier modificou o modelo para incluir os efeitos de aglomeração e defeitos no substrato [72], e recentemente este modelo foi melhorado por Nelly e Arnell [71].

O modelo mais simples que permite explicar a influência da pressão e da temperatura na deposição por PVD foi estabelecido por Thornton, que mostrou a influência da pressão do gás e a relação entre a temperatura de fusão ( $T_{fus}$ ) e a temperatura do substrato ( $T$ ) na morfologia do filme obtido [73].

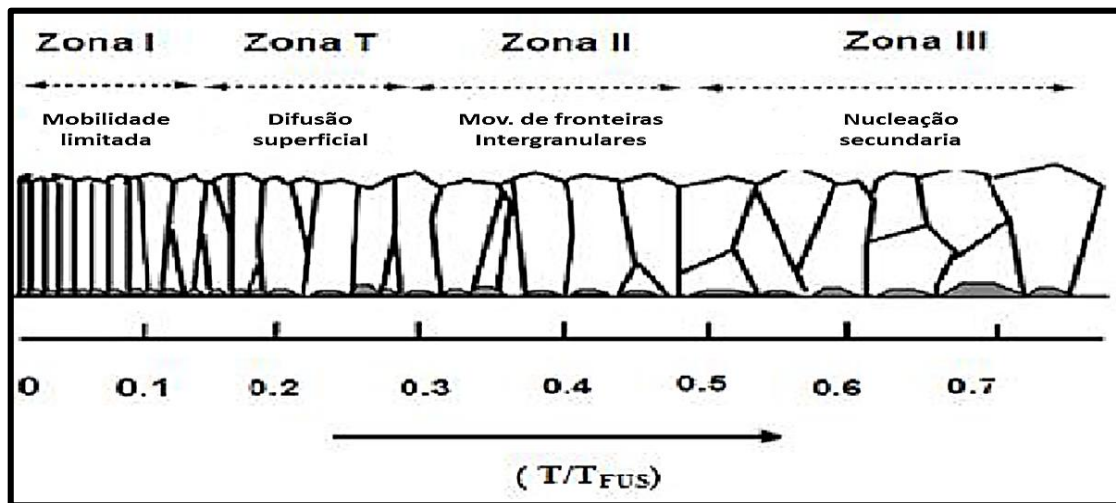


Figura 2.7.2 Zonas de crescimento de filmes finos em função da temperatura.

No princípio, estudando a influência da variável  $(T/T_{fus})$  no processo de deposição, podem-se distinguir diferentes zonas de temperaturas no crescimento de filmes contínuos e uma zona de transição, que foi introduzida por Thornton para explicar o crescimento através da técnica de pulverização catódica (figura 2.7.3) [73].

*Zona I* (relação  $T/T_{fus} < 0.1$ ) caracterizada por temperaturas de deposição baixas, onde os adátomos têm baixa energia; quando atingem o substrato não apresentam mobilidade superficial, portanto são inibidos o crescimento de grão e a coalescência de ilhas. É produzido um efeito sombra, já que os pontos mais elevados da superfície impedem a chegada dos adátomos a regiões situadas atrás deles, como consequência, as estruturas apresentam morfologias largas e interconectadas, produzindo grande quantidade de poros [5].

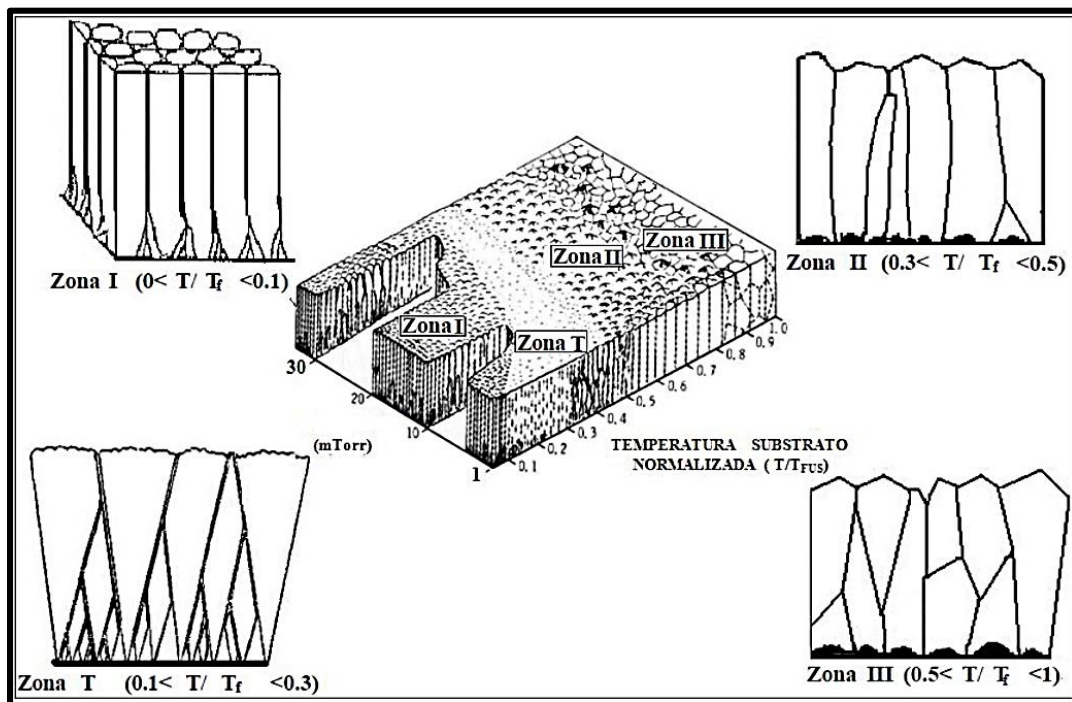


Figura 2.7.3 Modelo Thornton, Mouchan e Demchishin (TMD) em função da temperatura para diferentes pressões de deposição por pulverização catódica.

*Zona T* (relação  $0.1 < T/T_{fus} < 0.3$ ). Se a superfície do substrato for especular e os átomos chegam perpendicularmente à superfície do substrato, alguma difusão na superfície ocorre e o recobrimento cresce inicialmente com uma estrutura de grãos pequenos; esta camada contínua melhora a mobilidade dos adátomos entre os grãos vizinhos, provocando uma morfologia de V entre eles, a qual se alarga com o aumento na espessura do recobrimento. Finalmente é obtida uma estrutura colunar densa que garante boas propriedades mecânicas [5].

*Zona II* (relação  $0.3 < T/T_{fus} < 0.5$ ). Neste caso, o crescimento é determinado pela migração dos adátomos para as regiões intergranulares, progredindo a partir dos grãos inicialmente gerados. A estrutura é colunar, densa e é formada por grãos microcristalinos, cujo tamanho aumenta com a relação  $T/T_{fus}$  até atingir a espessura da camada [5].

*Zona III* (relação  $0.5 < T/T_{fus} < 1$ ). Processo dominado por fenômenos de difusão interna e recristalização, ocasionados pela segregação de impurezas em



direção a superfície dos grãos. As impurezas evitam o crescimento dos cristais e levam a nucleações secundárias. A morfologia dos grãos evolui desde a colunar até grãos do tipo equiaxial, semelhante ao que ocorre num material em bloco (“bulk”).

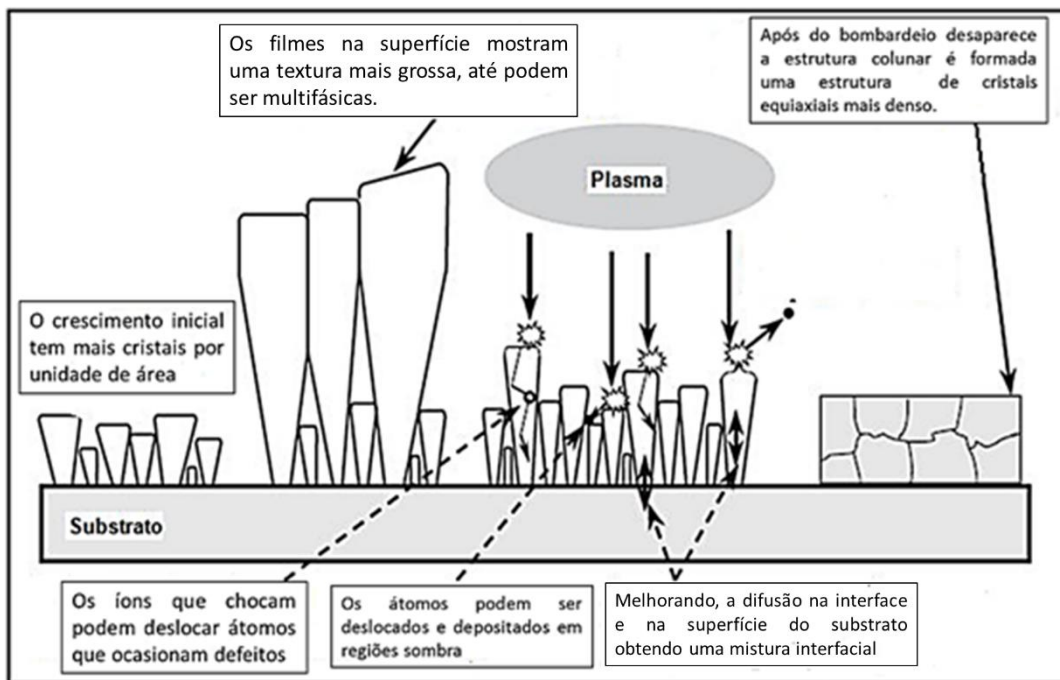


Figura 2.7.4 Esquema de diferentes aspectos do crescimento de filmes.

Nos modelos de microestrutura considerados, a temperatura tem a maior influência no crescimento, porém, para processos assistidos por plasma onde é possível reduzir consideravelmente as temperaturas, já que os fenômenos de difusão são favorecidos por meio do fornecimento de espécies ativadas que requerem menor energia para a formação de arranjos atômicos. A energia com a qual estas espécies chegam ao substrato tem um efeito importante na formação do recobrimento. A diferença entre o modelo de crescimento de Thornton em relação a trabalhos anteriores é a incorporação da pressão da pulverização catódica. Este parâmetro leva em conta a interação dos átomos como o gás da descarga; esta interação reduz a energia de chegada dos átomos à superfície e, portanto, a morfologia é diferente dependendo do valor da pressão no reator (figuras 2.7.4 e 2.7.5) [74].

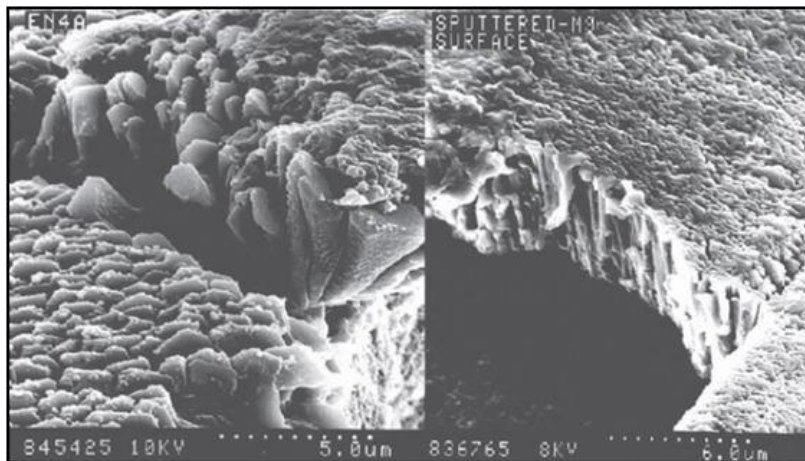


Figura 2.7.5 Micrografia de textura e crescimento colunar.

Em resumo, podemos afirmar que as propriedades dos recobrimentos obtidos por processos PVD são dependentes de parâmetros como a temperatura e a pressão; mas também há outros parâmetros de deposição cujo controle é chave para se obter filmes de alta qualidade, dependendo da aplicação desejada. Entre os parâmetros mais relevantes, temos:

Potência aplicada ao alvo: esta variável controla a taxa de pulverização do material. Dependendo se é corrente contínua (DC), a qual é utilizada para alvos condutores, ou radiofrequência (RF), para alvos de materiais isolantes.

Tensão de polarização: aplicar uma tensão de polarização ao substrato, melhora a qualidade do filme depositado, devido em parte ao bombardeio de íons da baixa energia que podem ejetar átomos ou moléculas ligados à superfície.

Fluxo de gases: controla a quantidade de gás dentro do reator, independentemente de serem gases reativos ou não. No caso de serem gases reativos, o processo é denominado de pulverização catódica reativa e o controle dos gases permite ter o controle da estequiometria do composto que se deposita.

Pressão do sistema: as variações na pressão durante a deposição afetam diretamente a estrutura do filme. Sob baixas pressões ocorre uma maior taxa de deposição e, como resultado, recobrimentos mais densos, com melhor aderência e melhores propriedades mecânicas em comparação a pressões maiores.

Tensão de polarização negativa (bias voltage): é uma modalidade da deposição por pulverização catódica em que é aplicada uma tensão altamente negativa em relação ao anodo, sendo isolado eletricamente de este recebendo um bombardeio estacionário. A variação da tensão de polarização afeta diretamente as propriedades do recobrimento. Embora este parâmetro promova o desenvolvimento de recobrimentos altamente densos e de alta qualidade estrutural, aumentando as propriedades mecânicas dos mesmos por efeito do aumento no bombardeio iônico sobre a superfície. Ocorre também a formação de esforços intrínsecos compressivos pelo bombardeio dos íons de argônio na superfície, causando deformação da rede [73,75].

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

Para se alcançar uma validação positiva de um material destinado às aplicações biomédicas, deve-se submetê-lo às análises de biocompatibilidade, a fim de compreender todas as reações entre o implante e o tecido humano. As análises de biomateriais se dividem em 2 tipos:

- Caracterização físico-química (estrutura, composição, topografia, morfologia, resistência mecânica);
- Caracterização biológica (testes *in-vitro*, *in-vivo*, histologia).

O corpo humano pode ser considerado um ambiente físico e quimicamente pouco hospitaleiro para metais, tendo uma temperatura média de 37°C, meio salino, altamente oxigenado e pH em torno de 7,4. Além disso, a superfície de metal exposta pode sofrer dissolução eletroquímica como resultado do contato com fluidos biológicos (plasma, linfa, sangue e saliva). Estes fluidos contêm íons inorgânicos ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{H}_n\text{PO}_4^{3-n}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ) e compostos orgânicos ácidos ou básicos (aminoácidos, proteínas e ácidos orgânicos). O pH deste fluido é ligeiramente alcalino, variando entre 7,15 a 7,4, mas podendo haver uma diminuição para 5,2 em um processo inflamatório [76]. Dependendo da parte do corpo, o teor de oxigênio que desempenha um papel no processo de corrosão metálica pode variar devido ao ambiente em que o mesmo se encontra. Levando-se em consideração a composição ambiente do ar como padrão, o teor de oxigênio no líquido intercelular é de 1,25 a 25% deste valor, enquanto nas artérias sanguíneas, chega a 67%.

Devido a essas condições físico-químicas, e ao fato de que os implantes permanecem em contato prolongado com o tecido, a resposta do tecido ao implante nem sempre é favorável. Como qualquer superfície de um implante metálico pode sofrer corrosão, que provoca o desgaste do implante e a liberação de íons metálicos prejudiciais no organismo, podendo produzir inflamações. Além disso, uma corrosão severa poderá causar a fratura do dispositivo, sendo, então, necessária uma cirurgia de revisão para a troca deste.

Todos estes fenômenos aos quais um material de implantação é submetido (a corrosão em um ambiente biológico e os processos de interação célula-implante em metais), levaram ao desenvolvimento de pesquisas com o intuito de fornecer peças que consigam atingir os requisitos de aplicação com sucesso, alta qualidade e baixo custo. Assim, recentemente os metais utilizados

em implantes ortopédicos começaram a ser processados com tratamentos superficiais visando a melhora das suas propriedades físico-químicas.

As modificações superficiais se dividem em duas categorias. A primeira é a alteração química ou física dos átomos ou moléculas na superfície existente, entre as quais temos: usinagem, acondicionamento ácido, eletropolimento, oxidação anódica, jateamento de areia, abrasão mecânica, laser e modificação química. A segunda é o recobrimento da superfície já existente, com um material de diferente natureza, usando os seguintes métodos: plasma pulsado (“spark plasma”), PVD, CVD e sol-gel, entre outros. Estes métodos alteraram a superfície não só química e mecanicamente, mas também topograficamente, ocasionando que a resistência à corrosão e a biocompatibilidade do sistema no interior dos tecidos sejam também modificados. Neste contexto, fatores como a espessura, a composição e a rugosidade dos dispositivos recobertos têm que ser considerados na fabricação, uma vez que recobrimentos muito robustos podem sofrer falha por delaminação. Essas modificações superficiais influenciam os fenômenos da adesão que ocorrem entre a interface do material protético e o tecido biológico circundante [37].

A possibilidade de que algum dos processos mencionados ocorra vai depender das características da superfície, como composição química, morfologia, rugosidade, tensão superficial, etc. Estas propriedades modificam, por sua vez, a energia superficial que é a propriedade fundamental para que a osseointegração possa ser feita com sucesso. Os fenômenos envolvidos na interação entre as células e o implante ainda não são totalmente explicados. A figura 2.8.1 mostra a correlação entre as propriedades celulares e as propriedades da superfície.

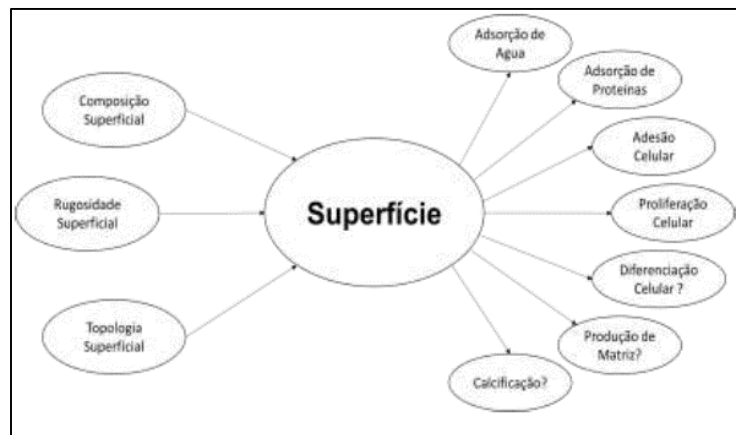


Figura 2.8.1 Dependência de várias reações do corpo com as propriedades da superfície (adaptado de [17]).

O sucesso ou o fracasso da cirurgia de implantação de próteses ortopédicas vão depender da integração do dispositivo com o osso a seu redor, portanto, quanto maior for a osseointegração do sistema implante-osso, maior será a estabilidade mecânica e menor serão as probabilidades de afrouxamento do mesmo. A fim de se evitar a falha, os fenômenos de micromovimento (fretting) e a adesão de fibrina devem ser evitados. Ultimamente estão sendo desenvolvidos vários métodos para melhorar as propriedades tanto químicas como morfológicas das superfícies de implantes de titânio em escala nanométrica.

Os processos de usinagem, que incluem jateamento da superfície com partículas de areia ou aço, modificam a topografia superficial do implante, melhorando os processos de adesão celular, além disso, modificam a espessura da camada de óxido passivante que altera a biocompatibilidade das ligas de titânio [17]. Estudos envolvendo a modificação da composição química da superfície mediante tratamentos térmicos em atmosferas controladas relatam a melhoria na adesão celular. MacDonald *et al.* [77] mostraram que o aumento dos teores de Ti e Al na superfície de ligas de titânio (Ti64) promove a união das células. Entre outros métodos, encontra-se a modificação da superfície de implantes de titânio com oxidação por microarco, que causa a melhoria na osseointegração devido ao aumento da espessura da camada de óxido formada com a adição de

íons de Ca e P, que em testes *in vivo* obteve melhores resultados em comparação com amostras não tratadas [78]. O comportamento das superfícies de ligas de titânio nanocristalinas vem ganhando interesse, e embora o estudo destas estruturas seja novo, as investigações da compatibilidade com nanopartículas de óxidos de alumínio e titânio mostram melhoras nas funções osseoblásticas devido ao aumento nas deposições de cálcio nas superfícies [79]. Também vem sendo feitos estudos comparativos entre os diferentes tipos de tratamentos superficiais, como, por exemplo, a implantação iônica, a dopagem com carbono (carburação) do aço pela pulverização catódica, a nitretação por plasma, entre outros. Os resultados mostram que uma melhora nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão para todas as técnicas, porém, no caso do comportamento biocompatível, processos como a nitretação por plasma geram reações celulares indesejáveis [80].

Tudo que foi anteriormente relatado dá uma ideia dos requisitos que precisam ser cumpridos por uma superfície submetida a uma aplicação biomédica. Entre eles estão as propriedades mecânicas, como a dureza, a resistência, o módulo de elasticidade, a resistência à fadiga e a resistência ao desgaste. No caso das exigências biológicas, os materiais devem ser atóxicos, não devem causar reações do tipo alérgico ou inflamatório, devem ter uma boa resistência à corrosão, já que a liberação de íons metálicos do implante pode causar problemas de toxicidade e causar o desgaste, diminuindo a vida útil ou o afrouxamento do implante. A osseointegração, que é importante para se obter a integração do implante com o osso e outros tecidos do corpo, vai depender das características mencionadas anteriormente, as quais modificam a energia superficial e assim o sucesso ou a falha do material implantado [17,79].

Partindo das exigências que toda superfície deve satisfazer para uma aplicação biomédica, a engenharia de superfícies tem um importante papel no desenvolvimento de diferentes materiais, a fim de contribuir com soluções aos

diferentes tipos de requisitos por meio de distintos processos de produção, entre os quais estão os processos de pulverização catódica, que vem fornecendo uma ampla gama de materiais (em sua maioria carbeto e nitreto), que por suas propriedades tribológicas ou mecânicas cumprem com os requisitos e apresentam uma resposta positiva em relação aos tecidos hospedeiros. Por exemplo, os cateteres urinários formam biorecobrimentos do tipo incrustações com o tecido, gerando complicações fisiológicas (figura 2.8.2). Para se evitar a formação dessas incrustações, são utilizados recobrimientos de carbono amorfo tipo diamante (DLC), os quais são bioinertes evitando a formação destas camadas [81,82].

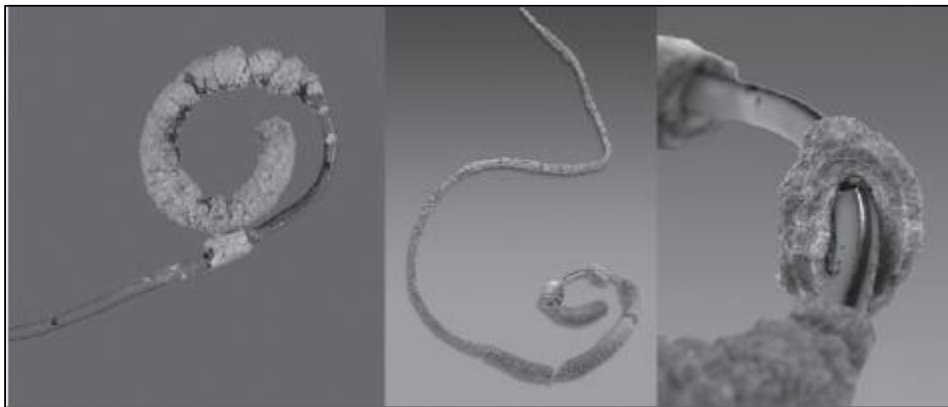


Figura 2.8.2 Incrustações típicas de um cateter urológico depois de algumas semanas de uso (reproduzida de [81]).

Alguns dos materiais atualmente em estudo como recobrimientos para implantes médicos são o titânio (Ti) e as suas ligas, bem como os seus nitretos (TiN), carbeto (TiC), óxidos (TiO<sub>2</sub>, TiO, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e as bicamadas destes (Ti/TiN). Entre os estudos levados a cabo, encontra-se um sobre a avaliação eletroquímica do sistema substrato/recobrimento, onde é comparado o comportamento do aço inoxidável AISI 316L sem recobrimento e recoberto com Ti por pulverização catódica, sob distintos tempos de imersão em uma solução fisiológica simulada [82]. Os resultados obtidos mostram uma melhoria na resistência à corrosão do aço com recobrimento de Ti, evidenciada por uma ampla região de passivação, uma baixa corrente de corrosão, uma alta resistência à polarização e uma passivação prolongada no tempo de imersão.



Um estudo sobre filmes de  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_5\text{Si}_3$  sobre substrato de Ti64 mostrou um aumento da resistência à corrosão com o aumento do conteúdo de nióbio, bem como uma diminuição na liberação de íons metálicos [83].

Muitos estudos sobre nitretos também vêm sendo desenvolvidos. Entre os mais interessantes, há um sobre recobrimentos de nitreto de titânio sobre o aço 317L, posteriormente dopados com prata, que mostra um sinergismo entre as partículas de prata e o filme de tal maneira que a peça apresenta propriedades antibacterianas sem o decréscimo da sua resistência à corrosão [84].

Existem outros recobrimentos na forma de filmes finos ternários, como o nitreto de titânio alumínio (TiAlN), e na forma de multicamadas de TiN/TiAlN. O estudo mostra que os recobrimentos de multicamadas de TiN/TiAlN apresentam menores índices de densidade de corrente (figura 2.8.3) [85]. Quanto aos estudos de biocompatibilidade, a melhor viabilidade foi encontrada para os recobrimentos de TiAlN, seguido pelas multicamadas de TiN/TiAlN e por TiN. Todos os filmes mostraram boa biocompatibilidade, sem nenhum sinal de citotoxicidade [86].

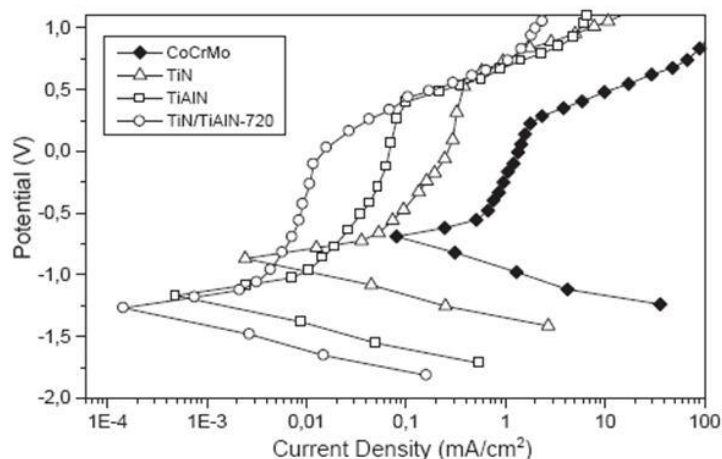


Figura 2.8.3 Curvas potenciodinâmicas dos recobrimentos TiN, TiAlN y TiN/TiAlN-n comparada (reproduzida de [85]).

Por último temos um grupo de ligas que vêm destacando-se nos últimos tempos. Essas ligas, além de serem biocompatíveis, apresentam propriedades

de memória de forma e superelasticidade, e a sua aplicação como recobrimento vem dando excelentes resultados nas áreas de eletrônica e aeroespacial [87].

Na indústria biomédica os filmes finos superelásticos têm um enorme potencial, por exemplo na fabricação de stents para vasos sanguíneos neurovasculares, microbombas baseadas em membranas [88], ou seu uso como uma camada intermediária superelástica para melhorar as propriedades tribológicas de recobrimentos duros e superduros. A camada intermediária relaxa as tensões de maneira reversível, uma vez que alivia as tensões da camada superior [89]. A liga mais usada para este tipo de aplicações é a Ti-Ni (Nitinol) com fase austenítica, devido às suas excelentes propriedades superelásticas, sobretudo na forma de filme fino [87], porém, estudos relatam que o níquel é um elemento tóxico e que pode ocasionar hipersensibilidade [90].

Assim, recentemente vêm sendo desenvolvidos filmes de ligas que tenham propriedades superelásticas e que não sejam tóxicas. Esse é o caso dos recobrimentos de ligas titânio-nióbio, os quais apresentam efeitos superelásticos devido à transformação martensítica induzida por tensão. Isto é evidenciado na alta taxa de recuperação de profundidade nas amostras que só apresentam a fase  $\beta$  ( acima de 34 % at ) (figura 2.8.4) [91].

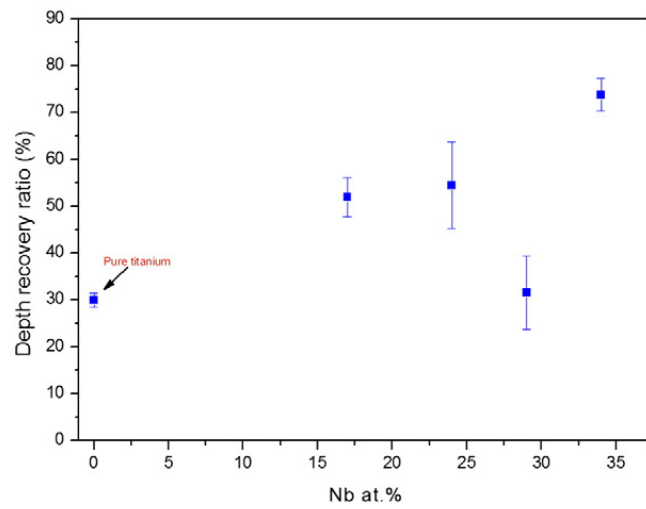


Figura 2.8.4 A evolução da percentagem de recuperação de profundidade de revestimentos de fase  $\beta$  carregado a 200  $\mu\text{N}$ , em função do teor de Nb (reproduzida de [91]).



### 3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

#### 3.1 Metodologia

A metodologia proposta para a realização do plano de pesquisa é descrita a seguir. Com o fim de atingir os objetivos indicados, a metodologia foi distribuída em 4 fases ordenadas cronologicamente:

- Fase 1: Produção dos filmes preliminares  $Ti_{85}Nb_{15}$  empregando-se a técnica de deposição por pulverização catódica por corrente contínua assistida por campo magnético constante (*“DC magnetron sputtering”*), variando-se a temperatura do substrato (temperatura ambiente (RT), 100°C e 200°C).
- Fase 2: Caracterização dos filmes preliminares por meio das técnicas de difratometria de raios X (XRD), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (SEM).
- Fase 3: Produção dos filmes  $Ti_{85}Nb_{15}$ ,  $Ti_{80}Nb_{20}$ ,  $Ti_{70}Nb_{30}$  e  $Ti_{60}Nb_{40}$  empregando-se a técnica *DC magnetron sputtering* não reativa.
- Fase 4: Caracterização estrutural, mecânica, morfológica, química e eletroquímica dos filmes depositados mediante as técnicas de XRD, XPS, microscopia eletrônica de transmissão (TEM), nanoindentação, AFM, espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS), ensaio de riscamento (*“scratch test”*) e testes eletroquímicos de polarização linear.

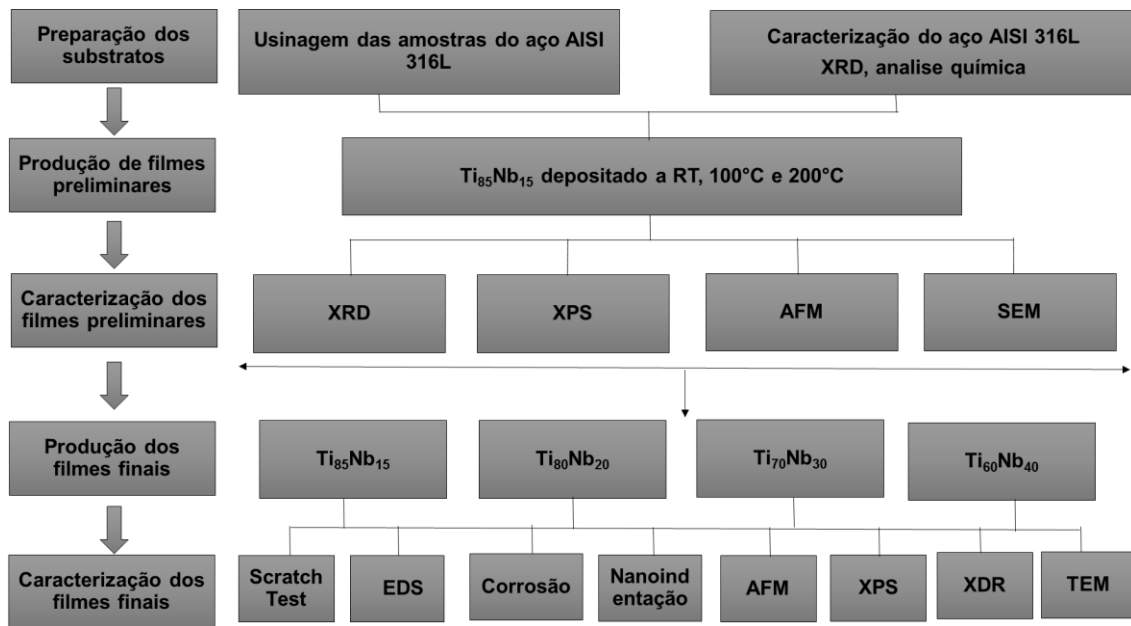


Figura 3.1.1 Cronograma das fases propostas para o projeto de investigação.

## 3.2 Materiais

### 3.2.1 Aço inoxidável 316L

Para o presente trabalho foi utilizada como substrato uma chapa de aço inoxidável 316L de 1 mm de espessura, fornecida pelo Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). Essa chapa foi caracterizada, para corroborar as suas especificações, por XRD (figura 3.2.1.1), análises metalográficas (figura 3.2.1.2) e análise química por espectrometria de emissão óptica por centelhamento (tabela 3.2.1.1).

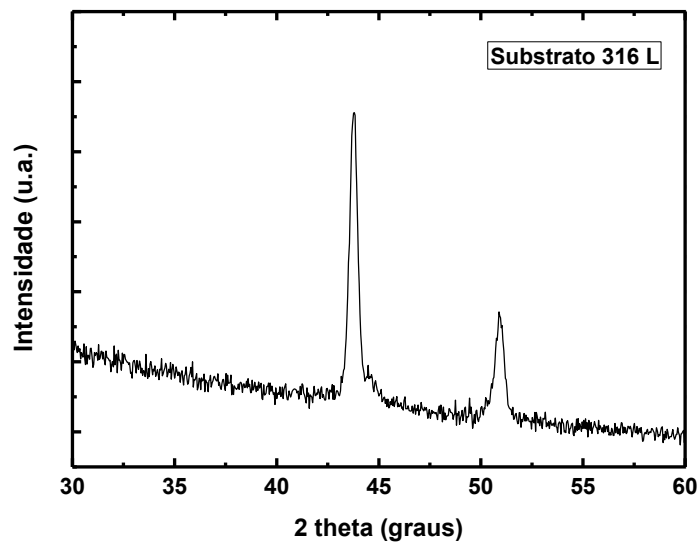


Figura 3.2.1.1 Difratoograma de raios x do aço inoxidável 316L.

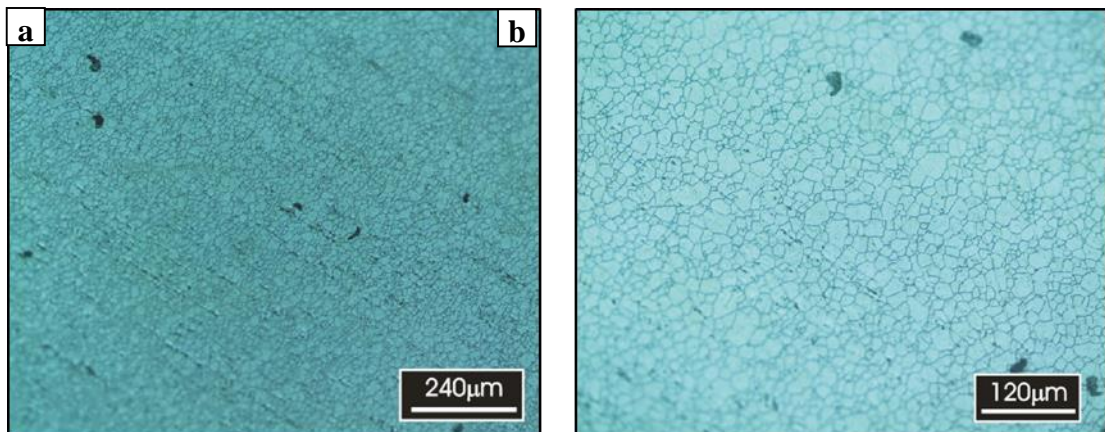


Figura 3.2.1.2 Micrografias ópticas do aço inoxidável 316L: a) 100x, b) 200x.

Tabela 3.2.1.1 Composição do aço inoxidável 316L obtida por análise química.

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

No difratograma apresentado na figura 3.2.1.1 podemos identificar os picos característicos da fase  $\gamma$  (austenita), correspondente à ficha do JCPDS (“Joint Committee for Powder Diffraction Standard”) número 33-0397, os quais são típicos dos aços inoxidáveis de uso cirúrgico. A análise metalográfica e a análise química mostram a estrutura de grãos com maclagem e os teores dos elementos que compõem essa classe de aços [2].

### **3.2.2 Alvos de Ti e Nb**

Para a síntese dos filmes finos foram utilizados 2 alvos: um de titânio e um de nióbio com 0.06 m de diâmetro x 0.003m de espessura e uma pureza de 99.9%.

## **3.3 Fabricação dos filmes finos de $Ti_xNb_y$**

### **3.3.1 Preparação do aço AISI 316 L como substrato**

A partir da chapa de aço inoxidável original foram produzidas amostras quadradas de 15mm x 15mm, para os substratos dos filmes preliminares, e na forma de discos de 15 mm de diâmetro (figura 3.3.1.1) mediante o processo de estampagem. Posteriormente, as amostras foram polidas com papel abrasivo de carbetto de silício entre 1000-2000 e, depois, foram polidas usando-se um pano metalográfico e pasta de diamante até se obter uma superfície espelhada (figura 3.3.1.1 b). Finalmente, as amostras foram lavadas em água corrente, submetidas a ultrassom com acetona durante 15 min e mergulhadas (1 “dip”) em solução HF/HNO<sub>3</sub> (1:1), para retirar a camada de óxido, e, por último, limpas com álcool isopropílico. Este procedimento permitiu obter-se superfícies limpas sem nenhum tipo de contaminação.



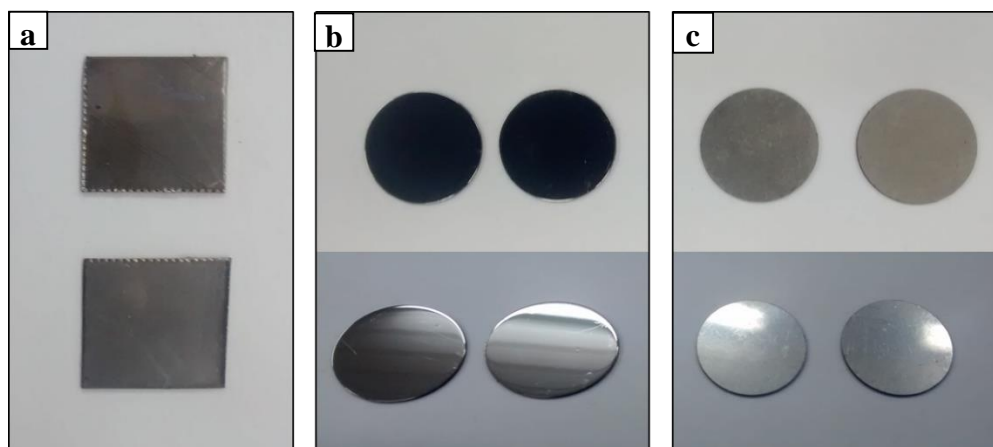


Figura 3.3.1.1 Amostras estampadas de aço inox 316 L: a) amostras sem polimento quadradas, b) redondas polidas e c) sem polir.

Para a síntese dos recobrimentos das ligas TiNb, utilizou-se um sistema de *DC magnetron sputtering* instalado no CNPEM/LNNano, do modelo Sputtering AJA Orion 8 Phase II J (figura 3.3.1.2), com a capacidade para trabalhar nas modalidades *DC sputtering* e *co-sputtering*, *RF sputtering*, *sputtering* balanceado ou desbalanceado, com controle da espessura e temperatura.



Figura 3.3.1.2 Sistema de *Magnetron Sputtering* instalado no CNPEM/LNNano.

Antes da produção dos recobrimentos, o sistema DC magnetron sputtering foi acondicionado para se conhecer o comportamento inicial do vácuo no reator; neste caso, o tempo no qual se atingem ótimas condições iniciais, com o bombeamento das partículas contaminantes, as deposições foram realizadas nas condições de laboratório mostradas na tabela 3.3.1.1.

Tabela 3.1.1.1 Condições de laboratório para acondicionamento do sistema de *magnetron sputtering*

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

Os filmes preliminares, da liga  $Ti_{85}Nb_{15}$  foram depositados sobre o substrato de aço 316L a três diferentes temperaturas, com os demais parâmetros fixos, os quais estão reportados na tabela 3.3.1.2.

Tabela 3.3.1.2 Condições de produção dos filmes preliminares da liga  $Ti_{85}Nb_{15}$  para diferentes temperaturas do substrato.

<b>Temperatura do substrato</b>	<b>Pressão de trabalho (mTorr)</b>	<b>Pressão base (Torr)</b>	<b>Fluxo de Ar (sccm)</b>	<b>BIAS (V)</b>
<b>Ambiente (RT)</b>	<b>5</b>	<b><math>8.1 \times 10^{-8}</math></b>	<b>20</b>	<b>30</b>
<b>100°C</b>	<b>5</b>	<b><math>8.1 \times 10^{-8}</math></b>	<b>20</b>	<b>30</b>
<b>200°C</b>	<b>5</b>	<b><math>8.1 \times 10^{-8}</math></b>	<b>20</b>	<b>30</b>

Para os filmes finais foi mudada a densidade de potência aplicada aos alvos para se obter as composições desejadas:  $Ti_{85}Nb_{15}$ ,  $Ti_{80}Nb_{20}$ ,  $Ti_{70}Nb_{30}$  e  $Ti_{60}Nb_{40}$ , com todos os demais parâmetros fixos. A temperatura do substrato foi mantida a 200°C, pois foi a que gerou os melhores filmes preliminares. As variáveis dos recobrimentos finais obtidos estão na tabela 3.3.1.3.

Tabela 3.3.1.3 Condições de produção dos filmes da ligas  $Ti_xNb_y$  para as diferentes concentrações.

Material	Temperatura do substrato	Potência aplicada no alvo Ti (W)	Potência aplicada no alvo Nb (W)
$Ti_{85}Nb_{15}$	200°C	300	70
$Ti_{80}Nb_{20}$	200°C	300	80
$Ti_{70}Nb_{30}$	200°C	300	100
$Ti_{60}Nb_{40}$	200°C	300	140

### 3.4 Caracterização dos filmes finos de $Ti_xNb_y$

#### 3.4.1 Difractometria de raios X (XRD)

A difratometria de raios X é uma técnica amplamente utilizada para a identificação das estruturas cristalinas dos materiais, bem como das fases presentes. No caso dos filmes finos, é utilizado o modo de difração de raios X com incidência rasante (GIXRD), para se obter um padrão formado, principalmente, pelo filme e evitar ao máximo possível o efeito do substrato. A figura 3.4.1.1 mostra a representação de um difratômetro de raios X, onde se pode identificar o feixe que sai do tubo de raios X e incide sobre a amostra, sendo depois espalhado pela amostra. Os feixes espalhados chegam ao detector, o qual faz uma varredura na faixa de ângulos de interesse. Os parâmetros mensuráveis são o ângulo entre o feixe incidente e o feixe espalhado e a intensidade do feixe em cada ponto de varredura do detector [92].

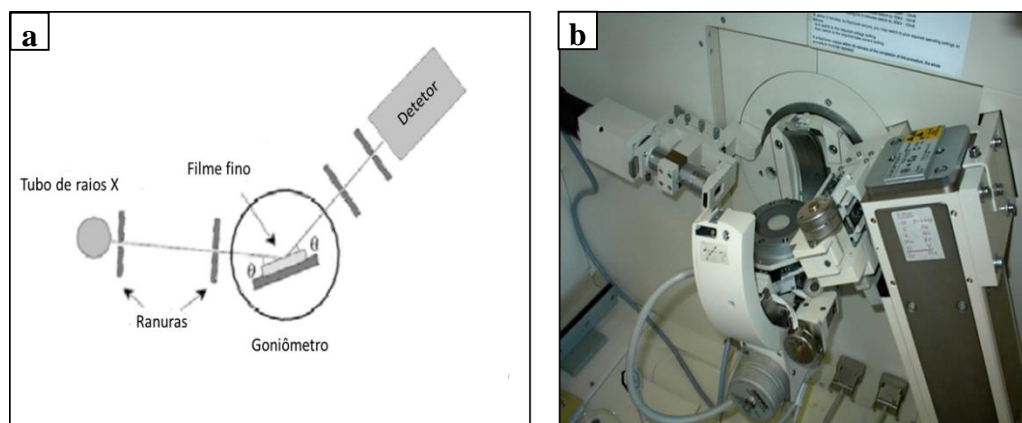


Figura 3.4.1.1 a) Esquema geral de um difratômetro de raios X em configuração Bragg-Brentano. b) Fotografia do difratômetro de raios X instalado na UNESP, campus de Bauru.

A interação do feixe incidente com a rede cristalina do material tem como resultado o espalhamento do feixe, onde cada átomo é um centro de espalhamento, e a contribuição de todos os feixes espalhados pela rede cristalina periódica gera um padrão de difração que está associado à periodicidade da rede e às suas simetrias. A figura 3.4.1.2 é um esquema que representa a interação de um feixe de raios X com um sólido cristalino, no qual podem-se observar os pontos e planos (linhas que unem os pontos) de uma rede cristalina, onde os planos estão separados pela distância interplanar  $d$ . Quando o feixe incidente atinge a amostra, o ângulo  $\theta$  é formado entre o feixe incidente e os planos cristalográficos da rede cristalina da amostra. Haverá um feixe de raios X difratados para os ângulos  $\theta$  que obedecerem a lei de Bragg, expressa pela seguinte equação [93]:

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

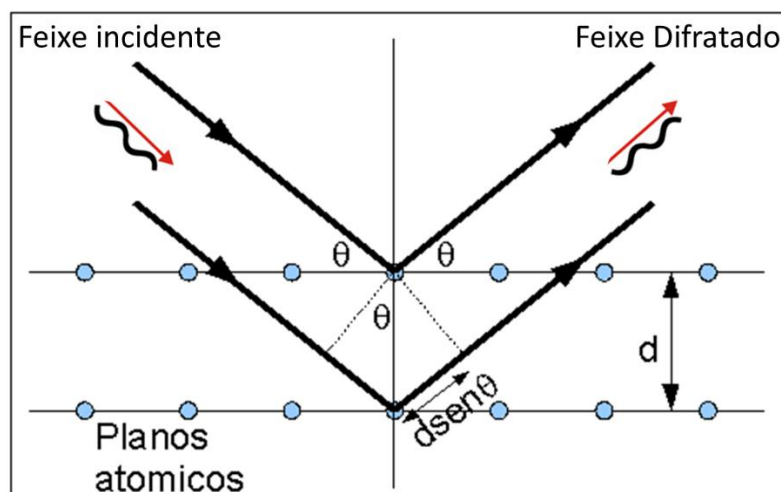


Figura 3.4.1.2 Representação esquemática da lei de Bragg para a difração de raios X gerada pelos planos cristalográficos numa rede cristalina.

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

O equipamento usado nas medidas foi um difratômetro modelo RIGAKU DMAX ULTIMA+, instalado Universidade Estadual Paulista (UNESP), campus de Bauru, Faculdade de Ciências, Departamento de Física da no modo Bragg-Bentano ( $\theta/2\theta$ ), incidência rasante (GIXRD), radiação  $K\alpha$  de Cu ( $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ ), uma voltagem de aceleração de 40 kV e uma corrente de 20 mA. A indexação dos picos foi feita com ajuda da base de dados JCPDS (“Joint Committee of Powder Diffraction Standards”) para as fases do titânio.

### 3.4.2 Microscopia eletrônica.

A microscopia eletrônica é uma técnica que emprega elétrons para interagir com a matéria de tal forma que seja possível obter informação de alta qualidade dos sólidos e com resoluções que não são obtidas com o uso de fótons ou luz visível (microscopia ótica). Um microscópio eletrônico funciona com um feixe de elétrons o qual é gerado por um canhão de elétrons; esses elétrons são acelerados por uma alta voltagem aplicada e focalizados por lentes eletromagnéticas numa coluna de alto vácuo que garante a mobilidade dos elétrons. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, diversas emissões ocorrem, tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons transmitidos, raios X característicos, elétrons de Auger, fótons, etc. Essas radiações podem fornecer diversas informações sobre a amostra: morfologia e topografia da superfície, composição química, cristalografia, etc. (figura 3.4.2.1). Dependendo do tipo e da preparação da amostra, pode-se atingir resolução de até 3 Ångstrons. Existem 2 tipos de microscópios eletrônicos: de varredura, designados pelas siglas MEV ou SEM, e o microscópio eletrônico de transmissão (MET ou TEM).

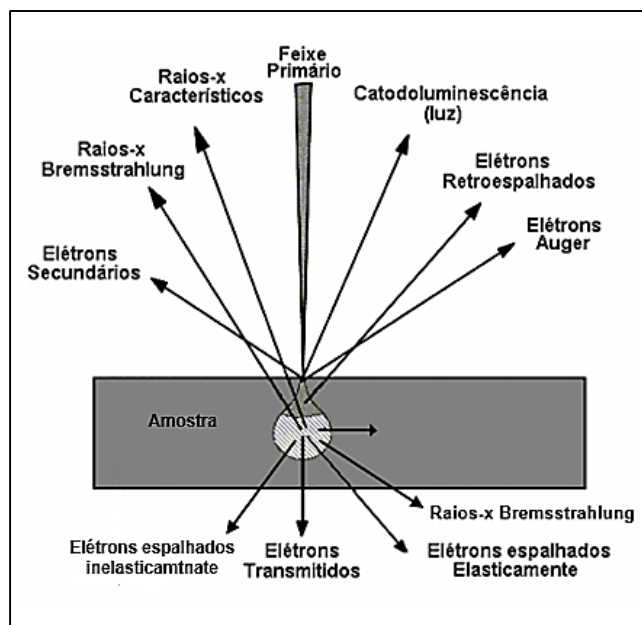


Figura 3.4.2.1 Interações entre o feixe de elétrons e a amostra num microscópio eletrônico.

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

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

Na caracterização morfológica dos filmes finos das ligas de Ti-Nb foi empregada a microscopia eletrônica de varredura para se observar a superfície da amostra depois dos ensaios de corrosão e de riscamento. Também foram feitos cortes na seção transversal das amostras com o objetivo de se analisar as características de crescimento. As análises microestruturais foram feitas empregando-se dois microscópios: um modelo Philips XL-30 FEG e outro modelo FEI Magellan 400 L, ambos instalados no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) (Figura 3.4.3.1).



Figura 3.4.2.1 Microscópios eletrônicos instalados no LCE/DEMa UFSCar.

### 3.4.4 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM ou MET).

Um feixe de elétrons atravessa a amostra e os elétrons transmitidos e difratados os quais chegam aos distintos detectores, criando imagens de transmissão convencionais nos modos de campo claro (BF), campo escuro (DF), alta resolução (HRTEM) e varredura e transmissão (STEM), revelando a estrutura interna da amostra, tamanho e distribuição de partículas ou fases, rede cristalina e defeitos pontuais. Os raios X gerados são utilizados para estudar a composição química, podendo analisar isoladamente regiões de poucas micra e inclusões nanométricas. Por meio da difração de elétrons (SAD) podem-se fazer estudos cristalográficos detalhados e da textura do material analisado.

Para as análises de microscopia de transmissão na interface dos filmes finos das ligas de Ti-Nb sobre o aço inoxidável 316L, foi utilizado um microscópio FEI, modelo Tecnai G2 F20 (TEM/STEM), com uma potência de 200 KV, feixe por emissão de campo (FEG) acoplado à espectroscopia de energia dispersiva (EDS) (figura 3.4.4.1), instalado no LCE/DEMa/UFSCar, com o qual foram feitas análises de microscopia de transmissão convencional (CTEM), análises de STEM, análises de composição química (EDS) e análises cristalográficas com o modo de difração de elétrons (SAD).





Figura 3.4.4.1 Microscópio FEI, modelo Tecnai G2 F20.

As amostras finas foram preparadas utilizando-se um feixe de íons focalizados de Ga (FIB) *in-situ* através do método “*lift-out*”, usando um equipamento Dual Beam FEI Hélios Nanolab 660, instalado no LNNano/CNPEN.

O procedimento realizado consiste em:

1. Deposição de um filme de Pt com dimensões de  $2 \times 20 \mu\text{m}^2$  (camada protetora de Pt) em três fases (figura 3.4.4.2):
  - a. Eletro platina (e-Pt) protetora: voltagem do feixe (V) 20 kV, densidade de corrente (I) 6 nA e 200 nm de espessura, com o fim de limpar e proteger a superfície do desbaste iônico.
  - b. Platina iônica (I-Pt): V = 30 kV, I = 0.1 nA e 500 nm de espessura.
  - c. I-Pt: V= 30 kV, I=0.3 nA e 1.2  $\mu\text{m}$  de espessura.

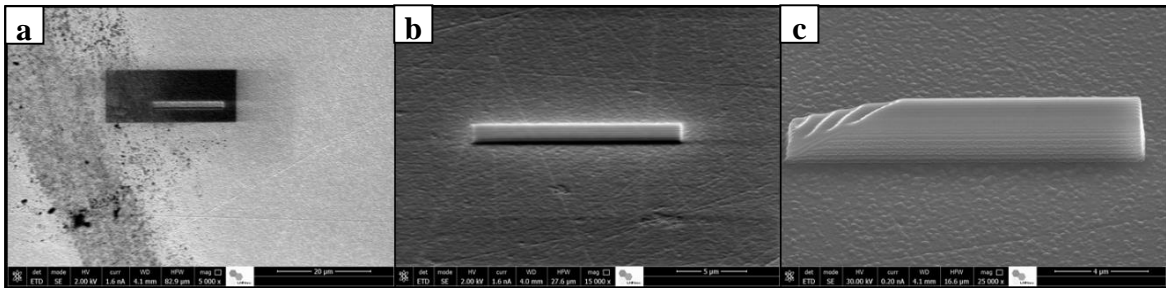


Figura 3.4.4.2 Imagens de HRSEM descrevendo a etapa 1 do processo de preparação de amostra FIB: a) eletro platina, b) platina iônica, c) camada de platina 1.2  $\mu\text{m}$ .

2. Desbaste iônico do “buraco” nos dois lados da barreira protetora de Pt em três fases (figura 2.4.4.3):
  - a. Desbaste de 2 regiões de  $23 \times 4 \mu\text{m}^2$  e 1  $\mu\text{m}$  de profundidade,  $V=30$  kV,  $I= 7$  nA.
  - b. Corte inferior:  $V= 30$  kV,  $I= 1$  nA e área de  $23 \times 1 \mu\text{m}^2$ .
  - c. Corte lateral: área de  $1 \times 7 \mu\text{m}^2$ ,  $V=30$  kV,  $I= 1$  nA.

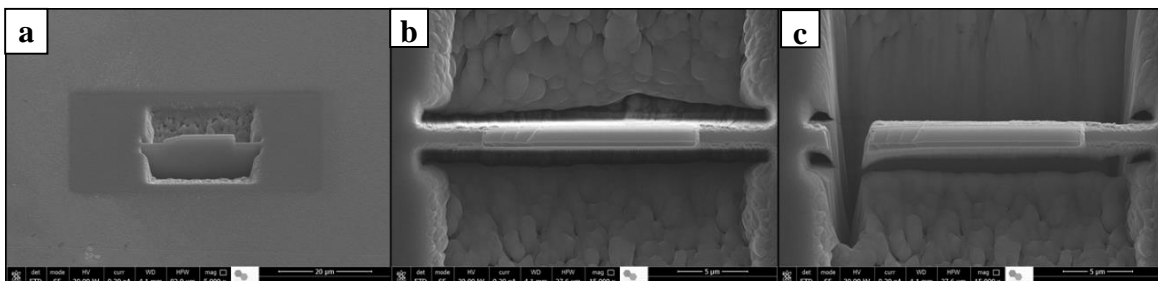


Figura 3.4.4.3 Imagens de HRSEM descrevendo a etapa 2 do processo de preparação de amostra FIB: a) desbaste, b) corte inferior e c) corte lateral.

3. Soldagem da nanosonda (figura 3.4.4.4):
  - a. Posicionamento da sonda de tungstênio.
  - b. Geração da solda de i-Pt:  $V=30$  kV,  $I=0.1$  nA.

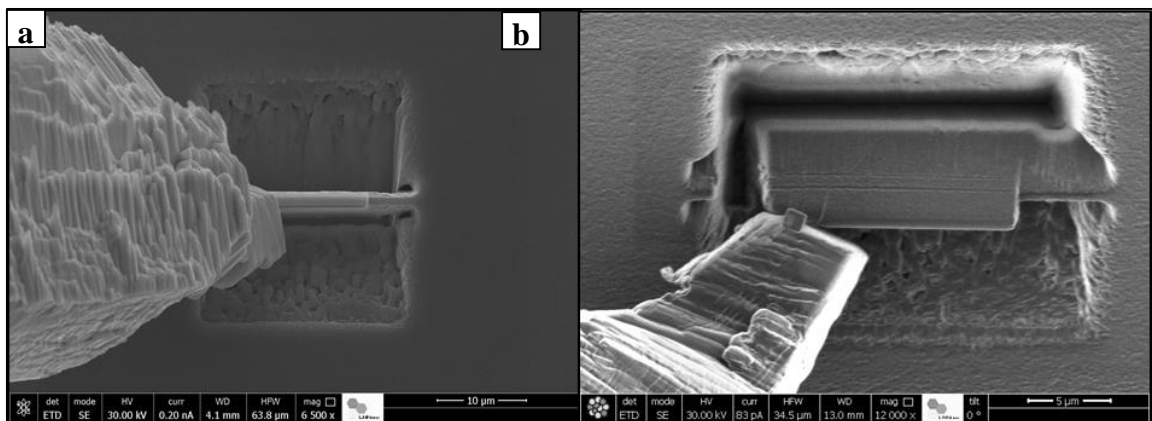


Figura 3.4.4.4 Imagens de HRSEM descrevendo a etapa 3 do processo de preparação de amostra FIB: a) eletro platina e b) geração da solda de Pt.

**4.** Desbaste final e montagem na agulha de cobre (porta amostras) (figura 3.4.4.5 e 3.4.4.6):

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

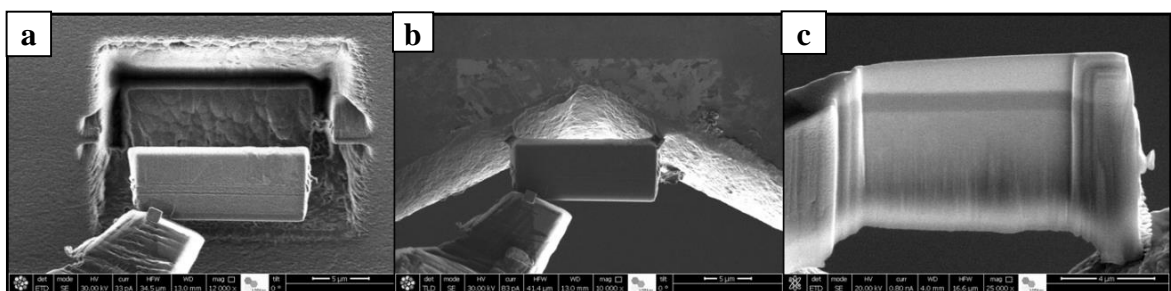


Figura 3.4.4.5 Imagens de HRSEM descrevendo a etapa 4 do processo de preparação de amostra FIB: a) retirada da amostra, b) soldagem na agulha de cobre e c) afinamento final.

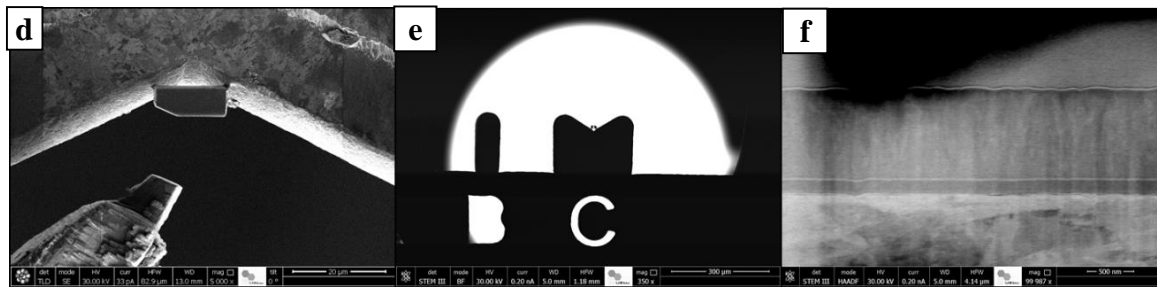


Figura 3.4.4.6 Imagens de HRSEM descrevendo a etapa 4 do processo de preparação de amostra FIB: a) retirada da sonda de W, b) imagem geral da amostra na agulha de cobre e c) imagem de STEM da área fina final da amostra.

### 3.4.5 Espectroscopia dispersiva de energia de raios X (EDS)

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

### 3.4.6 Microscopia de força atômica (AFM)

A microscopia de força atômica (AFM) é baseada nos desvios da sua posição de equilíbrio que sofre um *cantilever* (figura 3.4.6.1 a) quando uma ponta muito fina (alguns micrômetros de comprimento e um raio de curvatura da ordem

de dezenas de nanômetros) situada no extremo se aproxima da superfície da amostra às distâncias nas quais atuam forças de Van der Waals (figura 3.4.6.1 b). Portanto é possível obter imagens medindo-se o desvio do cantilever quando a ponta se movimenta sobre a superfície da amostra e os sensores de desvio são sensíveis à posição [5]. A técnica de AFM permite a obtenção de imagens com resoluções da ordem de Ångstrons (Å). Esta técnica tem a vantagem de poder analisar superfícies isolantes. Um esquema do princípio de funcionamento dum microscópio de força atômica é apresentado na figura 3.4.6.1 a, com o qual é possível obter imagens topográficas e de atrito, dependendo do modo de operação. Os microscópios de força atômica trabalham em diferentes modos de operação: **modo contato**, no qual a ponta se aproxima a uma distância interatômica da superfície da amostra e experimenta forças de repulsão e atração atômicas, e o **modo não contato**, no qual a ponta vibra numa frequência específica e à medida em que interage com os átomos da superfície muda sua frequência de vibração.

O equipamento empregado nas medidas foi um AFM Bruker nanoscope V multimode com *scan assist*, instalado no LCE/DEMa/UFSCar (figura 3.4.6.1 c), no modo *não contato* (“peak force”) foram obtidas imagens de áreas de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  e  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ . Por meio do programa NanoScopeAnalysis foi possível obter os valores da área superficial, tamanho de grão.

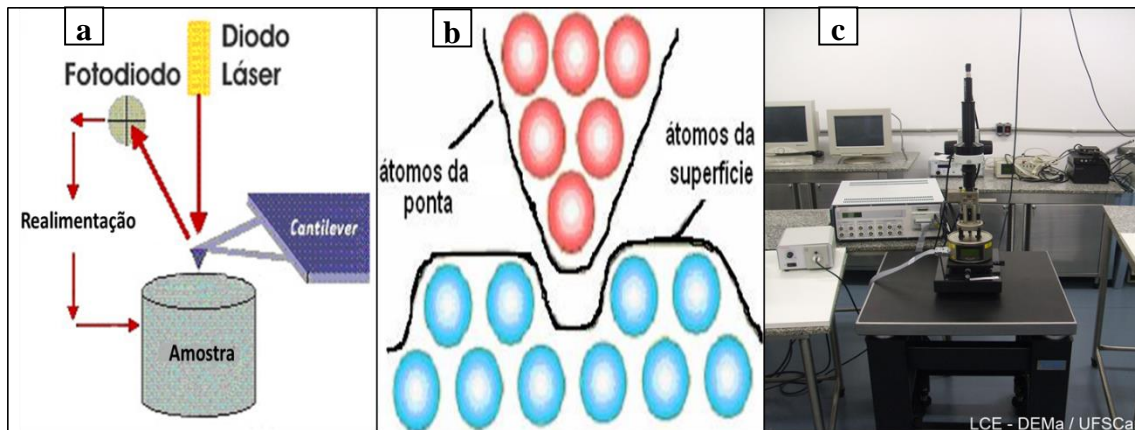


Figura 3.4.6.1 Imagens (a) do esquema do microscópio de força atômica e (b) da ponta do AFM, mostrando a interação com a amostra e (c) microscópio de AFM da Bruker instalado no LCE.

### 3.4.7 Nanoindentação

O ensaio de nanoindentação serve para caracterizar mecanicamente uma superfície recoberta. Esta técnica consiste em um penetrador tipo Berkovich para penetrar a superfície com uma carga contínua e crescente até um valor cuja penetração seja inferior a 10 % da espessura total do recobrimento, para que o substrato não tenha um efeito sobre a medida [94]. Esta carga máxima é sustentada por um tempo determinado e posteriormente é retirada com aproximadamente a mesma taxa com que foi aplicada. A partir deste ensaio se obtém uma curva de carga-descarga (figura 3.4.7.1) com a qual se determinam as propriedades mecânicas do recobrimento usando o modelo de Oliver e Pharr, o qual leva em conta os parâmetros tanto intrínsecos como extrínsecos que influenciam durante a realização do ensaio, tais como o tipo de penetrador, a conformidade, o desvio térmico e a área de contato [95].

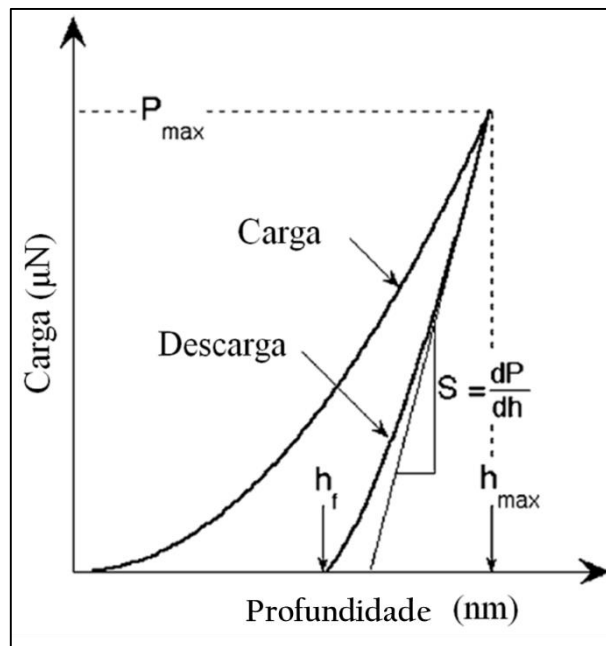


Figura 3.4.7.1 Curva carga-descarga para o ensaio de nanoindentação.  
(Modificada de [95]).

A análise de nanoindentação no presente trabalho foi efetuada com um nanoindentador NANOVEA CB500, com ponta de diamante tipo Berkovich, que está instalado no Laboratório de Recobrimentos Duros e Aplicações Industriais (RDAI) da Universidad del Valle, em Cali, Colômbia. Foi aplicada uma carga máxima de 10  $\mu\text{N}$ .

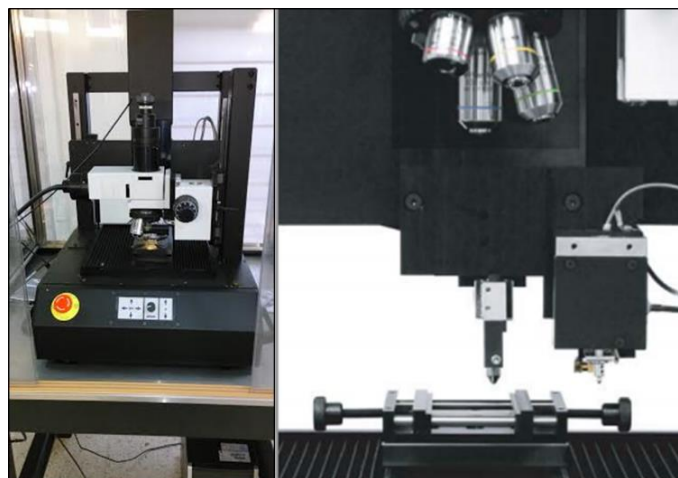


Figura 3.4.7.2 Nanoindentador NANOVEA CB500 instalado no RDAI/Univalle.

### 3.4.8 Ensaio de riscamento (“scratch test”)

A adesão é definida como o estado no qual duas superfícies são mantidas juntas devido a forças interfaciais que podem ser forças secundárias, forças de ligação ou ambas. Os fatores que afetam a adesão devem dividir-se em: fatores intrínsecos da medida, como a taxa de aplicação da carga, a velocidade, o tipo de penetrador e o seu desgaste, entre outros elementos dependentes do equipamento; e fatores intrínsecos do material, como as propriedades mecânicas do filme, do substrato (dureza, módulo de elasticidade e resistência à deformação plástica), a força e o coeficiente de atrito e a condição da superfície (rugosidade) [96]. A técnica mais usada para se obter uma medida da adesão é o ensaio de riscamento, o qual consiste em riscar de maneira controlada com um penetrador de geometria Rockwell C, enquanto a amostra ou o penetrador se movimenta numa direção, mantendo em todo momento a ponta do penetrador em contato com a amostra.

Este ensaio pode ser realizado com uma carga constante durante toda a pista de riscamento, ou aumentando-se a carga conforme o penetrador avança até que o sulco de deformação no substrato ocasione tensões as quais resultem em falhas do recobrimento. A menor carga na qual o recobrimento falha de maneira coesiva ou adesiva se chama carga crítica ( $L_C$ ), mas deve-se ter em conta as suas diferenças para se compreender melhor o comportamento do filme a analisar. Uma carga crítica por coesão é a aquela que se manifesta no corpo do recobrimento ou em sua superfície, não chegando a atingir a interface recobrimento/substrato e, enquanto que uma carga crítica por adesão se determina a partir da separação entre o recobrimento e o substrato [97]. Estas cargas podem ser determinadas por emissão acústica, pelo coeficiente de atrito ou pelo perfil de penetração.

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



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

A figura 3.4.8.1 a) mostra um esquema do ensaio de riscamento. Para cargas pequenas o coeficiente de arraste (não se deve chamar de coeficiente de atrito porque a carga é variável e esse coeficiente por definição é obtido para cargas estáticas [97]) corresponde ao recobrimento e conforme aumenta a carga o arraste começa a aumentar e são geradas falhas no filme. A figura 3.4.8.1 b) mostra a curva de arraste do penetrador–carga normal versus distância de riscamento. Considera-se que se apresentam falhas no recobrimento quando acontece uma mudança na inclinação da curva do coeficiente de arraste vs distância. A intersecção subsequente com a linha de carga determina a carga crítica.

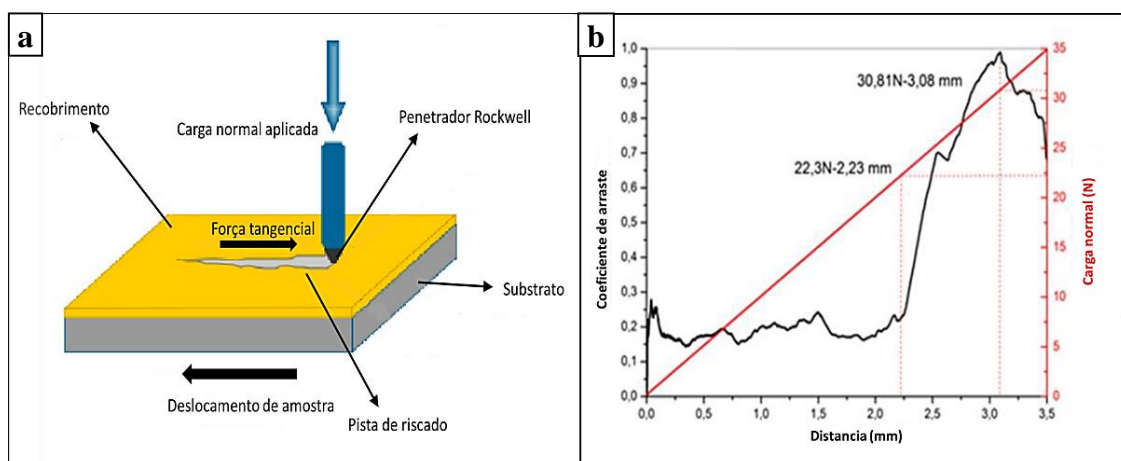


Figura 3.4.8.1 Representação esquemática do ensaio de riscamento.

O ensaio de riscamento foi realizado empregando-se um equipamento da marca Micro Test (figura 3.4.8.2) instalado no Laboratório de Materiais do Grupo de Investigação em Ciência e Engenharia de Materiais (GCIM) da Universidad Autónoma de Occidente (UAO), em Cali, Colômbia. Foi utilizado um penetrador tipo Rockwell C de 200  $\mu\text{m}$  de raio, carga variável de 0 a 60 N, velocidade de aplicação da carga de 1N/s, distância de 6 mm e velocidade de deslocamento de 4.5 mm/min. O *software* do equipamento gera um gráfico de coeficiente de fricção (COF) vs carga ou distância, o qual é utilizado junto com a microscopia

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

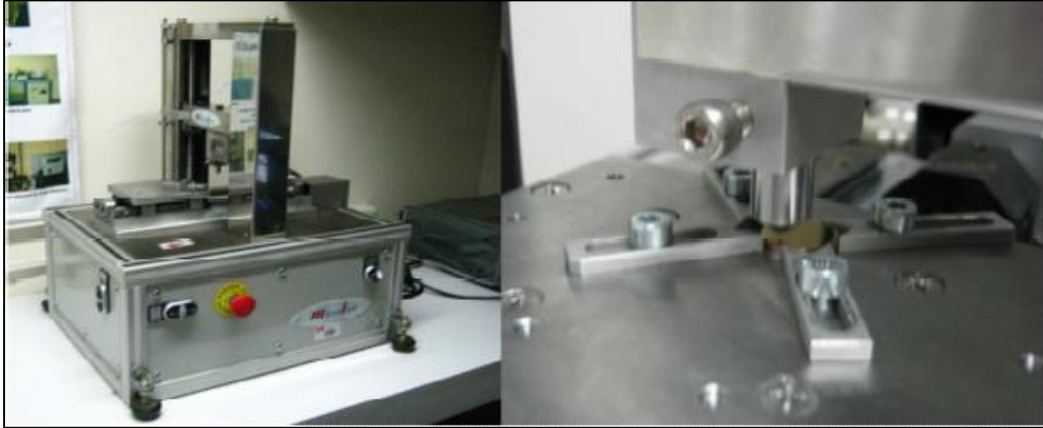


Figura 3.4.8.2 Equipamento de ensaio de riscamento instalado no GCIM/UAO.

### 3.4.9 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (“x-ray photoelectron spectroscopy” - XPS) é uma técnica de análise de superfícies que consegue indicar quais elementos estão na superfície, além de seus estados químicos e suas quantidades [98]. A superfície de um sólido é o meio pelo qual o material se relaciona com a vizinhança e, portanto, suas características são muito importantes. O princípio básico desta técnica é a incidência de raios X sobre a amostra em estudo, a fim de arrancar elétrons. Esses elétrons são emitidos como resultado de dois fenômenos físicos: efeito fotoelétrico e emissão de elétrons de Auger.

Geralmente usa-se a radiação de  $K\alpha$  de Al e  $K\alpha$  de Mg ( $h\nu=1486,6$  e  $153,6$  eV, respectivamente). Os elétrons de baixa energia emitidos (de 10 a 1500 eV) possuem caminhos livres médios da ordem de apenas algumas camadas atômicas, restringindo-se apenas à superfície da amostra. Faz-se necessário o uso de ultra alto vácuo no interior da câmara de análise para evitar a contaminação superficial da amostra [99].

Como a energia dos elétrons é quantizada, os fotoelétrons aparecem no espectro de XPS com uma distribuição de picos discretos de energia. Este

espectro é geralmente apresentado na forma de intensidade (geralmente contagens ou contagens por segundo) versus energia de ligação. A figura 3.4.9.1 mostra um esquema do funcionamento dum equipamento de XPS. As posições exatas dos picos fotoelétricos indicam os estados químicos dos átomos emissores. Um pico fotoelétrico consiste geralmente de um conjunto com vários componentes contribuindo para sua forma, que são oriundos dos deslocamentos químicos, e identificam o estado de oxidação. Com o auxílio de funções gaussianas e/ou lorentzianas é possível decompor e ajustar os picos experimentais usando rotinas de mínimos quadrados [98].

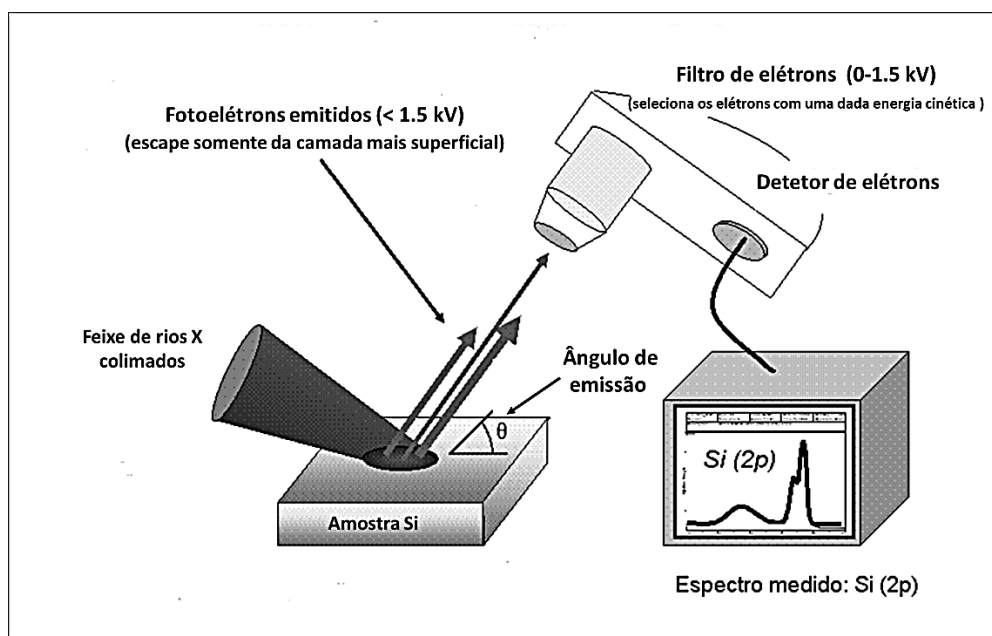


Figura 3.4.9.1 Esquema básico da técnica XPS.

As análises de XPS foram realizadas sob ultra alto vácuo ( $10^{-7}$  Pa) empregando-se um espectrômetro K-Alpha (Thermo Scientific) com uma fonte monocromática de raios X  $K\alpha$  de Al ( $h\nu = 1486,6$  eV) instalado no LNNano/CNPEM (figura 3.4.9.1). O espectrômetro foi calibrado com as energias de ligação de referência (BEs) das amostras de Cu (Cu  $2p_{3/2}$  a 932,6 eV), Ag (Ag  $3d_{5/2}$  a 368,2 eV) e Au (Au  $4f_{7/2}$  a 84,0 eV). A área analisada tinha um diâmetro de cerca de 500  $\mu\text{m}$ . Os espectros foram adquiridos a um ângulo de  $90^\circ$ .



Figura 3.4.9.2 Espectrômetro K-Alpha (Thermo Scientific) instalado no LNNano.

Além do espectro exploratório, foram obtidos também os espectros de alta resolução de: C 1s, O 1s, Ti 2p e Nb 3d. Os efeitos de carregamento eletrostático na superfície foram corrigidos utilizando-se o pico de C 1s do carbono adventício do ambiente rico em hidrocarbonetos como padrão a uma energia de ligação de 284.8 eV. As análises dos dados foram realizadas empregando-se o programa CasaXPS ©. A erosão iônica realizada nas amostras foi feita com íons de argônio sobre uma área de  $2 \times 2 \text{ mm}^2$  (pressão parcial de  $8 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ ).

### 3.4.10 Estudo de resistência à corrosão

A corrosão pode ser definida como a deterioração dum material como resultado de interações eletroquímicas com o ambiente ao qual está exposto. No caso dos materiais na forma de filmes finos, o seu comportamento depende da microestrutura, os defeitos presente no recobrimento (como trincas, poros etc.), a capacidade de passivação e a corrente catódica da camada protetora. O ataque corrosivo pode aparecer na forma de pites que, combinados com os poros, degradam o material até se atingir o material base, causando a delaminação do filme. Se o recobrimento for anódico em relação ao substrato, os defeitos levam a processo de corrosão galvânica. A figura 3.4.10.1 mostra os processos que podem ocorrer quando um recobrimento é exposto a ambientes corrosivos. [100,101].

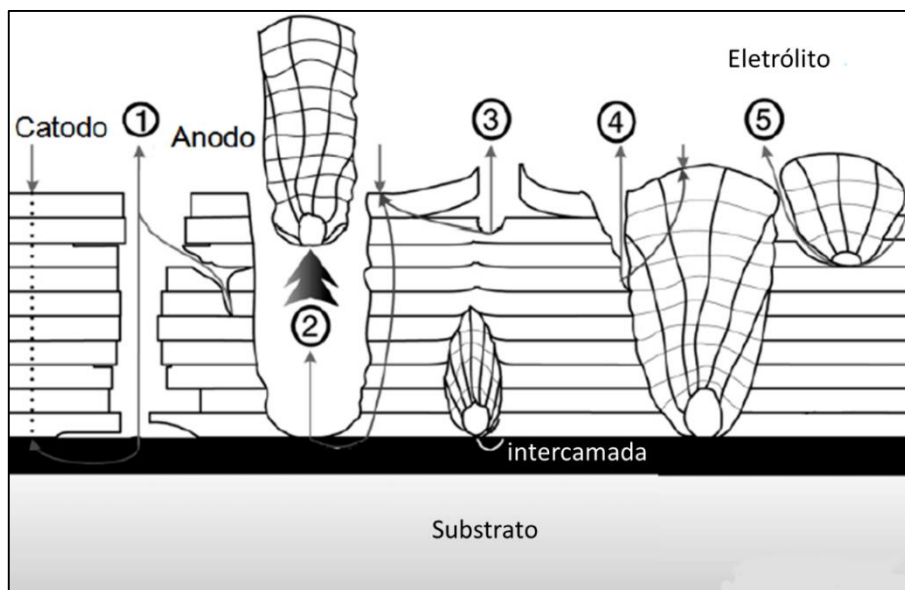


Figura 3.4.10.1 Comportamento da corrosão em recobrimentos. (Adaptada de [100]).

Os defeitos locais são rotas diretas entre o ambiente corrosivo e a interface substrato/recobrimento na qual se produziram os processos de corrosão galvânica induzida. Sabendo que um filme fino inibe o ataque corrosivo, pois é uma barreira que bloqueia as interações eletroquímicas do substrato com o ambiente, além de modificar os mecanismos de propagação de pite, a presença de um grande número de interfaces com os sistemas multicamadas causa o aumento da propagação do pite nos sistemas substrato recobrimento (1). Se parte do recobrimento é separado gerando um poro, proporcionando assim um ponto de difusão direta no meio de corrosão, desta forma a célula de corrosão galvânica é estabelecida e o processo de corrosão localizada é dominante (2). Uma aderência deficiente favorece a entrada do eletrólito no sistema (substrato/recobrimento) e a corrosão se inicia devido ao baixo grau de ligação ou ancoragem, altas tensões residuais ou baixo contato interfacial (3). A corrosão galvânica é causada principalmente por diferenças de energia de ligação e as diferenças em composição química entre o recobrimento e as microgotas geradas durante os processos de pulverização (4). As microgotas geram o efeito sombra (“shadowing”), o que limita a difusão superficial dos átomos. A parte inferior da microgota é pouco densa, enquanto a parte superior

desta é composta por uma estrutura densa, o que gera processos de corrosão com a correspondente diminuição do pH o que leva a um ataque severo (5) [101].

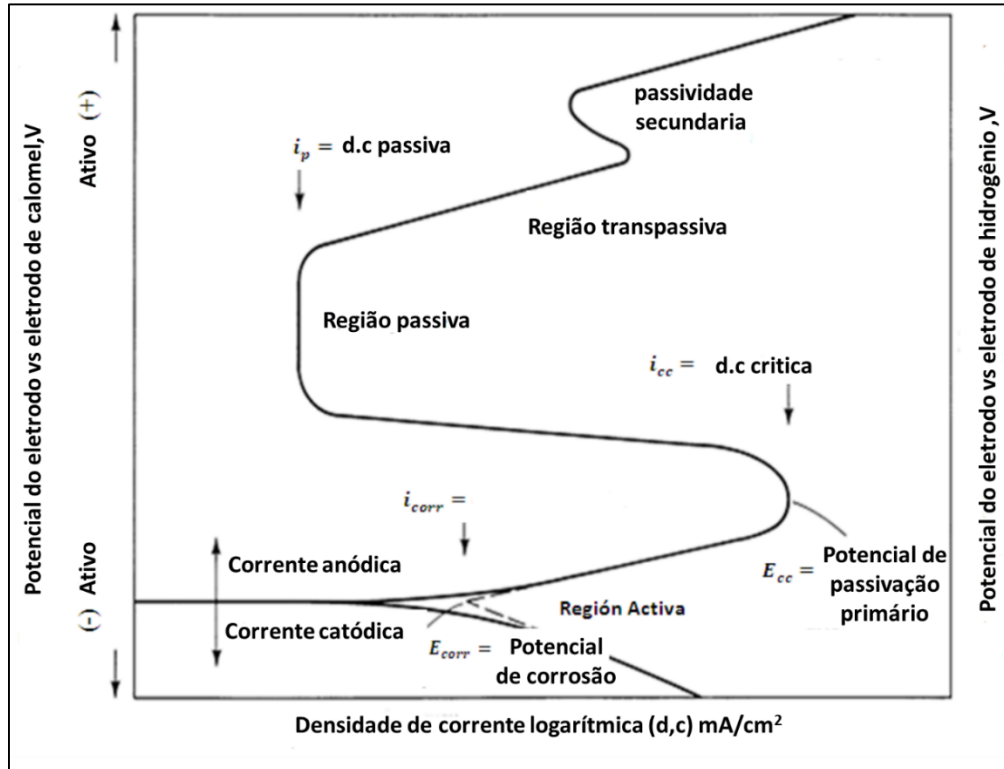


Figura 3.4.10.2 Curva potenciodinâmica potencial do eléctrodo vs eletrodo de referência contra densidade de corrente na escala logarítmica.

As curvas de polarização (figura 3.4.10.2) são gráficos de potencial contra corrente ( $i$ ), por meio dos quais é possível prever o comportamento da corrosão através da caracterização das regiões passivas do material. A região ativa representa onde o material sofre corrosão à medida que o potencial aplicado é mais positivo. Quando o potencial se incrementa a velocidade de corrosão cessa e inicia-se o processo de passivação. Posteriormente a corrente diminui rapidamente à medida que o material se passiva. Quando a mudança de corrente é mínima com o aumento do potencial, o material apresenta um estado de passivação, porém este estado se perde quando se atinge os potenciais de transpassivação (região transpassiva) [102].

Foram obtidas curvas polarização usando o sistema Potenciostato – Galvanostato com módulo de impedância acoplado para os recobrimentos das

ligas Ti-Nb depositadas sobre o aço AISI 316L. O equipamento utilizado foi um Autolab, modelo AUT302N.FRA32M interfaceado com um microcomputador (figura 3.4.10.3), instalado no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), do DEMa/UFSCar



Figura 3.4.10.3 Sistema potenciostato-galvanostato instalado no CCDM/DEMa/UFSCar.

Para os estudos eletroquímicos, foi utilizada uma célula eletroquímica semelhante à apresentada na figura 3.4.10.4. Foram usados um eletrodo auxiliar (ou contra-eletrodo), constituído de uma chapa de platina com  $1,5 \text{ cm}^2$  de área, e um eletrodo de Ag/AgCl saturado com eletrodo de referência. O eletrodo de trabalho consistiu em discos. A área geométrica das superfícies estudadas, que ficava exposta ao eletrólito, era de  $1,0 \text{ cm}^2$ .

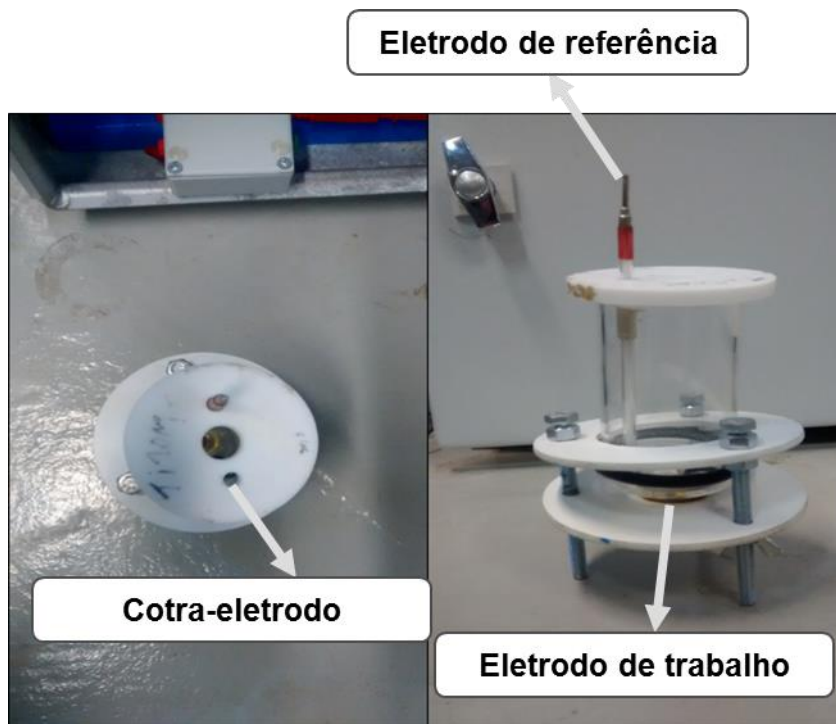


Figura 3.4.10.4 Célula eletroquímica usada para as análises de corrosão nas diferentes soluções.

Foram empregadas 3 soluções eletrolíticas: salmoura (3,5% p/p NaCl) e soluções de Hank e Ringer (simulação de fluido sanguíneo) tabela 3.4.10.1. A solução de Hank é um meio rico em cloreto e pH de 7,4 utilizada para conservação celular na investigação biomédica, não é tóxica tem um Ph balanceado e sua osmolaridade é mOsm/Kg. A solução de Ringer é uma solução isotônica com a composição de eletrólitos do fluido extracelular, que é usada como suplemento de sais minerais e água para hidratação.



Tabela 3.4.10 Composicao das soluções fisiológicas simuladas de Ringer Hank e NaCl.

<b>Composição das soluções utilizadas (g/L)</b>			
	<b>Ringer</b>	<b>Hank</b>	<b>NaCl</b>
<b>NaCl</b>	<b>8</b>	<b>8,6</b>	<b>35</b>
<b>CaCl<sub>2</sub></b>	<b>0,33</b>	<b>0,14</b>	
<b>KCl</b>	<b>0,3</b>	<b>0,4</b>	
<b>MgCl<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O</b>		<b>0,1</b>	
<b>MgSO<sub>4</sub> 7H<sub>2</sub>O</b>		<b>0,1</b>	
<b>NaHCO<sub>3</sub></b>		<b>0,35</b>	
<b>Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 12H<sub>2</sub>O</b>		<b>0,12</b>	
<b>KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub></b>		<b>0,06</b>	
<b>Glucose</b>		<b>1</b>	
<b>Vermelho de fenol</b>		<b>0,02</b>	



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo mostra os resultados experimentais da presente dissertação. Primeiramente, fazendo um estudo preliminar do efeito das variáveis do processo nas propriedades dos filmes das ligas titânio-nióbio e a sua caracterização estrutural (XRD), morfológica (AFM e SEM) e química (XPS) e, posteriormente, baseado nos melhores resultados do efeito do teor de nióbio nas propriedades físico-químicas das ligas, investigar o seu possível uso como recobrimento de peças de aço AISI 316L para aplicações biomédicas. Nesta última etapa, foram realizadas as seguintes caracterizações: estrutural (XRD e TEM), mecânica (nanoindentação e ensaio de riscamento), morfológica (AFM e TEM), química (XPS e EDS) e eletroquímica (curvas de polarização em ambientes fisiológicos simulados).

### 4.1 Filmes finos preliminares

#### 4.1.1 Caracterização estrutural

Partindo do fato de que as ligas de Ti tipo  $\beta$  usadas em dispositivos ortopédicos envolvem, além de excelentes propriedades como baixa densidade, elevada resistência mecânica, excepcional resistência à corrosão e biocompatibilidade, foram depositados recobrimentos da liga Ti<sub>85</sub>Nb<sub>15</sub> (%at.) com a finalidade de se conhecer as condições ótimas de processamento para a obtenção de filmes tipo  $\beta$ . Baseados no histórico do sistema magnetron sputtering usado no presente trabalho, junto ao conhecimento da liga, foi possível escolher os parâmetros básicos de deposição (descritos no capítulo 3) e determinar que a variável mais sensível em relação à transformação de fases da liga é a temperatura do substrato; portanto, foram depositados filmes a diferentes temperaturas (capítulo 3). A Figura 4.1.1.1 mostra os difratogramas dos filmes finos de Ti<sub>85</sub>Nb<sub>15</sub> (%at.) depositados a diferentes temperaturas do substrato.

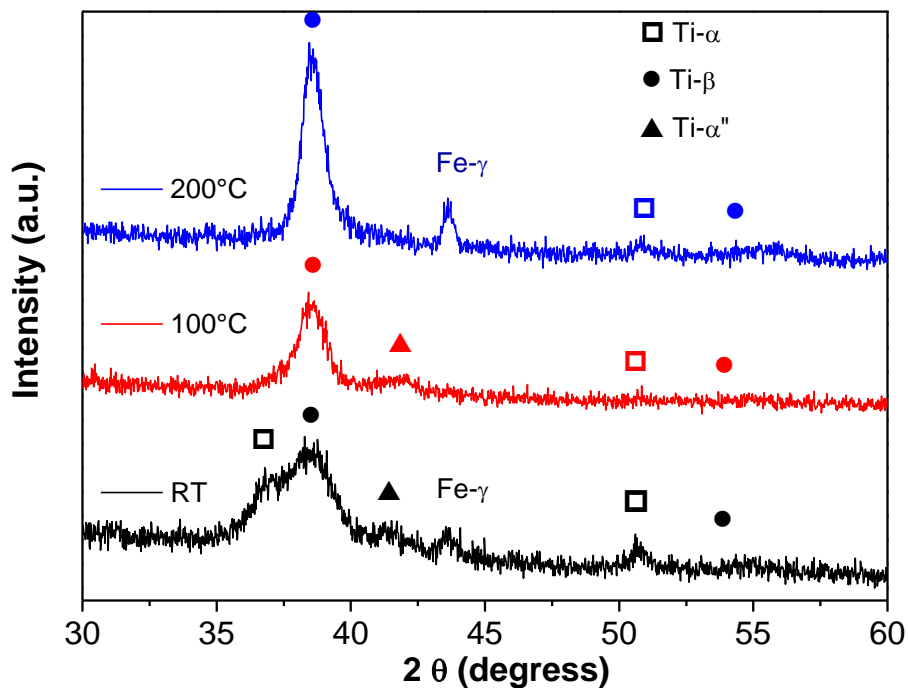


Figura 4.1.1.1 Difractogramas de raio X para as diferentes temperatura de substrato.

Observa-se a presença das fases  $\text{Ti-}\alpha$ ,  $\text{Ti-}\beta$ , e a fase martensítica  $\text{Ti-}\alpha''$  para o filme depositado à temperatura ambiente (RT). O filme depositado a uma temperatura de  $100^\circ\text{C}$  apresenta picos das fases  $\text{Ti-}\beta$  e  $\text{Ti-}\alpha''$ , além de uma diminuição da fase  $\text{Ti-}\alpha$ , evidenciada pela diminuição das intensidades dos picos desta fase. Para o filme depositado a  $200^\circ\text{C}$ , nota-se o desaparecimento das fases  $\text{Ti-}\alpha$  e martensítica  $\text{Ti-}\alpha''$ , e uma intensificação da intensidade do pico principal referente à fase  $\text{Ti-}\beta$  na direção [110]; o aumento da espessura homogeneiza somente a fase  $\text{Ti-}\beta$ , já que os filmes predominantes apresentaram uma espessura menor (500nm) do que os filmes finos finais (800 nm). Com os resultados de XDR pode-se notar que o aumento da temperatura do substrato favorece o crescimento e estabilização de filmes finos da fase  $\text{Ti-}\beta$ . Isto pode ser explicado da seguinte maneira: o aumento na temperatura do substrato eleva a mobilidade dos átomos e proporciona maior energia cinética no sistema, facilitando o rearranjo atômico durante o crescimento do recobrimento, diminuindo, assim, a energia de transformação da fase  $\text{Ti-}\beta$ . Conforme diferentes

autores, a energia dos íons (espécies contidas no plasma) que bombardeiam a superfície do filme durante a deposição tem uma influência na estrutura cristalográfica do material [55,103]. As mobilidades e os reordenamentos atômicos durante o crescimento dos filmes têm uma forte influência na sua composição, orientação cristalográfica e estrutura cristalina [3,4]. Isto pode ser devido ao fornecimento de energia adicional ao processo, mediante diferentes fontes próprias (plasma) ou externas, como a tensão de polarização, a temperatura do substrato, entre outras [55,64,104]. O plasma é uma fonte conveniente de espécies ativadas (átomos, elétrons, moléculas e íons), as quais podem ser utilizadas para superar a barreira de energia de ativação para uma reação química particular ou uma transformação de fase. Portanto, é possível sintetizar um compósito ou liga num ambiente de plasma a uma temperatura de substrato relativamente baixa, em comparação com os processos tradicionais, sempre e quando as condições energéticas necessárias sejam mantidas durante a deposição [55,64,103].

#### **4.1.2 Caracterização morfológica**

Para se analisar que efeito tinha a mudança da temperatura do substrato na morfologia dos filmes finos produzidos no presente trabalho, foram obtidas imagens de AFM das superfícies das amostras no modo não-contato. As imagens 2D e 3D podem ser vistas nas figuras 4.1.2.1 e 4.1.2.2, respectivamente.

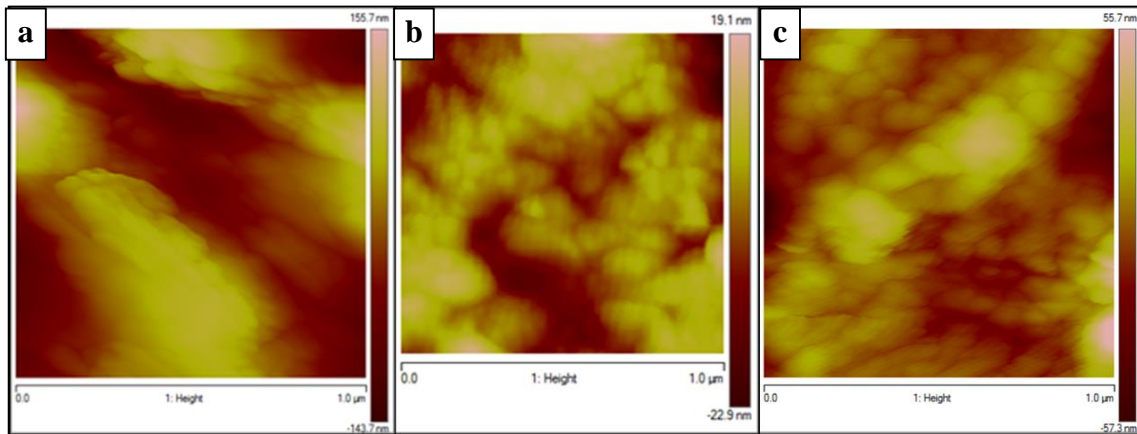


Figura 4.1.2.1 Imagens 2D de AFM para os filmes com temperaturas do substrato de: (a) RT, (b) 100°C e (c) 200°C.

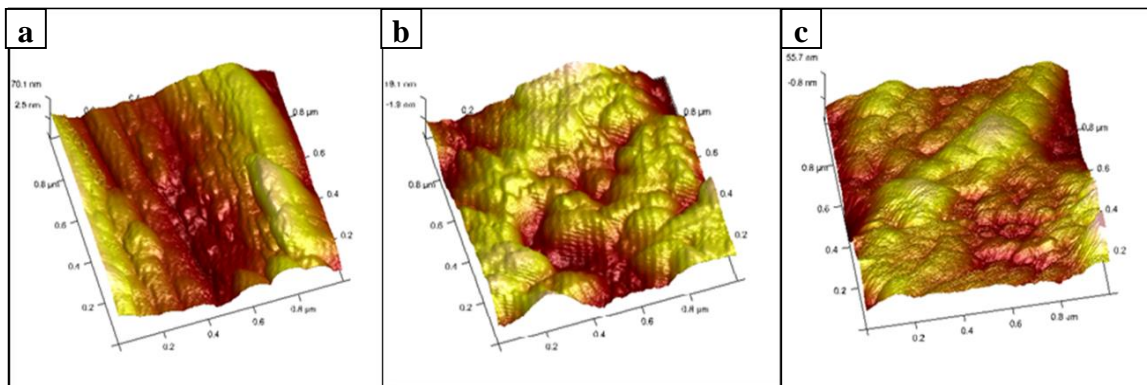


Figura 4.1.2.2 Imagens 3D de AFM para os filmes com temperaturas do substrato de: (a) RT, (b) 100°C, (c) 200°C.

Partindo das imagens obtidas e com o uso do *software* Nanooscope Analysis, foram determinados os tamanhos de grãos nanoestruturados dos recobrimentos para as diferentes temperaturas. Para os filmes depositados a temperatura ambiente (RT), foram encontrados tamanhos de grão em torno de  $28 \pm 8$  nm; para os filmes depositados a 100°C, foram obtidos valores de  $40 \pm 9$  nm; e para os filmes depositados a uma temperatura do substrato de 200°C, os tamanhos de grão foram de  $105 \pm 9$  nm. De acordo com os valores encontrados para os filmes depositados às diferentes temperaturas, é evidente que um aumento na temperatura do substrato representa um aumento no tamanho de grão médio dos filmes crescidos. Isto pode ser devido ao fato que o aumento da

temperatura do substrato aumenta a mobilidade dos átomos na superfície do filme durante o crescimento, melhorando os processos difusivos [5,105]. Durante o crescimento de um filme fino depositado por *sputtering*, temos fenômenos que incluem a nucleação, o crescimento, a colisão e a coalescência de ilhas, onde, dependendo da taxa de mobilidade dos átomos na superfície, podem ocorrer fenômenos difusivos necessários para gerar segregações nas bordas de grão (força motriz do crescimento de grão) ou nucleação de novas ilhas e, portanto, quanto maior for a temperatura, o processo apresentará uma alta difusividade, favorecendo assim o crescimento de grão e suprimindo a nucleação de novas ilhas [106,107].

Por último, com a finalidade de se observar a morfologia na interface dos filmes finos da liga  $Ti_{85}Nb_{15}$ , foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (HRSEM) da secção transversal de uma amostra depositada sobre silício a  $200^{\circ}C$  (figura 4.1.2.3). Pode-se observar que o recobrimento é contínuo e não apresenta trincas nem deformações severas.

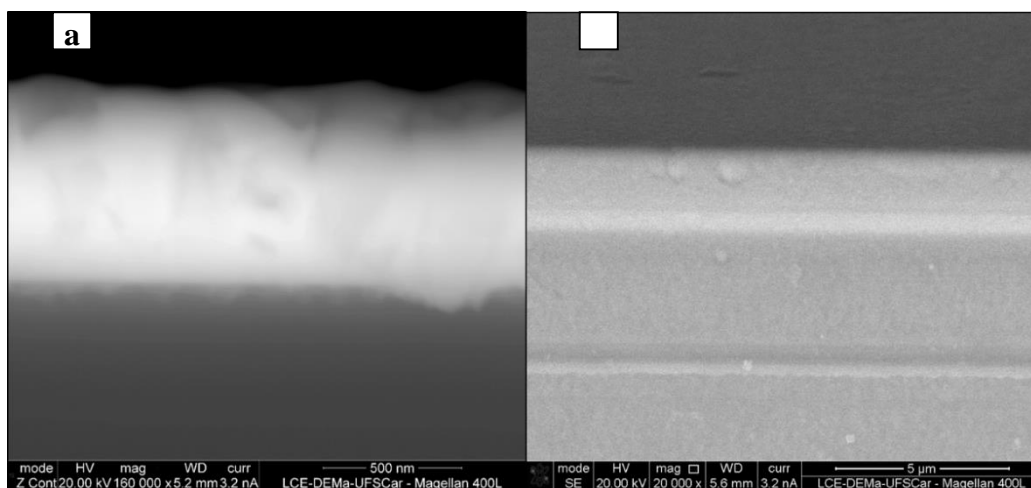


Figura 4.1.2.3 Micrografias de HRSEM da secção transversal do filme  $Ti_{85}Nb_{15}$ :  
(a) no modo BSE e (b) no modo SE.

#### 4.1.3 Caracterização química de superfície

Seguindo a metodologia proposta no capítulo 2 para as análises de XPS das ligas de Ti-Nb, foram obtidos os espectros exploratórios para os filmes depositados às diferentes temperaturas do substrato (figura 4.1.3.1).

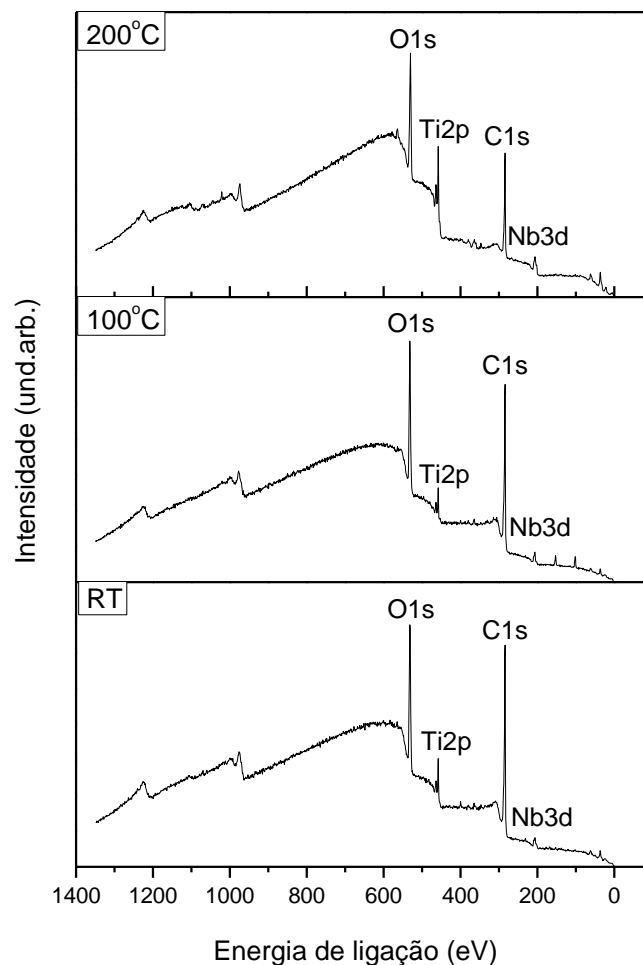


Figura 4.1.3.1 Espectros exploratórios obtidos por XPS para os filmes finos de Ti-Nb depositados às diferentes temperaturas de substrato.

A partir dos espectros obtidos foi possível confirmar que, para todas as temperaturas de substrato, além dos metais que constituem a liga, apenas C e O estão presentes nas superfícies das amostras. Em nenhum filme foi detectado quaisquer traços de Fe, Cr, Ni ou outros elementos que compõem o aço inoxidável, sugerindo um bom recobrimento dos substratos pelos filmes. O pico de carbono observado em todos os espectros corresponde à contaminação da superfície. Posteriormente foi realizada a quantificação dos elementos (Tabela 4.1.3.1), mostrando que não há uma variação considerável na composição da superfície do filme com o aumento da temperatura do substrato.



Tabela 4.1.3.1 Porcentagem atômica dos filmes de Ti-Nb depositados às diferentes temperaturas e as razões entre as composições atômicas obtidas por XPS.

Amostra	C	Nb	O	Ti	Relação Ti/Nb
RT	73,25	0,74	22,93	3,07	0,81/0,19
100	72,15	0,50	25,35	2,19	0,82/0,18
200	56,11	1,76	32,76	9,73	0,85/0,15

### 3.2 Filmes finos finais

Partindo dos resultados obtidos para os filmes da liga  $Ti_{85}Nb_{15}$  (%at.) depositados sobre o aço 316L às diferentes temperaturas do substrato, optou-se por trabalhar a uma temperatura de 200°C, já que para esta temperatura os filmes finos preliminares apresentaram as melhores propriedades morfológicas e estruturais, alcançando 100 % de fase Ti- $\beta$  para um baixo teor de elemento estabilizador da fase  $\beta$ . Isto é uma vantagem na fabricação de dispositivos biomédicos devido ao fato da fase Ti- $\beta$  apresentar melhores propriedades mecânicas, como um baixo módulo de elasticidade, além da resistência à corrosão e biocompatibilidade, características estas que são desejáveis para aplicações em implantes ortopédicos e odontológicos. Em sequência, procedeu-se com as análises do efeito do aumento do teor do elemento de liga nas propriedades dos recobrimentos através das sínteses e caracterizações propostas na metodologia (capítulo 3).

#### 4.2.1 Caracterização estrutural e morfológica

Estudar profundamente a morfologia e a estrutura cristalina dos materiais é de vital importância, pois propriedades físicas dependem de tais características, portanto o conhecimento destas permitirá prever e correlacionar o seu comportamento para uma aplicação. Com esse fim, foram utilizadas técnicas de longo (XRD) e curto alcance (TEM). A Figura 4.2.1.1 apresenta os difratogramas de raio X dos recobrimentos das ligas Ti-Nb para as diferentes concentrações de

Nb, nos quais pode-se observar unicamente a presença da fase Ti- $\beta$  caracterizada pelos picos referentes às difrações nos planos cristalográficos (110), (200), (211) e (220), que coincidem com a ficha do JCPDS.

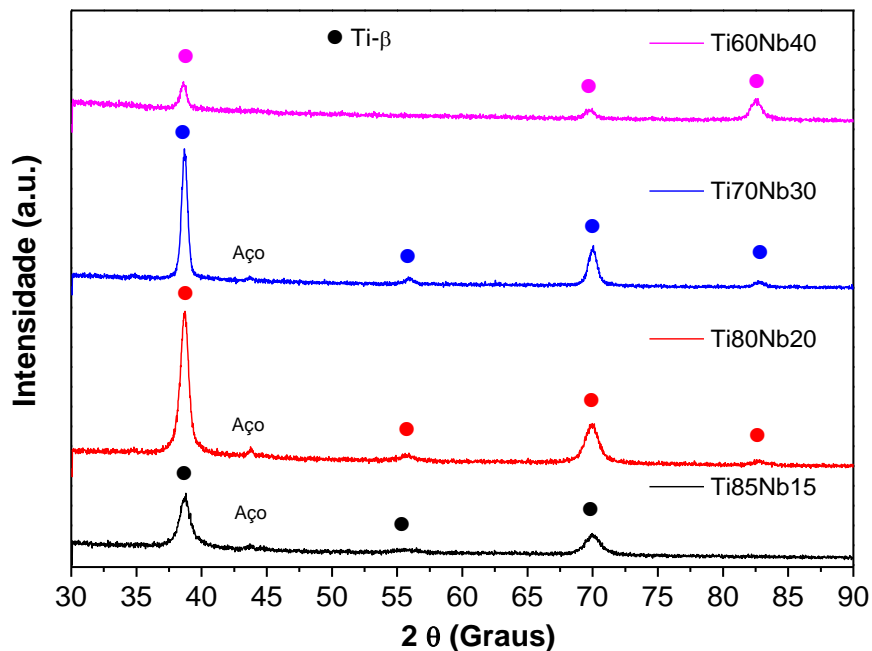


Figura 4.2.1.1 Difratoogramas de raios X das ligas de Ti-Nb para os diferentes teores de nióbio.

Também foram observados um aumento e uma posterior diminuição da intensidade do pico referente à difração no plano (110), assim como mudanças nos picos das outras orientações cristalográficas, com o aumento do teor de nióbio. Isto é devido a mudanças nas orientações preferenciais dos recobrimentos durante o crescimento influenciadas pelo aumento do elemento de liga. Os mecanismos de crescimento também são afetados pelo teor de Nb. O crescimento de filmes finos é um processo complexo que envolve fenômenos energéticos e físicos que geram materiais na sua maioria fortemente orientados, em que a textura depende das interações entre as energias de deformação e a energia de superfície, o bombardeamento atômico e a mobilidade dos átomos. Quando a energia de superfície domina o crescimento, o filme cresce nas direções de menor energia superficial, que normalmente são os planos mais compactos, dependendo da estrutura cristalina. No caso da fase Ti- $\beta$ , tem-se

uma estrutura do tipo CCC com crescimento na direção (110) paralela à superfície do substrato [107,108]. Aliás, pode-se dizer que este comportamento ocorre em filmes finos de baixo teor de nióbio (15 e 20%at.) [91].

No caso do processo ser dominado pela energia de deformação, o crescimento será favorecido nas direções que apresentem as menores energias de deformação elástica [108,109]. A energia elástica depende dos módulos elásticos médios que atuam em cada plano, portanto é esperado que o aumento na energia de deformação favoreça o crescimento dos planos que seriam mais deformados, que para os sistemas CCC, especialmente as ligas de Ti-Nb, é a família {111} [110].

O aumento na energia de deformação pode ser devido ao teor de elementos de liga que induzem uma maior quantidade de esforços residuais, aumentando assim a energia de deformação e gerando um leve deslocamento dos picos de difração das posições teóricas [91,111,112] (Figura 4.2.1.2).

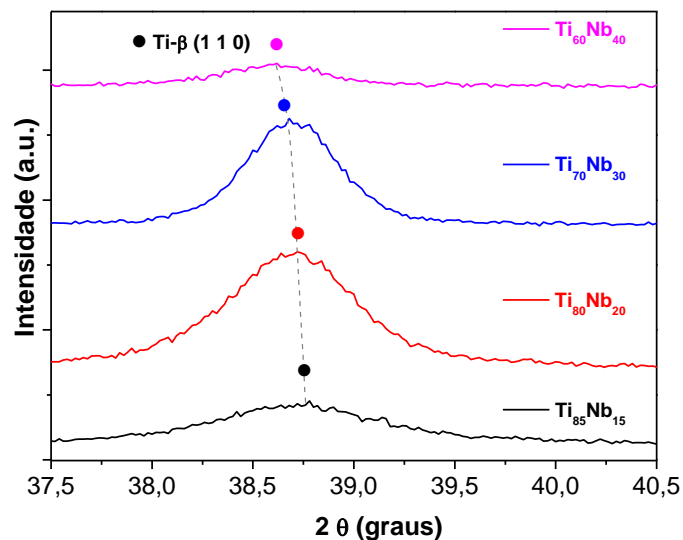


Figura 4.2.1.2 Difractogramas de raios X das ligas de Ti-Nb mostrando a mudança na posição e na intensidade devido aos câmbios na textura.

Por último, as mudanças na textura podem ser explicadas através das interações das espécies envolvidas no processo. Durante o crescimento de filmes finos, a superfície é constantemente impactada por diferentes tipos de espécies contidas no plasma (moléculas, íons e/ou átomos) com alta energia. A magnitude deste bombardeio pode mudar, dependendo da quantidade e da massa das espécies que estão envolvidas na formação do recobrimento. Assim, o aumento no teor do elemento de liga, o nióbio o qual apresenta uma massa atômica maior que a do titânio, causa o aumento do número de espécies e da massa total de átomos metálicos no plasma, ocasionando um bombardeio mais intenso nos planos compactos do filme, mudando a textura [109,112,113].

Todos esses fenômenos, bem como as variáveis do processo, afetam a morfologia do filme durante o crescimento, já que essas interações influenciam a evolução estrutural que apresenta o recobrimento e que muda com o aumento da espessura. Para analisar a evolução na microestrutura dos filmes com o aumento do teor do elemento de liga são apresentadas as micrografias da seção transversal do recobrimento da liga  $Ti_{85}Nb_{15}$  obtidas por TEM nas figuras 4.2.1.3 e 4.2.1.4.

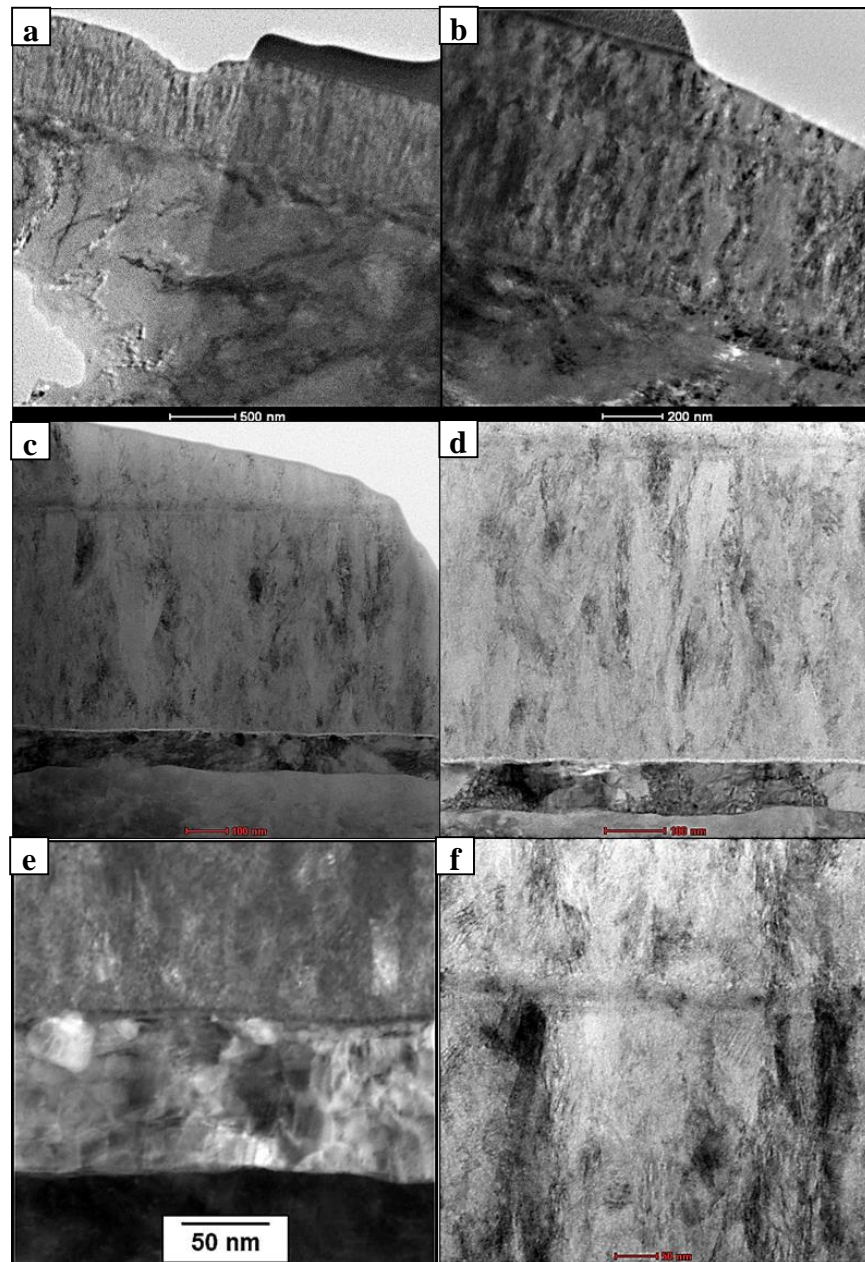


Figura 4.2.1.3 Micrografias obtidas por TEM: (a) e (b) com baixa ampliação, mostrando a amostra preparada por FIB da liga  $Ti_{85}Nb_{15}$ ; micrografias de STEM-BF (campo claro) mostrando (c) a microestrutura geral do filme fino com o substrato na parte inferior da imagem e (d) detalhe com o respectivo padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAED) geral do filme, mostrando a textura no eixo de zona  $[1\ 1\ 1]$  da fase  $Ti-\beta$ ; (e) micrografia de STEM-ADF (campo escuro anelar) mostrando em detalhe o tipo de crescimento camada-ilha e (f) micrografia de STEM-BF mostrando detalhe da parte superior do filme com crescimento colunar dos grãos nanométricos.

Das micrografias apresentadas na figura 4.2.1.3, pode-se destacar que a área analisada foi muito fina (a e b), o que permitiu mostrar que esta liga apresenta um tipo de crescimento camada-ilha, com uma camada inicial de grãos equiaxiais e depois um crescimento do tipo colunar correspondente à zona II do diagrama de Thornton (c, e, f). Também foi realizada a difração de elétrons de área selecionada (SAED) geral do filme, que mostra a textura no eixo de zona [1 1 1] (d), o que confirma o crescimento preferencial na direção [1 1 0] normal ao substrato, observado por XRD. Posteriormente foi realizado um mapeamento químico por meio da técnica EDS, o qual mostrou recobrimentos do tipo misto com uma homogeneidade na distribuição dos elementos de liga, que são característicos das soluções solidas sem presença de difusão na interface substrato-recobrimento (figura 4.2.1.4).

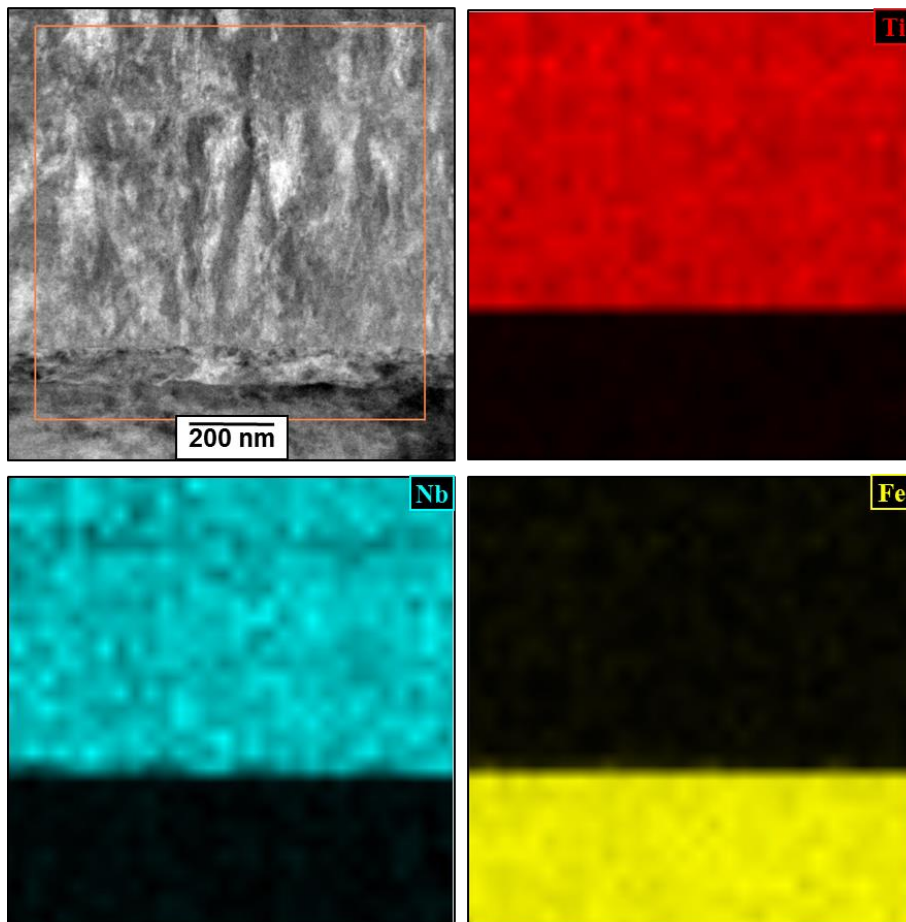


Figura 4.2.1.4 Micrografias obtidas por STEM que mostram os mapas elementares de EDS da amostra  $Ti_{85}Nb_{15}$  com a distribuição de (b) Ti, (c) Nb e (d) Fe.

A amostra com um 20 % at de nióbio (figura 4.2.1.5) mostra imagens da seção transversal da amostra em diferentes magnificações com uma estrutura composta por uma camada primaria de grãos muito finos e posteriormente, um crescimento tipo colunar onde pode-se ver regiões características das zona II e a zona T do diagrama de Thornton.

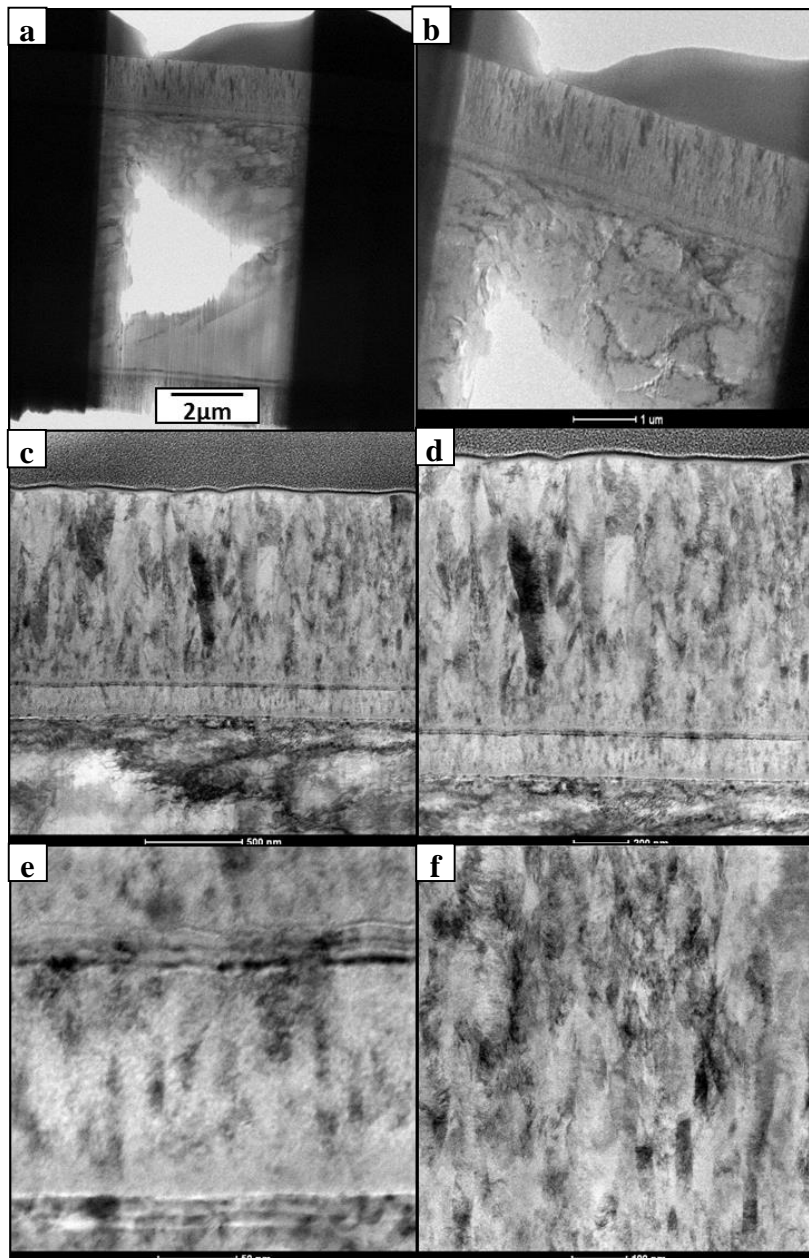


Figura 4.2.1.5 Micrografias obtidas por TEM: (a) e (b) com baixa ampliação, mostrando a amostra preparada por FIB do filme  $Ti_{80}Nb_{20}$  ; micrografias obtidas por STEM-BF (campo claro) mostrando (c) a microestrutura geral do filme fino

com o substrato na parte inferior da imagem e (d) em detalhe com o respectivo padrão de SAED geral do filme, mostrando a textura no eixo de zona [1 1 1] de Ti- $\beta$ ; (e) micrografia obtida por STEM-ADF (campo escuro anelar) mostrando em detalhe a camada inicial de grãos finos; (f) micrografia de STEM-BF mostrando detalhe da parte superior do filme com crescimento colunar dos grãos nanométricos.

Também foi feito o mapeamento químico pela técnica de EDS (Figura 4.2.1.6), para se verificar a distribuição dos elementos da liga (b) e (c) e o aço (d) na seção transversal da amostra; pode-se notar uma estrutura do tipo mista, que não apresenta a difusão de elementos na interface, mas tem uma pequena concentração de nióbio na interface entre os grãos finos e a estrutura colunar.

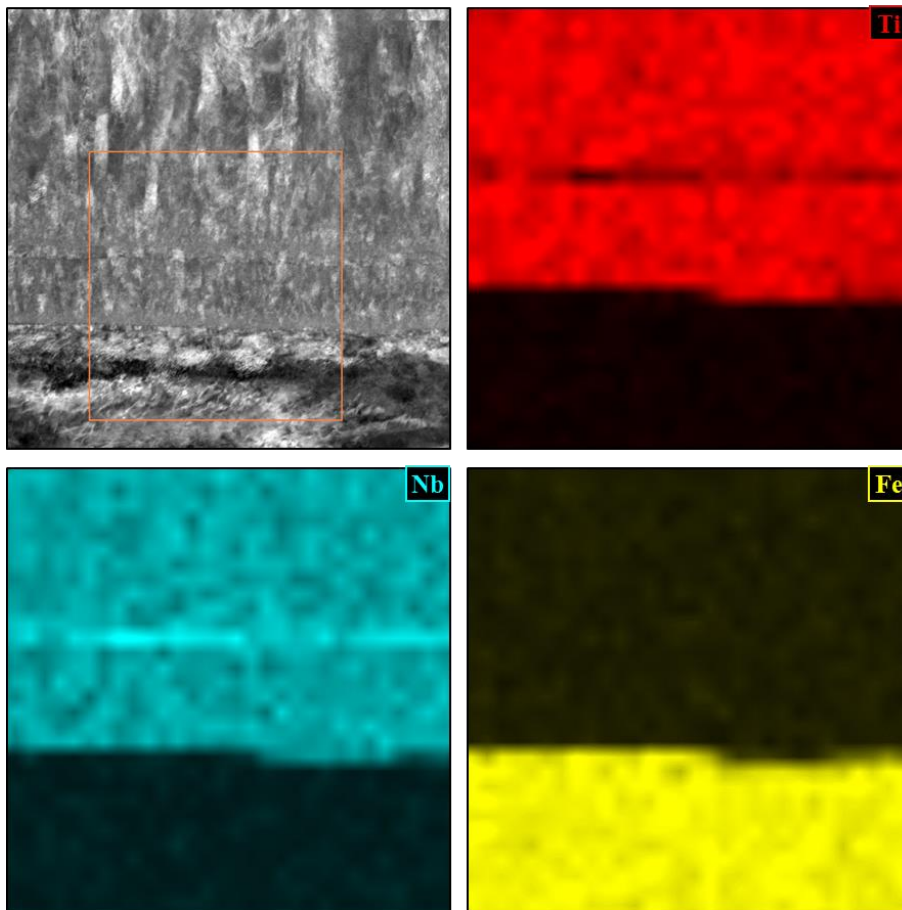


Figura 4.2.1.6 Micrografias obtidas por STEM que mostram os mapas elementares de EDS da amostra  $Ti_{80}Nb_{20}$  com a distribuição de (b) Ti, (c) Nb e (d) Fe.



Para a amostra de  $Ti_{70}Nb_{30}$  (figura 4.2.1.7), foi notada uma mudança na morfologia do crescimento do filme, evidenciada por um crescimento do tipo ilhas, que não apresenta uma camada de grãos primários e um crescimento de grãos colunares, com disputa de crescimento típica da zona T do digrama de Thornton.

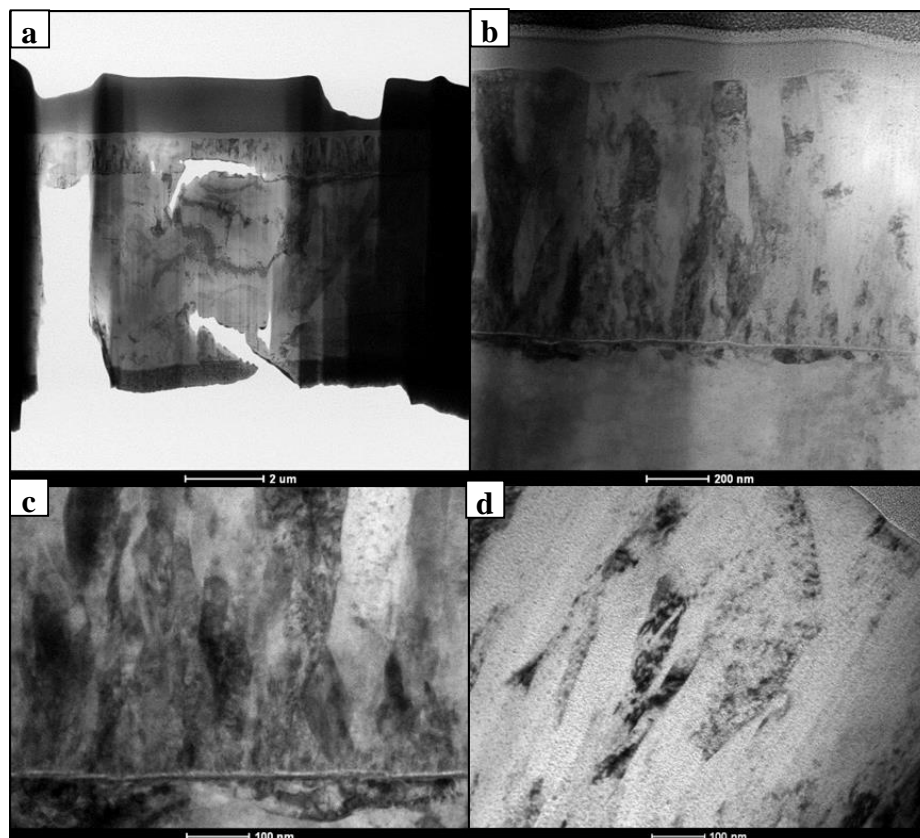


Figura 4.2.1.7 Micrografias obtidas por TEM: (a) com baixa ampliação, mostrando a amostra preparada por FIB da liga  $Ti_{70}Nb_{30}$ ; micrografias obtidas por TEM-BF (campo claro) mostrando a (b) microestrutura geral do filme fino com o substrato na parte inferior da imagem e (c) em detalhe com o respectivo padrão de SAED geral do filme mostrando textura no eixo de zona  $[1\ 1\ 1]$  de  $Ti-\beta$ ; (d) micrografia de BF mostrando em detalhe o crescimento do tipo zona T.

Para a concentração de 30%at. de Nb ( $Ti_{70}Nb_{30}$ ), foi detectada a presença de uma fase nanométrica que poderia corresponder a  $Ti-\omega$ , utilizando-se a focalização das manchas ("spots") de difração não correspondentes à fase  $Ti-\beta$  na direção  $[203]$  e fazendo imagens na região no modo de campo escuro (figura

4.2.1.8). Estes resultados corroboram aqueles reportados por outros autores, que identificaram esta fase para teores de nióbio similares em processo fora do equilíbrio [53,54]. Desta forma, poderia-se demonstrar que as técnicas de PVD envolvem processos fora do equilíbrio, permitindo a formação de fases metaestáveis devido às mudanças bruscas nas condições energéticas do sistema [112].

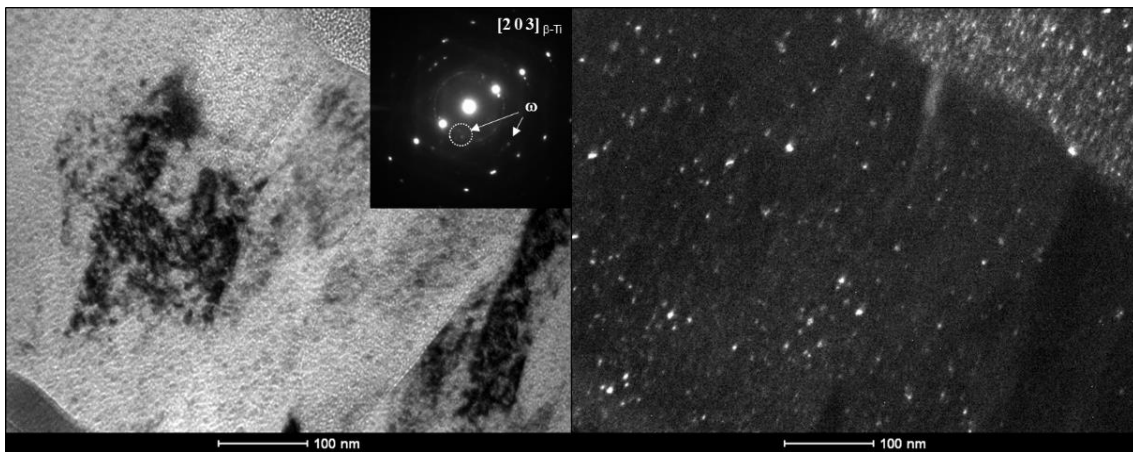


Figura 4.2.1.8 Micrografias obtidas por TEM: (a) da amostra preparada por FIB da liga Ti<sub>70</sub>Nb<sub>30</sub>, campo claro (BF) e (b) campo escuro (DF), mostrando precipitados nanométricos da fase  $\omega$  e, em detalhe na parte superior, o respectivo padrão de SAED no eixo de zona [2 0 3] de Ti- $\beta$  com manchas associadas à fase  $\omega$ .

Ao mesmo tempo foi realizado o mapeamento químico com EDS, mostrando que as outras amostras apresentam uma distribuição homogênea dos elementos de liga sem a presença de difusão de elementos na interface substrato-recobrimento (figura 4.2.1.9).

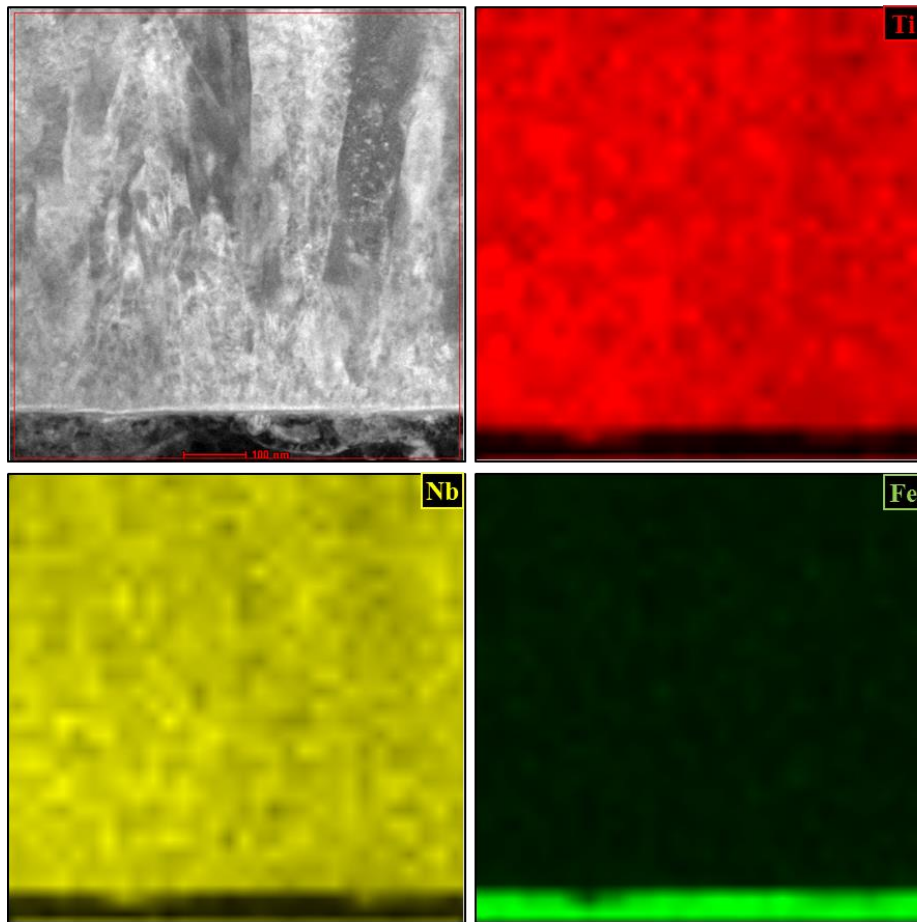


Figura 4.2.1.9 Micrografias obtidas por STEM que mostram os mapas elementares de EDS da amostra  $Ti_{70}Nb_{30}$  com a distribuição de (b) Ti, (c) Nb e (d) Fe.

Por último, a figura 4.2.1.10 apresenta as micrografias obtidas por TEM para a amostra de  $Ti_{60}Nb_{40}$ , mostrando uma estrutura definida correspondente à zona T do diagrama de Thornton, com um aumento no tamanho de grão colunar em relação à amostra anterior.

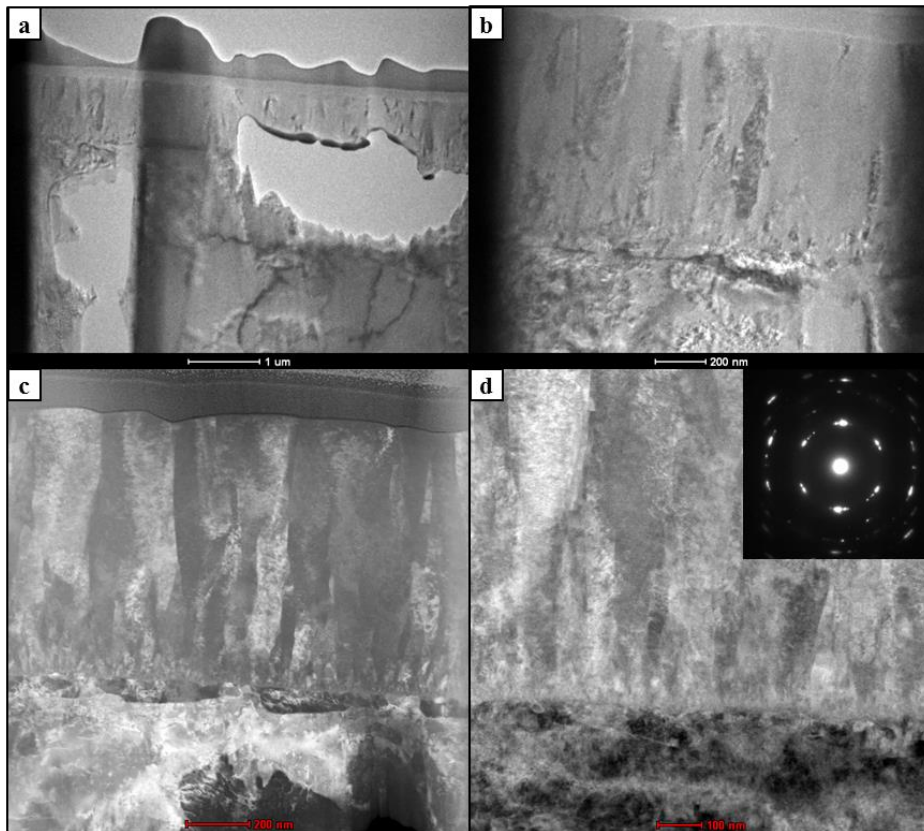


Figura 4.2.1.10 Micrografias obtidas por TEM: (a) com baixa ampliação, mostrando a amostra preparada por FIB da liga  $Ti_{60}Nb_{40}$ ; micrografias obtidas por STEM-ADF (campo obscuro anelar) mostrando (b) a microestrutura geral do filme fino com o substrato na parte inferior da imagem e (c) em detalhe com o respectivo padrão de SAED geral do filme mostrando textura no eixo de zona  $[1\ 1\ 1]$  de  $Ti-\beta$ ; (d) micrografia de BF mostrando em detalhe o crescimento do tipo zona T.

De forma semelhante, outro mapeamento químico foi realizado para observar a distribuição dos elementos na interfase (Figura 4.2.1.11), obtendo-se resultados similares aos mostrados pelas amostras anteriores.

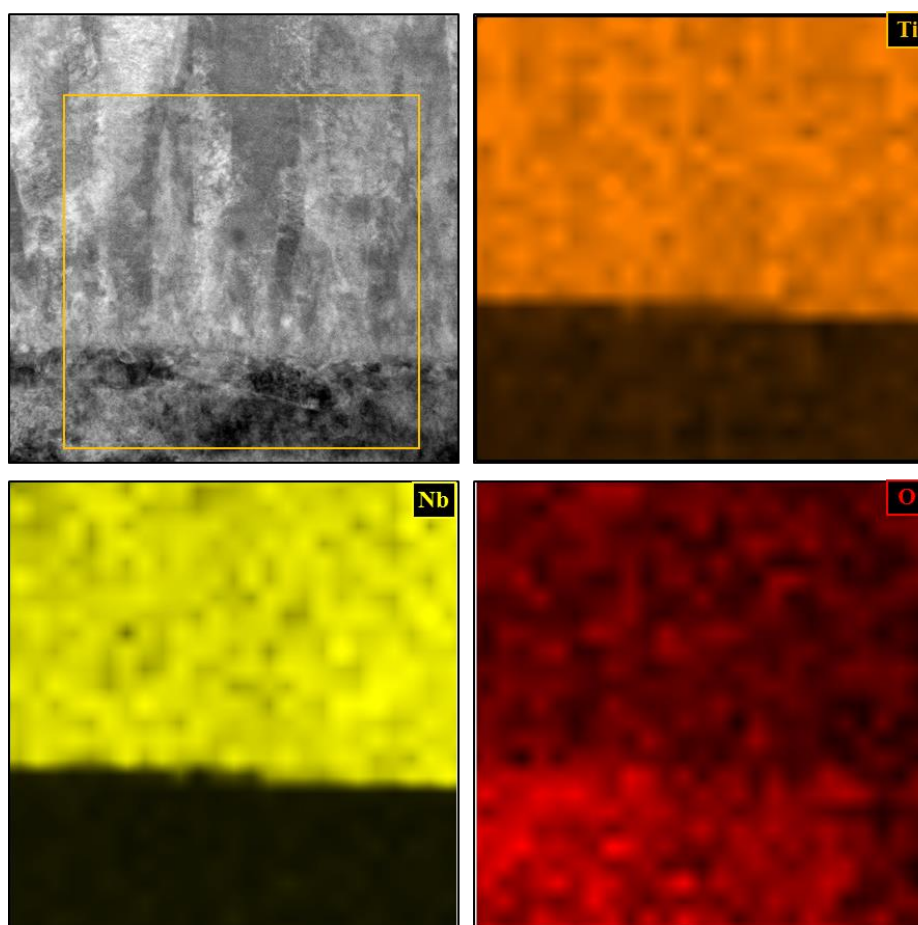


Figura 4.2.1.11 Micrografias obtidas de STEM, no modo campo escuro anelar (ADF), que mostram os mapas elementares de EDS da amostra  $Ti_{60}Nb_{40}$  com a distribuição de (b) Ti, (c) Nb e (d) O.

Baseado nos resultados apresentados, pode-se dizer que os aumentos no teor do elemento de liga (no presente caso, o nióbio) modificam a dinâmica de crescimento do filme, alterando a sua textura (mostrado nos resultados de XRD), modificando a temperatura de fusão da liga e a morfologia do recobrimento, passando de um crescimento do tipo camada-ilha com um crescimento colunar característico da zona II do diagrama de Thornton, para um crescimento do tipo ilha com uma estrutura colunar característica da zona T. Partindo do fato que a evolução da estrutura e a morfologia dos filmes finos policristalinos é um fenômeno muito complexo que altera as suas características em cada etapa de crescimento, o qual ocorre através de estágios consecutivos caracterizados por processos específicos da estrutura da evolução (nucleação,

crescimento de ilhas, coalescência de ilhas, formação de ilhas policristalinos e canais, desenvolvimento da estrutura contínua e crescimento da espessura) e que podem ser modificados por aditivos, contaminantes, dopantes ou elementos de liga, assim como elementos reativos (*sputtering* reativo), pode-se descrever o processo de crescimento dos filmes analisados baseados nos modelos estudados por I. Petrov *et al.*[107], P.B Barna *et al.* [114] e S Mahieu *et al.* [19].

No caso da liga  $Ti_{85}Nb_{15}$ , o efeito do nióbio não é considerável, pois os átomos chegam à superfície do substrato formando pequenos núcleos nos quais o crescimento é determinado pela migração de átomos para as regiões intergranulares, progredindo a partir dos grãos inicialmente gerados que cresceram nos planos termodinamicamente mais estáveis. Tem-se que ressaltar que a presença de impurezas ou elementos de liga (inclusive na escala de monocamada) modifica o mecanismo de crescimento [98]. Isto resulta num crescimento tipo camada-ilha e num crescimento colunar do tipo zona II. Para a liga  $Ti_{80}Nb_{20}$ , o teor de nióbio é pouco significativo, fazendo com que os grãos inicialmente gerados cresçam em direções preferenciais, mas sem inibição do crescimento dos demais grãos, resultando numa mistura de tipos de crescimento, com predominância da zona T com algumas regiões da zona II. Na liga  $Ti_{70}Nb_{30}$ , onde o teor de nióbio já é considerável, ocorre a competição inicial do crescimento preferencial a partir de grãos iguais, fazendo com que os planos favorecidos ultrapassem a camada inicial, ganhando o crescimento competitivo. No final é obtida a estrutura de grãos em forma de V característica da zona T, delimitada pelos planos favoráveis na parte superior e os planos desfavoráveis orientados na direção de crescimento nas fases laterais. Finalmente, para a amostra  $Ti_{60}Nb_{40}$ , o teor de nióbio é significativo, ocorrendo um crescimento pronunciado do tipo zona T.

Essas mudanças também foram observadas na morfologia superficial pelas medidas de AFM, que evidenciou uma dispersão de tamanhos de grãos, mas notou-se um aumento no tamanho de grão dos filmes com o aumento do teor de nióbio (figuras 4.2.1.12 e 4.2.1.13).

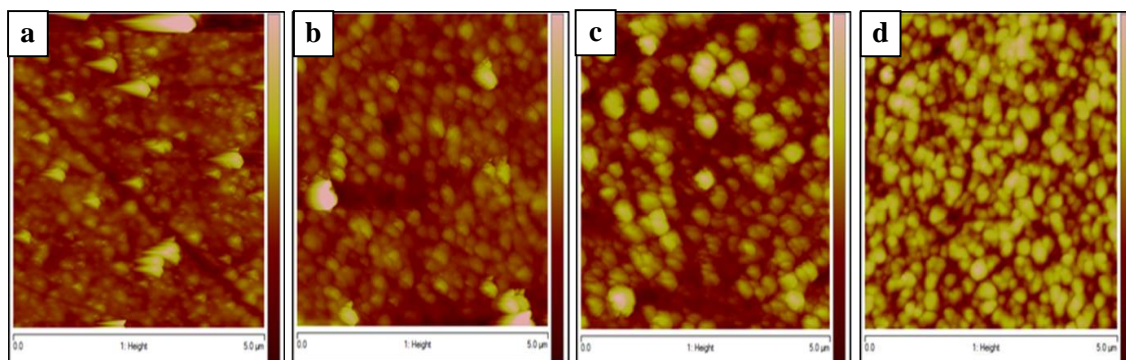


Figura 4.2.1.12 Imagens obtidas por AFM para os filmes com diferentes teores de nióbio: (a)  $Ti_{85}Nb_{15}$ , (b)  $Ti_{80}Nb_{20}$ , (c)  $Ti_{70}Nb_{30}$  e (d)  $Ti_{60}Nb_{40}$ .

Também foi observado um aumento no tamanho de grão médio para o filme fino final de  $Ti_{85}Nb_{15}$  ( $197 \pm 78$  nm) em comparação com o filme fino preliminar de  $Ti_{85}Nb_{15}$  ( $105 \pm 9$  nm), depositados nas mesmas condições de processo, o que confirma o fato de que as propriedades dos filmes finos podem mudar com o aumento da sua espessura [116]. No filme fino de  $Ti_{80}Nb_{20}$  há um leve aumento ( $203 \pm 80$  nm) em relação ao filme com 15% at. de Nb, que pode estar ligado à morfologia do crescimento misto, o qual altera os processos de nucleação e coalescência dos grãos. Por último, as amostras com 30 e 40 %at. de Nb mostraram um aumento notável no tamanho de grão ( $216$  e  $222 \pm 80$  nm, respectivamente).

Essas mudanças foram estudadas 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 [107,114,117].

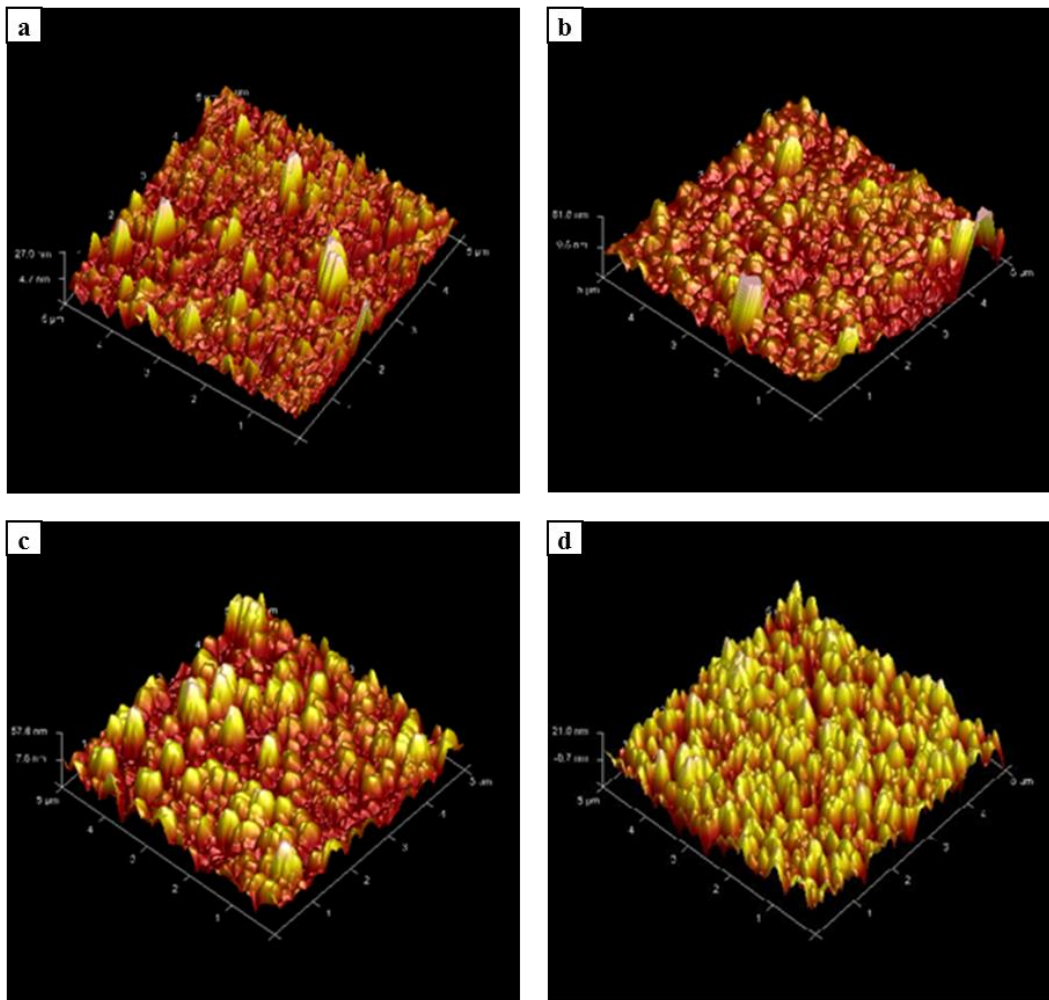


Figura 4.2.1.13 Imagens 3D obtidas por AFM para os filmes com diferentes teores de nióbio: (a)  $Ti_{85}Nb_{15}$ , (b)  $Ti_{80}Nb_{20}$ , (c)  $Ti_{70}Nb_{30}$  e (d)  $Ti_{60}Nb_{40}$ .

#### 4.2.2 Caracterização mecânica

Utilizando a metodologia descrita no capítulo 3, foram feitas medidas de dureza e módulo de elasticidade para os diferentes filmes e os resultados estão mostrados na Tabela 4.2.2.1, onde notam-se que foram obtidos menores valores do módulo de elasticidade para os recobrimentos analisados em comparação com as ligas utilizadas comercialmente, bem como valores de dureza iguais ou superiores aos valores destas, o que valida o seu uso para melhorar as propriedades de implantes médicos.



Tabela 4.2.2.1 Valores de módulo de elasticidade e dureza para os recobrimentos das ligas Ti-Nb e dos materiais usados comercialmente na fabricação de implantes médicos.

Material	Módulo de elasticidade (GPa)	Dureza (GPa)
Inox 316 L	200-220	4,8-5
Ligas Co	220-230	-
Ti	120-150	6
<b>Ti<sub>85</sub>Nb<sub>15</sub></b>	<b>92,32</b>	<b>6,01</b>
<b>Ti<sub>80</sub>Nb<sub>20</sub></b>	<b>94,91</b>	<b>6,80</b>
<b>Ti<sub>70</sub>Nb<sub>30</sub></b>	<b>95,43</b>	<b>7,40</b>
<b>Ti<sub>60</sub>Nb<sub>40</sub></b>	<b>91,82</b>	<b>5,38</b>

O efeito do aumento no teor do elemento de liga nas propriedades mecânicas do recobrimento pode ser observado na figura 4.2.2.1, na qual temos um comportamento similar para a dureza e o módulo, com poucas variações neste último para pequenos teores de Nb. No caso da dureza dos recobrimentos analisados, verifica-se um incremento com o aumento no teor de Nb, o qual pode ser devido ao fenômeno de endurecimento por solução sólida, que no caso da amostra com 30%at. de Nb é maior devido à presença da fase  $\omega$ . Para a amostra com 40%at. de Nb foi observada uma redução significativa na sua dureza em comparação com as outras amostras, o que pode estar relacionada ao aumento considerável dos tamanhos dos cristalitos e dos grãos [91,118]. Os tamanhos dos cristalitos vão de  $10,3 \pm 0,3$  nm, para a liga com 15 %at. de Nb, até  $17,1 \pm 0,9$  nm, para a liga com 40 %at. de Nb; os tamanhos dos grãos vão de  $105 \pm 9$  nm até  $222 \pm 80$  nm, respectivamente.

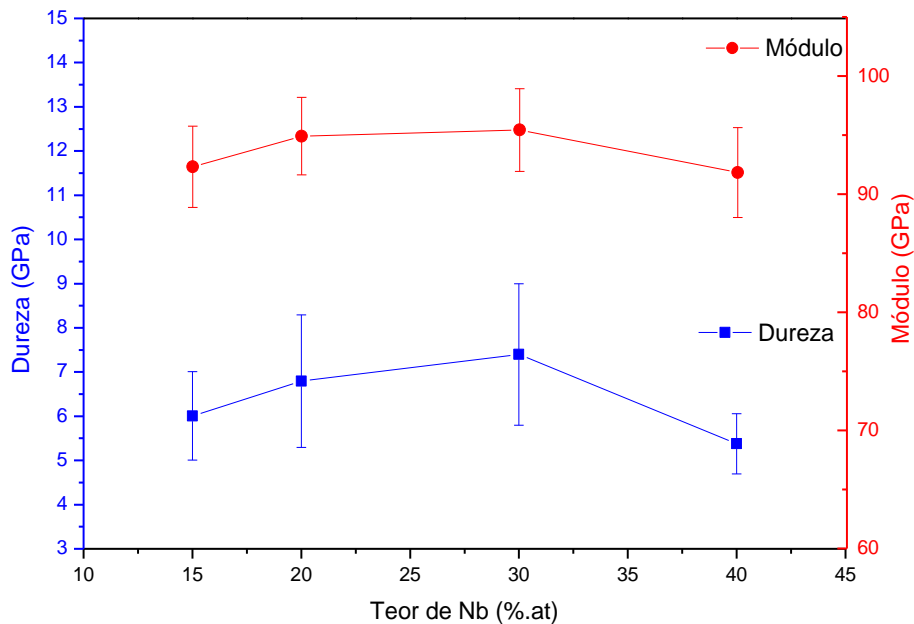


Figura 4.2.2.1 Variação do módulo de elasticidade e da dureza em função do teor de nióbio.

Os módulos de elasticidade dos filmes analisados aumentaram com o aumento do teor de Nb até 30%at. Embora muitos pesquisadores relatem que o aumento do teor de Nb causa a diminuição do módulo de elasticidade, no caso de filmes finos nanoestruturados um fator como a textura teria uma maior influência na mudança desta propriedade para pequenas variações no teor do elemento de liga. Este comportamento foi observado nos resultados de XRD, que mostram que a orientação preferencial da fase Ti- $\beta$  dos recobrimentos muda da direção [110] para a direção [111] com o aumento do teor de Nb. Há estudos que corroboram esta mudança e demonstram que o módulo de elasticidade medido ao longo da direção [111] é maior que na direção [110] para ligas de Ti-Nb com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) [40,91]. No caso da liga com 40% at., a diminuição no valor do módulo de elasticidade poder ser devida ao aumento no parâmetro de rede (3,294 Å) em comparação com a amostra com 15% at. (3,282 Å), o qual está de acordo com o esperado [40,53], podendo indicar uma tendência que esse efeito ocorra para teores maiores.

### 4.2.3 Aderência

Com a finalidade de se obter uma referência da adesão dos recobrimentos depositados, foram realizados ensaios de riscamento com a aquisição de imagens por microscopia confocal e SEM para se observar a forma geral do canal de desgaste. Os resultados mostraram que para nenhum dos filmes analisados houve desprendimento do substrato devido à alta deformação plástica conjunta para o sistema recobrimento/substrato, garantido sua integridade. Isso mostra a boa adesão, pois a falha é observada apenas no recobrimento [119], o que valida esses substratos para a sua aplicação biomédica. Devido ao fato dos materiais do sistema substrato/recobrimento avaliados serem dúcteis, a falha do recobrimento é determinada pelos tipos de defeitos gerados após o riscamento [119]. Os modos de falha apresentados para todos os casos foram do tipo deformação plástica, junto com pequenas falhas do tipo lascamento ("spallation") e afivelamento ("buckling spallation"), os quais são produzidos como resultado do campo de esforços de compressão gerados pelo penetrador em movimento [119,120]. Estes últimos são caracterizados pelo espalhamento do material recoberto causado pela deformação do sistema e na geração de arcos quase semicirculares que aparecem na frente dos sulcos. Esta deformação em regiões perto da frente do penetrador faz com que as partículas do recobrimento sejam jogadas no fundo do sulco de riscamento, ocasionando a formação de trincas [120]. A figura 4.2.3.1 mostra as falhas geradas no ensaio de riscamento para as amostras avaliadas.

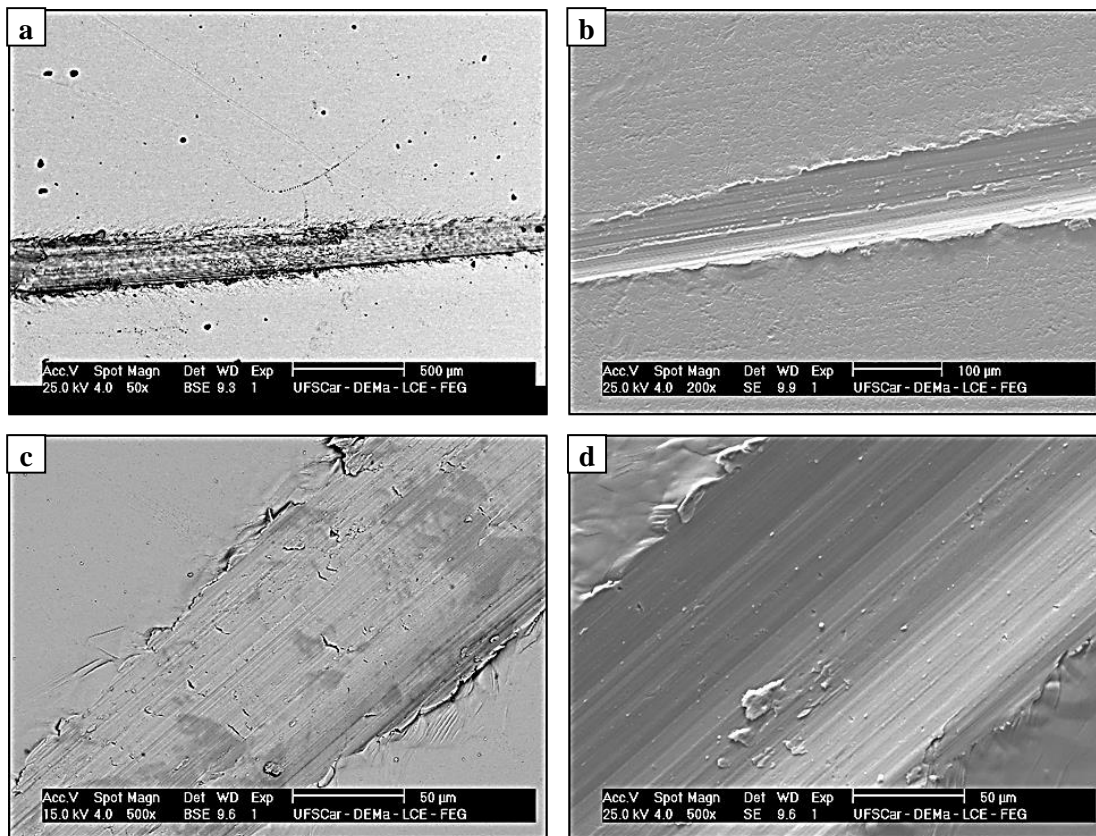


Figura 4.2.3.1 Micrografias obtidas por SEM nos modos SE e BSE dos sulcos de riscamento para as diferentes ligas Ti-Nb mostrando os tipos de falha apresentados por estes.

Na figura 4.2.3.2 são observadas as curvas de coeficiente de arraste *versus* carga para os filmes finos das ligas de Ti-Nb, por meio das quais são determinadas as cargas críticas. Quando no gráfico é observado uma variação significativa na inclinação, o ponto correspondente é projetado na intersecção com o valor da carga, determinando-se, assim, as cargas para as quais ocorrem as falhas coesivas e adesivas. Há um alto ruído para todas as medidas devido a múltiplos fatores intrínsecos e extrínsecos do ensaio, o que dificultou a determinação das cargas críticas para todas as amostras [121]. Na figura 4.2.3.2 (a) podem-se notar mudanças significativas nas inclinações para cargas baixas, que correspondem a 1,3 e 6 N.

Porém, é possível observar através das imagens de microscopia confocal e SEM que as falhas coesivas e adesivas aparecem para cargas maiores (2 e 17N). Isto acontece para todas as amostras analisadas (figura 4.2.3.2 (b), (c), (d)), o que confirma a necessidade de basear-se em ambos os métodos (a análise do gráfico e a observação do sulco de riscamento) para se determinar adequadamente os valores da carga crítica e avaliar os resultados obtidos, deixando claro o caráter semi-quantitativo de engenharia e da técnica para realizar análises de adesão de recobrimentos deste tipo [96,122,123].

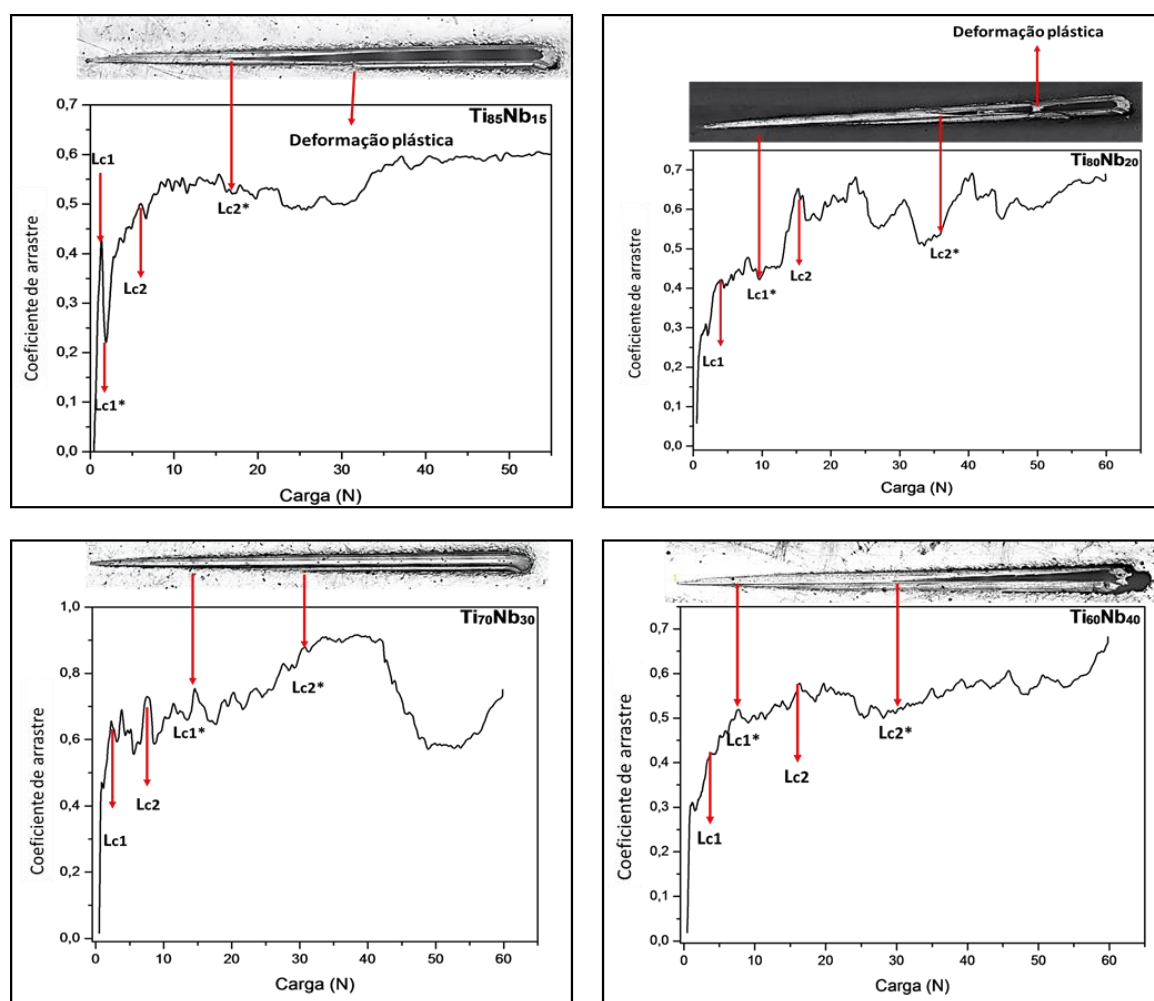


Figura 4.2.3.2 Curvas do coeficiente de arraste vs carga e imagens dos sulcos de riscamento para a determinação das cargas críticas dos recobrimentos: (a) Ti<sub>85</sub>Nb<sub>15</sub>, (b) Ti<sub>80</sub>Nb<sub>20</sub>, (c) Ti<sub>70</sub>Nb<sub>30</sub> e (d) Ti<sub>60</sub>Nb<sub>40</sub>.

Os resultados obtidos indicam que os maiores teores de nióbio correspondem a maiores valores de carga crítica dos recobrimentos, partindo de valores de 17 N chegando a valores maiores que 30 N, valores estes que estão dentro da faixa para filmes como TiN, HfN e VN [124]. Estes últimos filmes são utilizados em aplicações para ferramentas de corte em que as condições de serviço requerem propriedades com maior exigência que aquelas dos dispositivos de implantes médicos. Portanto, as medidas de adesão realizadas neste trabalho sugerem que os recobrimentos estudados são uma alternativa interessante para aplicações médicas. A mudança na adesão poderia estar associada às alterações nas propriedades mecânicas dos filmes, assim como na variação dos esforços residuais com o teor de nióbio, mas devido à complexidade do fenômeno são necessárias mais análises para se conhecer esses mecanismos. Baseados nos resultados obtidos, podemos afirmar que o estudo da adesão em materiais com comportamento predominantemente plástico pelo método de riscamento deve ser realizado utilizando tanto o gráfico (coeficiente de arraste *versus* carga normal) como a observação do sulco de riscamento através de microscopia, já que algumas falhas devidas aos processos de deformação plástica não foram observadas nos gráficos, mas ficaram evidentes nas imagens obtidas.

#### **4.2.4 Caracterização química superficial e eletroquímica**

Para se determinar a composição química da superfície e avaliar a sua viabilidade como material de uso em implantes médicos, foram realizadas análises de XPS para os recobrimentos das diferentes ligas, de acordo com o descrito no capítulo 2. Primeiramente, foram obtidos os espectros exploratórios das amostras (figura 4.2.4.1) e, de modo similar aos filmes preliminares, estes espectros mostram que, além dos metais Ti e Nb, apenas C e O estão presentes nas superfícies das amostras. Do mesmo modo, em nenhum filme foi detectado quaisquer traços de Fe, Cr e/ou Ni, sugerindo um bom recobrimento dos substratos com os filmes das diferentes ligas metálicas.

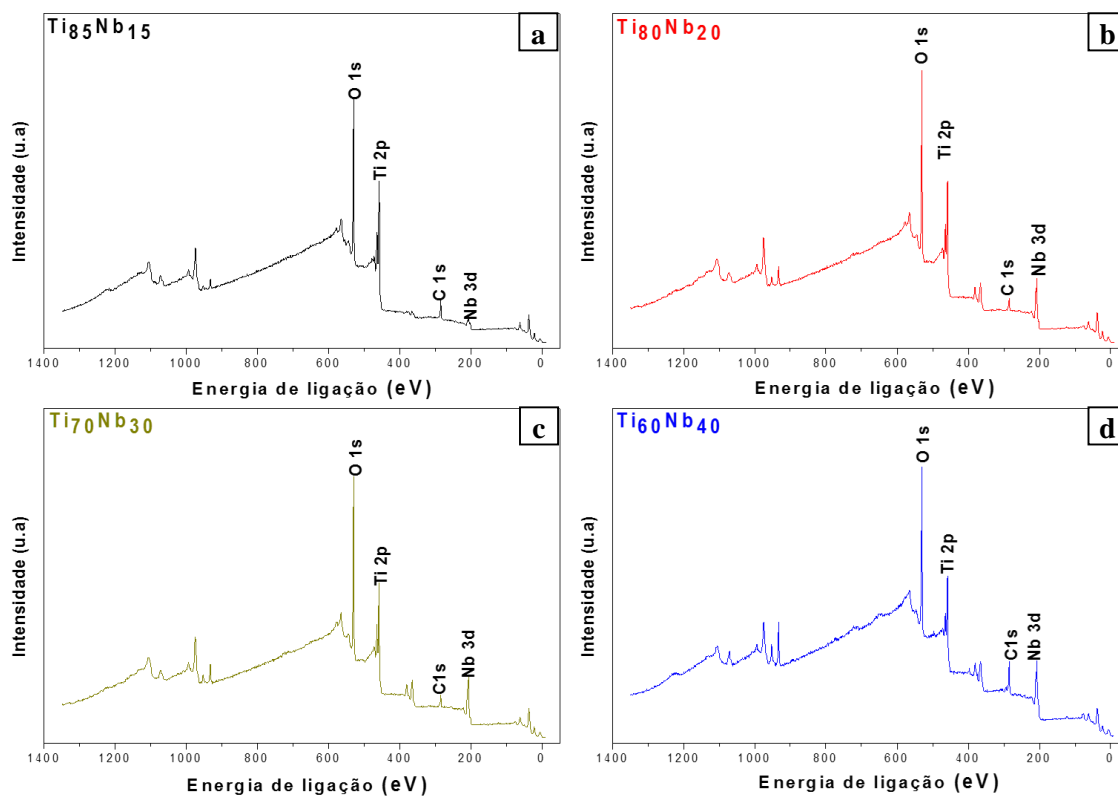


Figura 4.2.4.1 Espectros exploratórios dos filmes de (a)  $Ti_{85}Nb_{15}$ , (b)  $Ti_{80}Nb_{20}$ , (c)  $Ti_{70}Nb_{30}$  e (d)  $Ti_{60}Nb_{40}$ .

O pico de carbono observado em todos os espectros corresponde à contaminação da superfície. As análises quantitativas (tabela 4.2.4.1) foram realizadas para se verificar as composições dos quatro filmes produzidos, mostrando uma variação na composição da superfície entre 3 e 5 %at. em comparação aos resultados obtidos por EDS no volume do filme (tabela 4.2.4.2), nos quais a variação entre as medidas experimentais e os teores propostos é de aproximadamente 2 %at. Assim, pode-se observar que a composição se manteve praticamente constante com a profundidade dos recobrimentos, corroborando o efeito do oxigênio na composição superficial, e confirmado que esses filmes são interessantes para a aplicação em interações moleculares.

Tabela 4.2.4.1 Porcentagem atômica dos filmes de Ti-Nb e as razões entre as composições atômicas obtidas por XPS.

Amostra	C	Nb	O	Ti	Relação Ti/Nb (at.)
<b>Ti<sub>85</sub>Nb<sub>15</sub></b>	<b>12,63</b>	<b>2,57</b>	<b>59,16</b>	<b>25,64</b>	<b>90/10</b>
<b>Ti<sub>80</sub>Nb<sub>20</sub></b>	<b>10,49</b>	<b>6,55</b>	<b>61,83</b>	<b>22,13</b>	<b>77/23</b>
<b>Ti<sub>70</sub>Nb<sub>30</sub></b>	<b>11,96</b>	<b>7,58</b>	<b>58,98</b>	<b>20,48</b>	<b>73/27</b>
<b>Ti<sub>60</sub>Nb<sub>40</sub></b>	<b>26,74</b>	<b>8,49</b>	<b>49,41</b>	<b>15,37</b>	<b>64/36</b>

Tabela 4.2.4.2 Porcentagem atômica dos filmes de Ti-Nb e as razões entre as composições atômicas obtidas por EDS.

Amostra	Nb	Ti	Relação Ti/Nb (% at.)
<b>Ti<sub>85</sub>Nb<sub>15</sub></b>	<b>17</b>	<b>82</b>	<b>82/17</b>
<b>Ti<sub>80</sub>Nb<sub>20</sub></b>	<b>25</b>	<b>75</b>	<b>75/25</b>
<b>Ti<sub>70</sub>Nb<sub>30</sub></b>	<b>70</b>	<b>30</b>	<b>70/30</b>
<b>Ti<sub>60</sub>Nb<sub>40</sub></b>	<b>41</b>	<b>59</b>	<b>59/41</b>

Posteriormente, foram obtidos espectros de alta resolução para investigar o efeito do ar na oxidação. As figuras 4.2.4.2, 4.2.4.3 e 4.2.4.4 apresentam os espectros de alta resolução de Ti 2p, Nb 3d, O 1s e C 1s para os filmes depositados sobre o aço AISI 316L. Decompondo-se os espectros Ti 2p, foram identificados os componentes correspondentes ao titânio metálico (Ti<sup>0</sup>) e aos óxidos TiO (Ti<sup>+2</sup>), Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ti<sup>+3</sup>) e TiO<sub>2</sub> (Ti<sup>+4</sup>); as posições e as quantidades estão mostradas na tabela 4.2.4.3. Observa-se que TiO<sub>2</sub> está em maior quantidade para todas as amostras devido ao fato deste óxido ser termodinamicamente mais estável. Também foi evidenciado um deslocamento dos dubletos de titânio, devido provavelmente à contribuição do oxigênio [125,126].



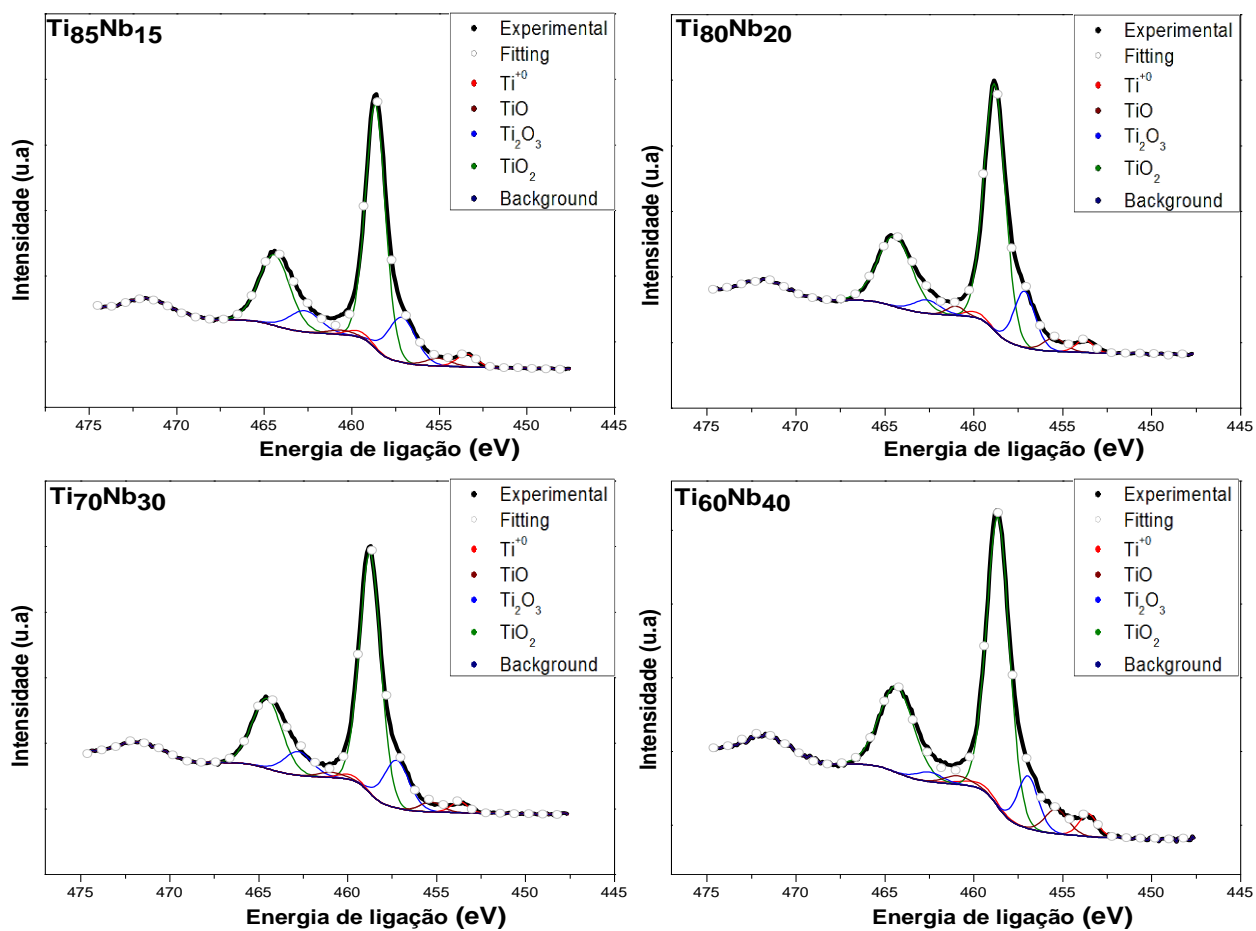


Figura 4.2.4.2 Espectros de alta resolução de titânio Ti 2p dos filmes de  $\text{Ti}_{85}\text{Nb}_{15}$ ,  $\text{Ti}_{80}\text{Nb}_{20}$ ,  $\text{Ti}_{70}\text{Nb}_{30}$  e  $\text{Ti}_{60}\text{Nb}_{40}$ .

Tabela 4.2.4.3. Posições e quantidades atômicas totais dos estados de oxidação de Ti 2p para as diferentes ligas estudadas.

Amostra	Transição	Componentes	Posição (eV)	%at. Total
8515	Ti 2p <sub>(3/2)</sub>	Ti	453,42	4,09
		TiO	455,05	3,15
		Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	457,13	19,85
		TiO <sub>2</sub>	458,64	72,9
8020	Ti 2p <sub>(3/2)</sub>	Ti	453,76	3,38
		TiO	455,47	4,43
		Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	457,14	15,49
		TiO <sub>2</sub>	458,82	76,69
7030	Ti 2p <sub>(3/2)</sub>	Ti	453,71	3,01
		TiO	455,31	3,62
		Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	457,24	19,3
		TiO <sub>2</sub>	458,72	74,07
6040	Ti 2p <sub>(3/2)</sub>	Ti	453,55	5,04
		TiO	455,35	6,41
		Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	456,94	10,86
		TiO <sub>2</sub>	458,62	77,69

No caso da decomposição dos picos Nb 3d, foram identificados Nb metálico ( $\text{Nb}^0$ ) e os óxidos  $\text{NbO}$  ( $\text{Nb}^{2+}$ ),  $\text{NbO}_2$  ( $\text{Nb}^{4+}$ ),  $\text{Nb}_2\text{O}_3$  ( $\text{Nb}^{3+}$ ) e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $\text{Nb}^{5+}$ ) nas posições e quantidades registradas na tabela 4.2.4.4. Neste caso, o  $\text{Nb}_2\text{O}_3$  se encontra em maior quantidade para todas as amostras, uma vez que este óxido de nióbio é o mais estável.

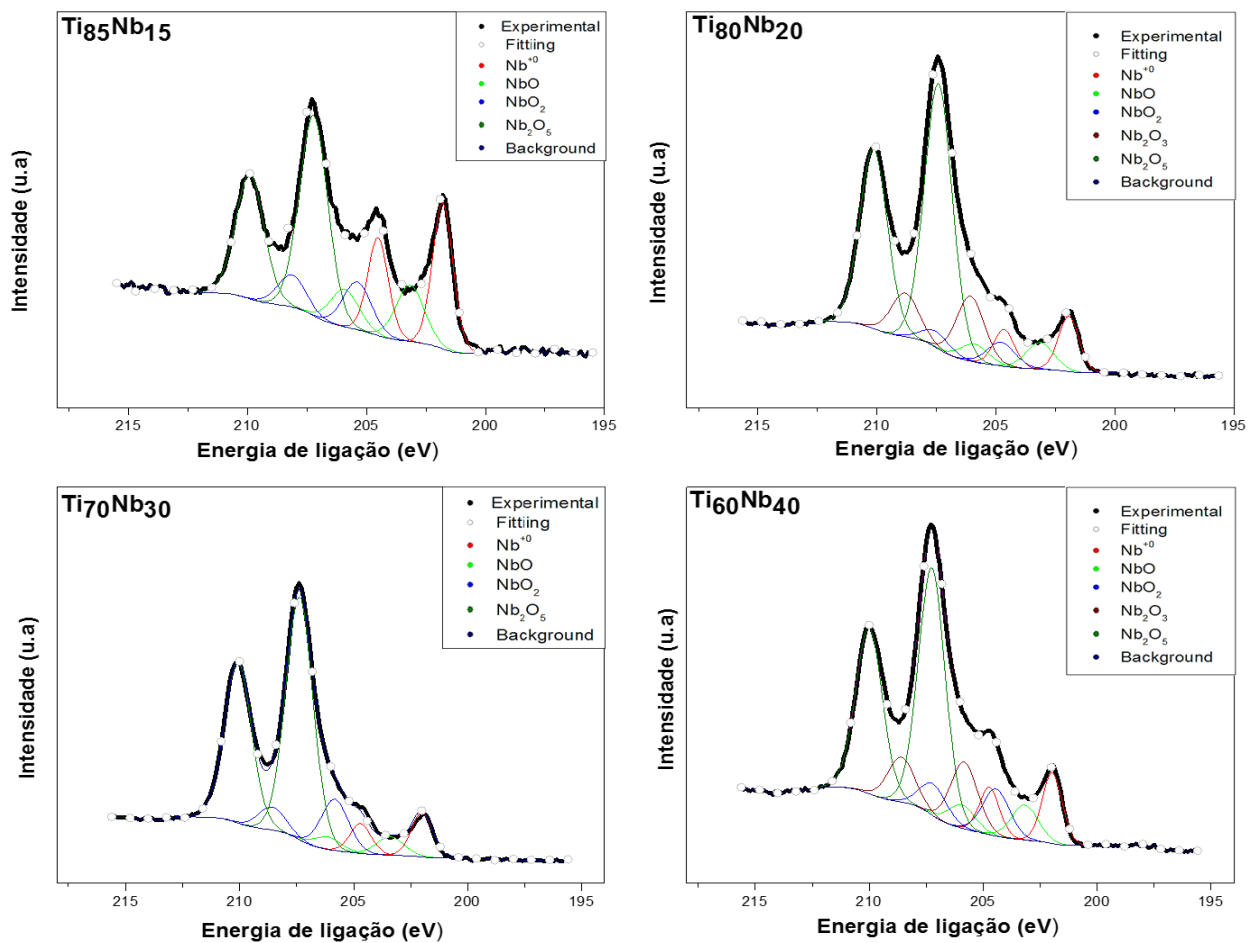


Figura 4.2.4.3 Espectros de alta resolução de Nb 3d dos filmes de  $\text{Ti}_{85}\text{Nb}_{15}$ ,  $\text{Ti}_{80}\text{Nb}_{20}$ ,  $\text{Ti}_{70}\text{Nb}_{30}$  e  $\text{Ti}_{60}\text{Nb}_{40}$ .

Tabela 4.2.4.4 Posições e quantidades atômicas totais dos estados de oxidação de Nb 3d para as diferentes ligas estudadas.

Amostra	Transição	Componentes	Posição (eV)	%at. Total
8515	Nb 3d <sub>(5/2)</sub>	Nb	201.80	26
		NbO	203.17	13,89
		NbO <sub>2</sub>	205.39	11,82
		Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	207.22	48,29
8020	Nb 3d <sub>(5/2)</sub>	Nb	201.94	9,72
		NbO	203.15	6,3
		Nb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	204.79	5,61
		NbO <sub>2</sub>	206.07	15,38
		Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	207.42	62,99
7030	Nb 3d <sub>(5/2)</sub>	Nb	202.00	10,15
		NbO	203.39	5,46
		NbO <sub>2</sub>	205.82	13,12
		Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	207.37	71,27
6040	Nb 3d <sub>(5/2)</sub>	Nb	201.97	11,74
		NbO	203.18	7,8
		Nb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	204.44	10,55
		NbO <sub>2</sub>	205.83	14,94
		Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	207.25	54,96

Por ultimo, têm-se os espectros de alta resolução para o carbono e o oxigênio (figura 4.2.4.4), onde foi encontrado que a maioria do oxigênio das amostras deve-se à sua reatividade como os metais dos filmes, formando uma fina camadasde óxido devido à interação com o ambiente. O carbono é um contaminante que sempre está presente nas superfícies metálicas, devido à adsorção de CO, CO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos provenientes do ambiente e/ou do solvente usado na limpeza das amostras. A tabela 4.2.4.5 registra as quantidades dos componentes de cada um dos elementos para cada uma das ligas depositadas.

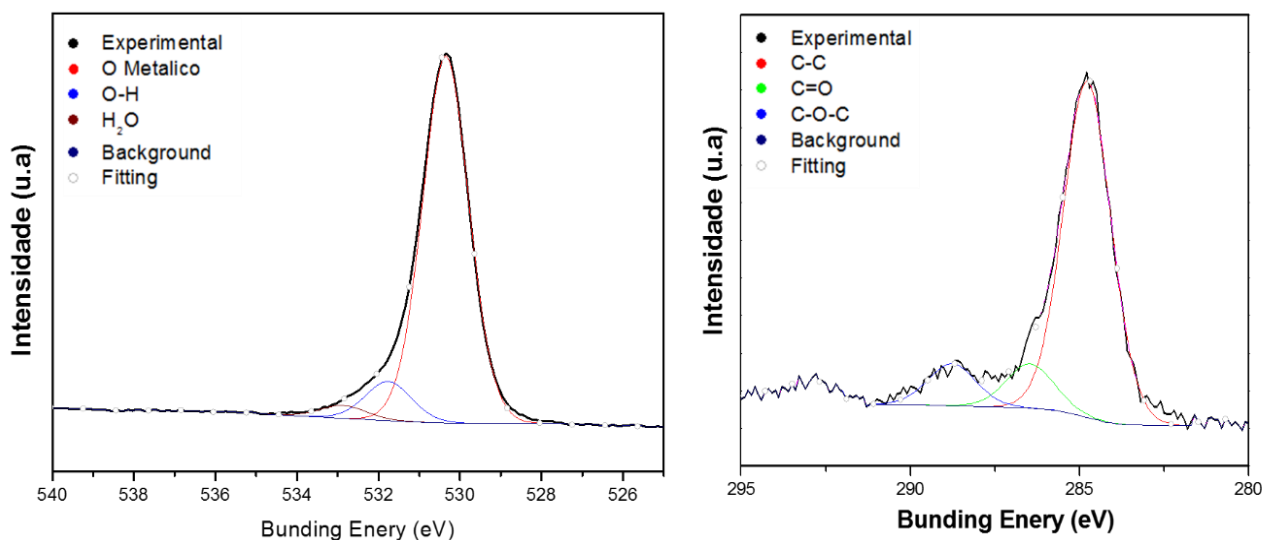


Figura 4.2.4.4 Espectros de alta resolução de (a) O 1s e (b) C 1s.

Tabela 4.2.4.5 Posições e quantidades atômicas dos estados de oxidação para o Oxigênio 1s e o Carbono 1s nas diferentes ligas estudadas.

Amostra	Transição	Componentes	Posição (eV)	%at.
8515	O 1s	O Óxidos Metálicos	530,16	90,36
		O-H	531,8	9,64
	C 1s	C-C	284,77	79,52
		C-O-C	286,46	10,51
		O-C=O	288,77	9,97
8020	O 1s	O Óxidos Metálicos	530,35	87,61
		O-H	531,76	9,33
		H <sub>2</sub> O	532,86	3,06
	C 1s	C-C	284,84	76,58
		C-O-C	286,71	12,7
		O-C=O	289,16	10,71
7030	O 1s	O Óxidos Metálicos	530,33	92,1
		O-H	531,94	7,9
	C 1s	C-C	284,8	80,77
		C -O-C	288,79	7,53
		O-C=O	286,44	11,7
6040	O 1s	O Óxidos Metálicos	530,29	88,89
		O-H	531,97	11,11
	C 1s	C-C	284,8	84,59
		O-C=O	288,49	7,65
		C-O-C	286,69	7,76

Baseados nos resultados obtidos podemos concluir que o ambiente tem um efeito nos filmes finos de Ti-Nb. Isto é evidenciado no crescimento de camadas de óxidos dos metais que compõem as ligas: óxidos de titânio e, em menor proporção, óxidos de nióbio. Estes podem ser formados quando a superfície do recobrimento fica exposta ao meio ambiente e o material absorve a água da atmosfera, a qual forma uma película altamente oxigenada que ataca a superfície metálica, gerando o crescimento dos filmes oxidados os quais podem aumentar as suas espessuras com o tempo, dependendo da reatividade do material [127,128].

Podem ocorrer, também, reações com  $O_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  e outras moléculas da atmosfera. Os óxidos termodinamicamente menos estáveis poderiam ser formados pelo efeito do *sputtering* na limpeza das amostras, já que os átomos de argônio poderiam remover oxigênio [126,127,129]. Não foi observada qualquer tendência na formação de óxidos com o aumento de nióbio. Todos os óxidos formados apresentam características biocompatíveis e os mais estáveis, como  $TiO_2$  e  $Nb_2O_5$ , são bioativos, já que fomentam o crescimento de osteoblastos, o que é ótimo para as aplicações biomédicas [130].

Seguindo com a metodologia planejada, foram obtidas curvas de polarização linear com o intuito de se caracterizar eletroquimicamente as ligas de Ti-Nb em um ambiente agressivo (NaCl 3,5%), que simula o ambiente marinho, e soluções fisiológicas, que simulam as condições as quais estão expostos os materiais de implantes médicos (Ringer e Hank). As figuras 4.2.4.5, 4.2.4.6 e 4.2.4.7 mostram as curvas potenciodinâmicas para os recobrimentos de  $Ti_{85}Nb_{15}$ ,  $Ti_{80}Nb_{20}$ ,  $Ti_{70}Nb_{30}$  e  $Ti_{60}Nb_{40}$ , assim como para o aço inoxidável AISI 316L e o titânio comercial grau 2 polido, que foi usado como referência. É interessante notar que as amostras recobertas sobre os substratos de aço comercial, nas condições de chegada do material, sem controle da rugosidade e polimento antes da deposição, para se avaliar o comportamento dos filmes com substratos tratamento prévio.

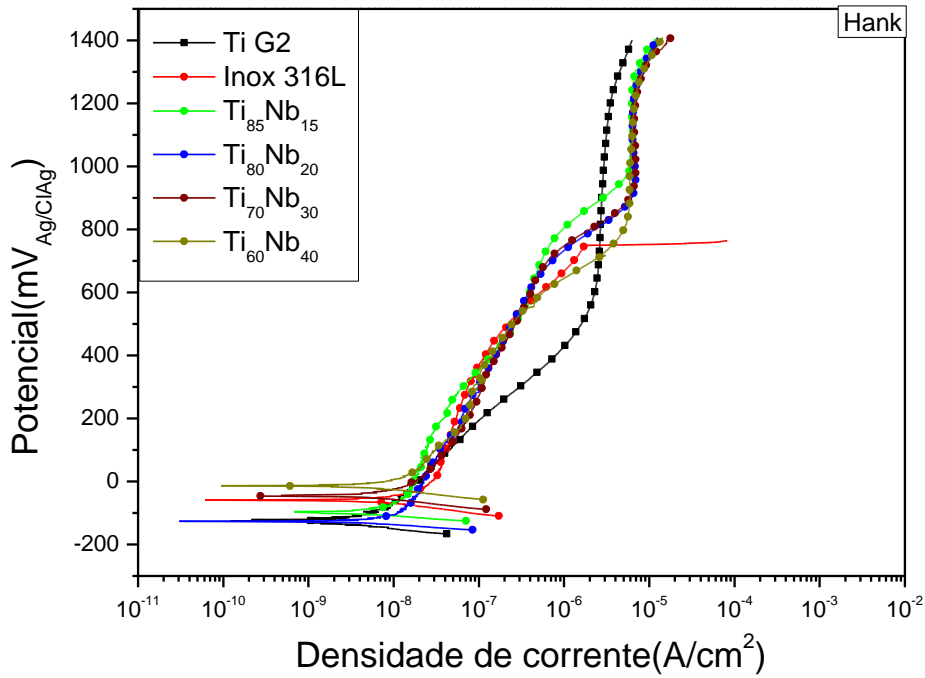


Figura 4.2.4.5 Curvas de polarização para os diferentes recobrimentos, o aço inoxidável e o titânio grau 2 em solução de Hank.

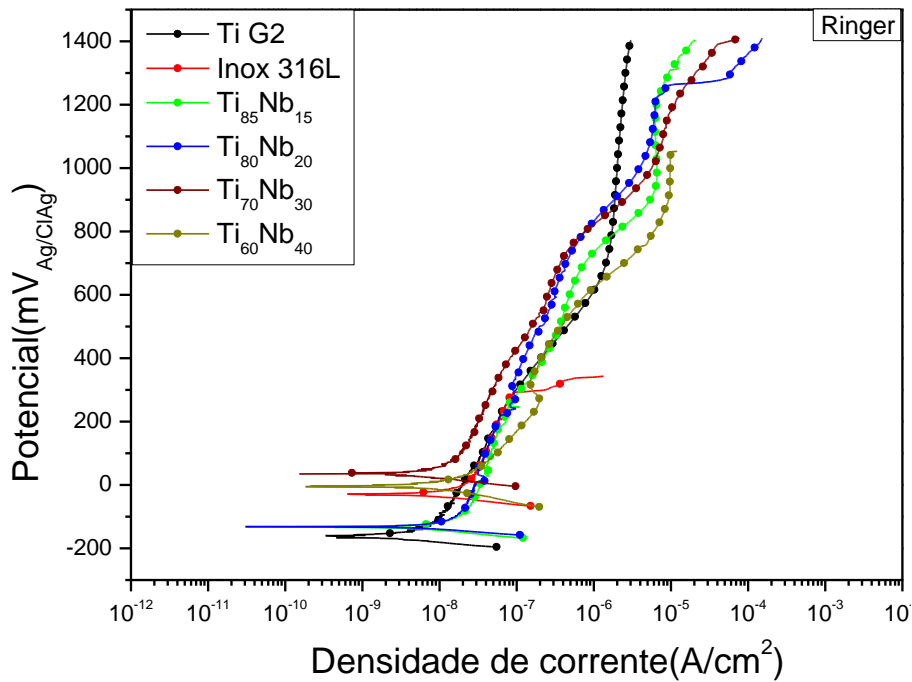


Figura 4.2.4.6 Curvas de polarização para os diferentes recobrimentos, o aço inoxidável e o titânio grau 2 em solução de Ringer.



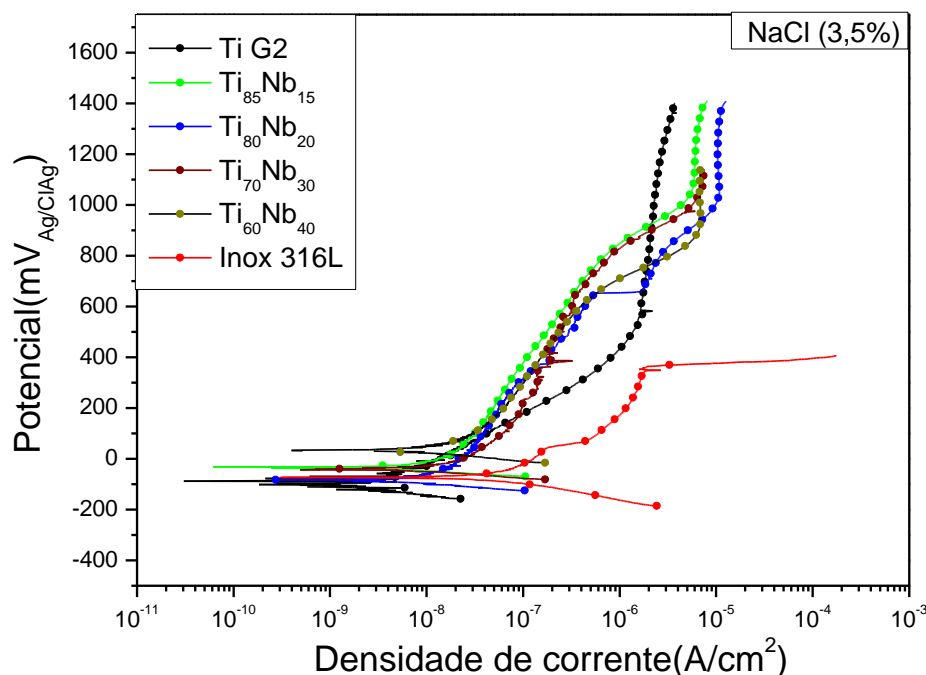


Figura 4.2.4.7 Curvas de polarização para os diferentes recobrimentos, o aço inoxidável e o titânio grau 2 em solução de NaCl 3,5%.

Das curvas anteriores, pode-se identificar as regiões ativas e passivas dos materiais expostos aos diferentes eletrólitos, a partir das quais determinam-se os potenciais de corrosão e pite. A região de passivação é caracterizada por ser a zona onde a densidade de corrente permanece quase constante. Quando a passivação é destruída, é gerado um aumento significativo na densidade de corrente devido aos processos de segregação do material; esta zona corresponde à região de pite. Nas amostras testadas, pode-se observar um comportamento quase similar para todas as composições, com valores de  $E_{\text{corr}}$  muito próximos e regiões de passivação amplas, nas quais, para a faixa de potencial avaliado (ao redor de 1,4 mV), o qual corresponde ao potencial gerado pelo corpo humano [131], os diferentes recobrimentos não apresentaram sinais de pite, conforme pode ser observado na figura 4.2.4.8, que apresenta micrografias obtidas por microscopia óptica e SEM. Este comportamento é similar ao do titânio polido. Em contraste, o aço inoxidável falhou para os potenciais na faixa de 0,4 a 0,8 mV (figura 4.2.4.9). Os valores de  $E_{\text{corr}}$  calculados estão registrados na tabela 4.2.4.6.

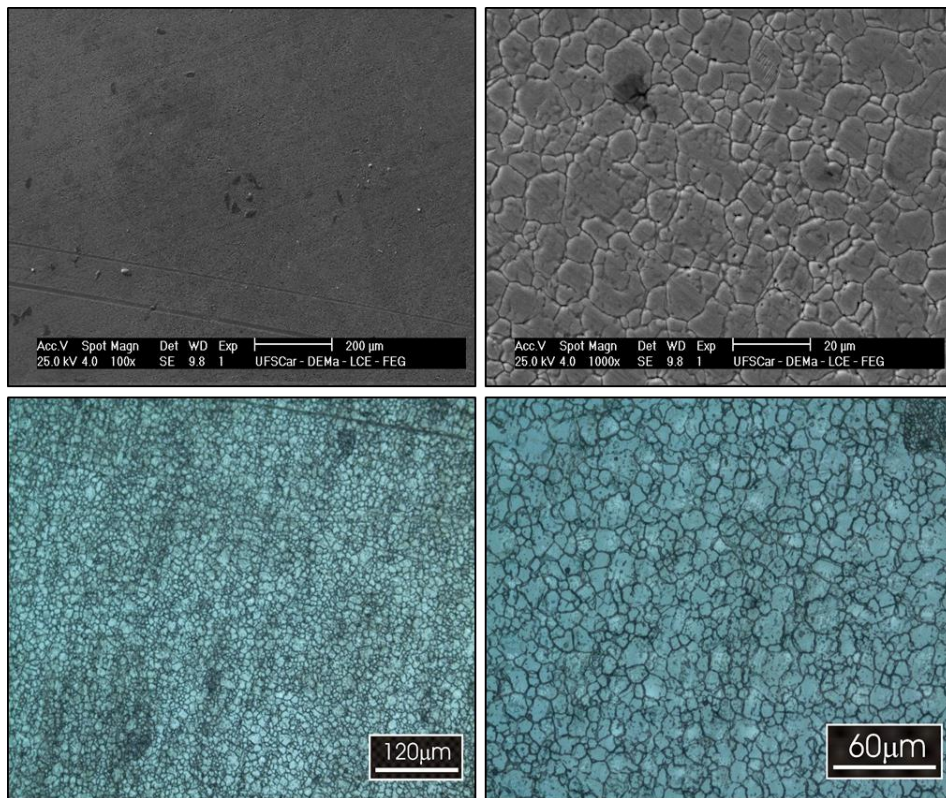


Figura 4.2.4.8 imagens de microscopia ótica e eletrônica para os diferentes recobrimentos das ligas titânio níbio.

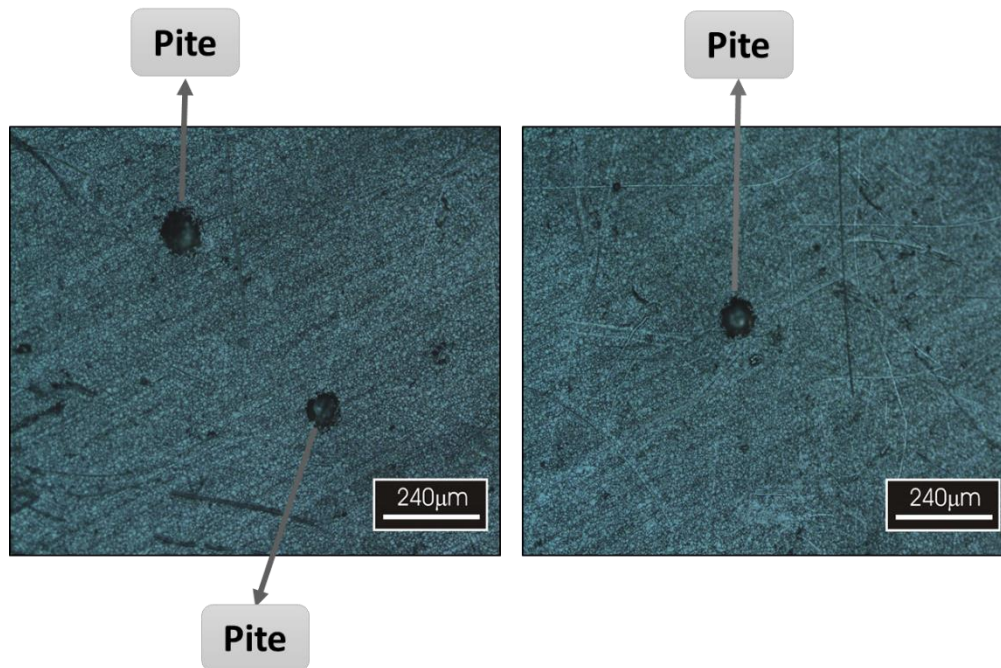


Figura 4.2.4.9 Imagens de microscopia ótica do aço AISI 316L após das medida de polarização mostrando potencial de pite.

Tabela 4.2.4.6 Potenciais de corrosão para o aço AISI 361L, o titânio grau 2 e para os recobrimentos das ligas de Ti-Nb.

Amostras	Hank	Ringer	NaCl 3,5%
	<b>Ecorr(mV)<sub>(Ag/ClAg)</sub></b>	<b>Ecorr (mV)<sub>(Ag/ClAg)</sub></b>	<b>Ecorr (mV)<sub>(Ag/ClAg)</sub></b>
<b>Ti G2</b>	<b>-128,80</b>	<b>-0,1614</b>	<b>-0,1154</b>
<b>Inox</b>	<b>-234,40</b>	<b>-0,0295</b>	<b>-0,0710</b>
<b>8515,00</b>	<b>-101,20</b>	<b>0,0315</b>	<b>-0,0359</b>
<b>8020,00</b>	<b>-128,40</b>	<b>-0,1345</b>	<b>-0,0844</b>
<b>7030,00</b>	<b>-47,00</b>	<b>0,0363</b>	<b>-0,0395</b>
<b>6040,00</b>	<b>-14,60</b>	<b>-0,0045</b>	<b>0,0315</b>

As variações presentes na região de passivação para todas as amostras avaliadas nas diferentes soluções podem ser devido a dois fatores, a dissolução dos óxidos menos estáveis do titânio e do nióbio, a qual altera as características do filme passivante, ou à topografia irregular devido às condições do substrato não polido [132]. As análises por XPS feitas após o processo corrosivo em soluções de ringer e de hank confirmaram a dissolução dos óxidos menos estáveis, já que os espectros de alta resolução para todas as amostras analisadas apresentam os componentes correspondentes a  $TiO_2$  para o titânio, que é o elemento mais reativo, e principalmente  $Nb_2O_5$  para o nióbio, com pequenas quantidades dos elementos metálicos (figuras 4.2.4.10, 4.2.4.11, 4.2.4.12 e 4.2.4.13). Os resultados indicam que a maioria da camada passivante estaria composta principalmente por os óxidos de titânio e, em menor quantidade, pelos óxidos de nióbio. Uma possível explicação seria a camada passivante ter uma espessura fina, mas para se avaliar isto serão precisas análises posteriores envolvendo o perfilamento em profundidades, em que um feixe de íons de argônio erode a superfície enquanto os espectros de XPS são coletados. De todo o modo, os resultados apresentados neste trabalho mostram que os recobrimentos das ligas de Ti-Nb foram eficazes como tratamento superficial do aço AISI 316L, já que causaram uma melhora significativa no comportamento eletroquímico do aço, situando-o no nível do titânio puro e de suas ligas [37,133].

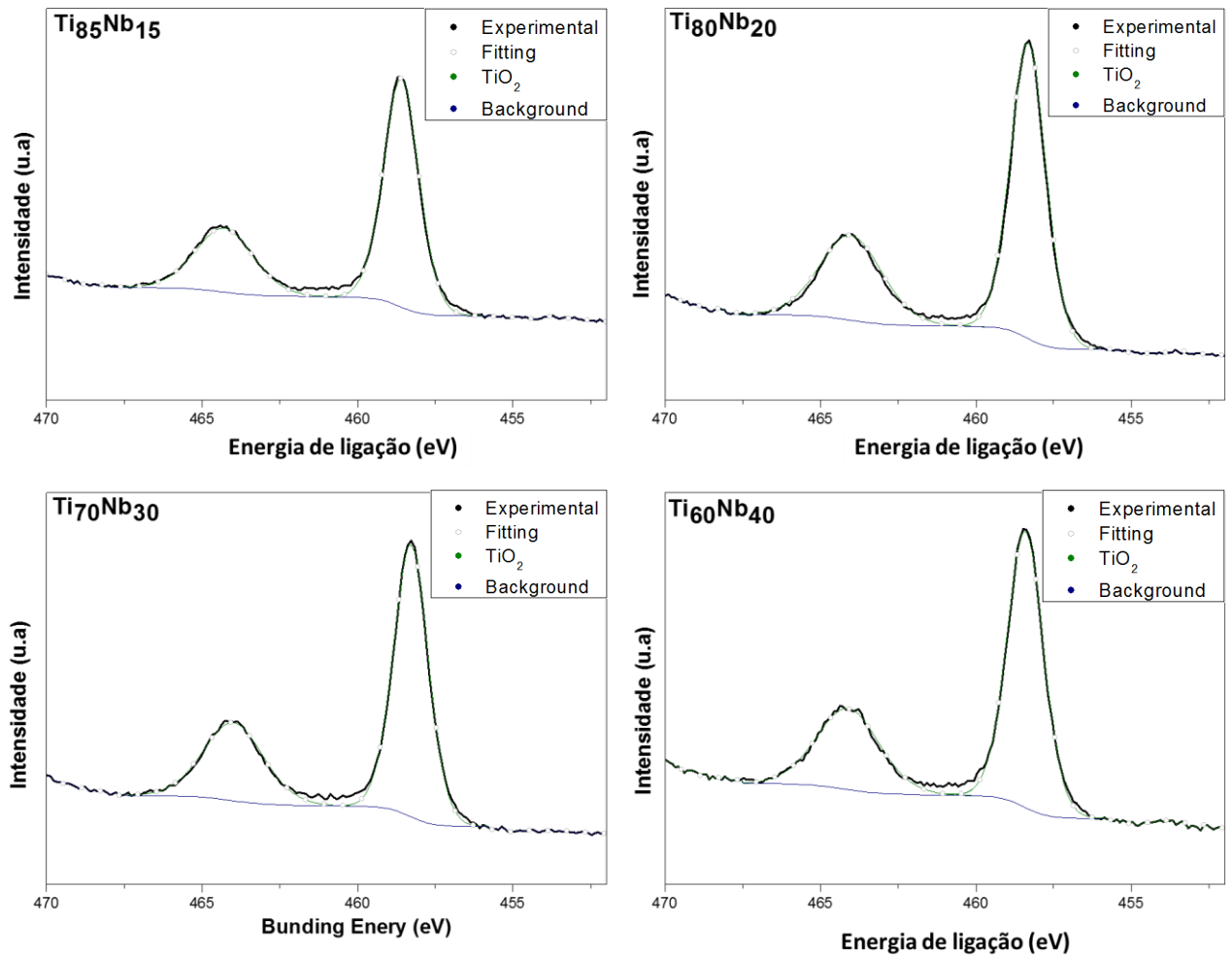


Figura 4.2.4.10 Espectros de alta resolução de Ti 2p dos filmes de (a) Ti<sub>85</sub>Nb<sub>15</sub>, (b) Ti<sub>80</sub>Nb<sub>20</sub>, (c) Ti<sub>70</sub>Nb<sub>30</sub> e (d) Ti<sub>60</sub>Nb<sub>40</sub> das medidas de polarização na solução de Hank.

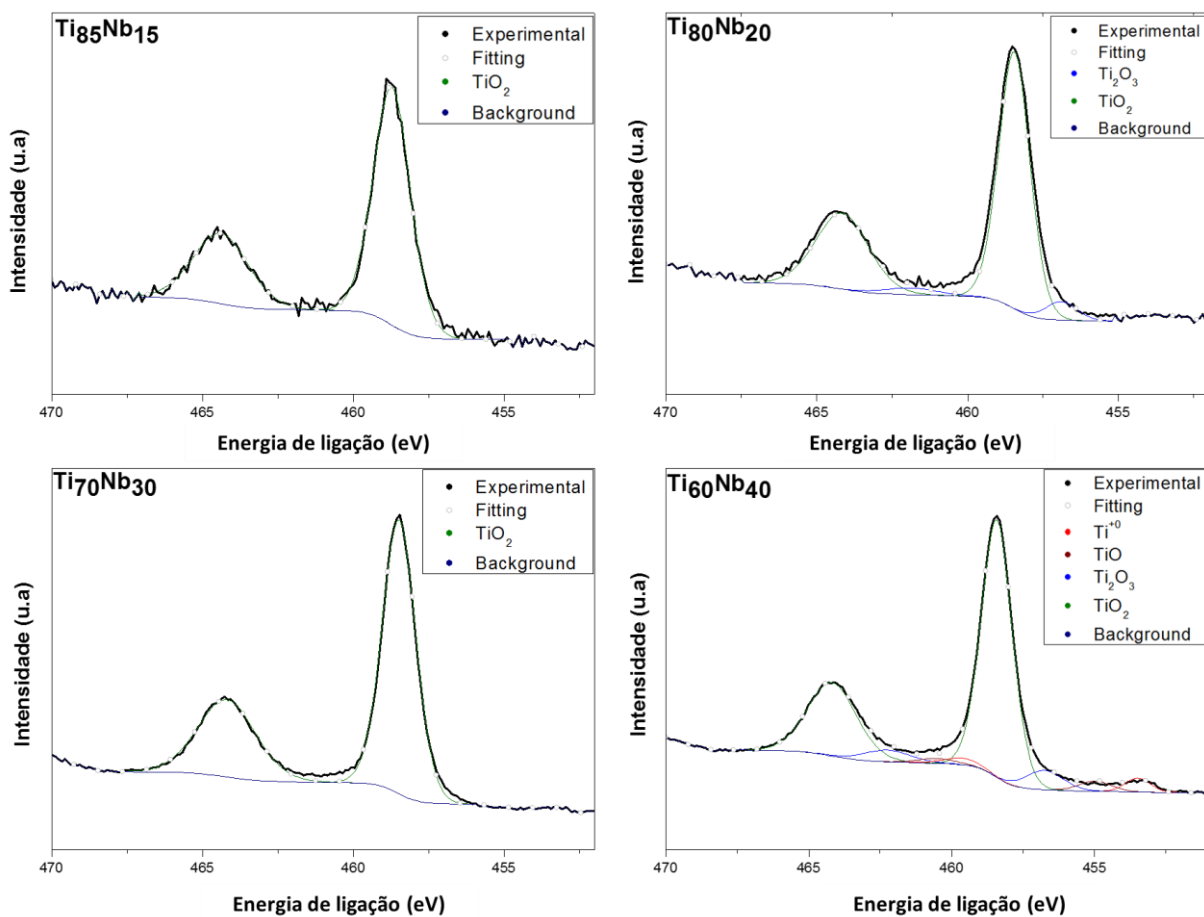


Figura 4.2.4.11 Espectros de alta resolução de Ti 2p dos filmes de (a) Ti<sub>85</sub>Nb<sub>15</sub>, (b) Ti<sub>80</sub>Nb<sub>20</sub>, (c) Ti<sub>70</sub>Nb<sub>30</sub> e (d) Ti<sub>60</sub>Nb<sub>40</sub> das medidas de polarização na solução de Ringer.

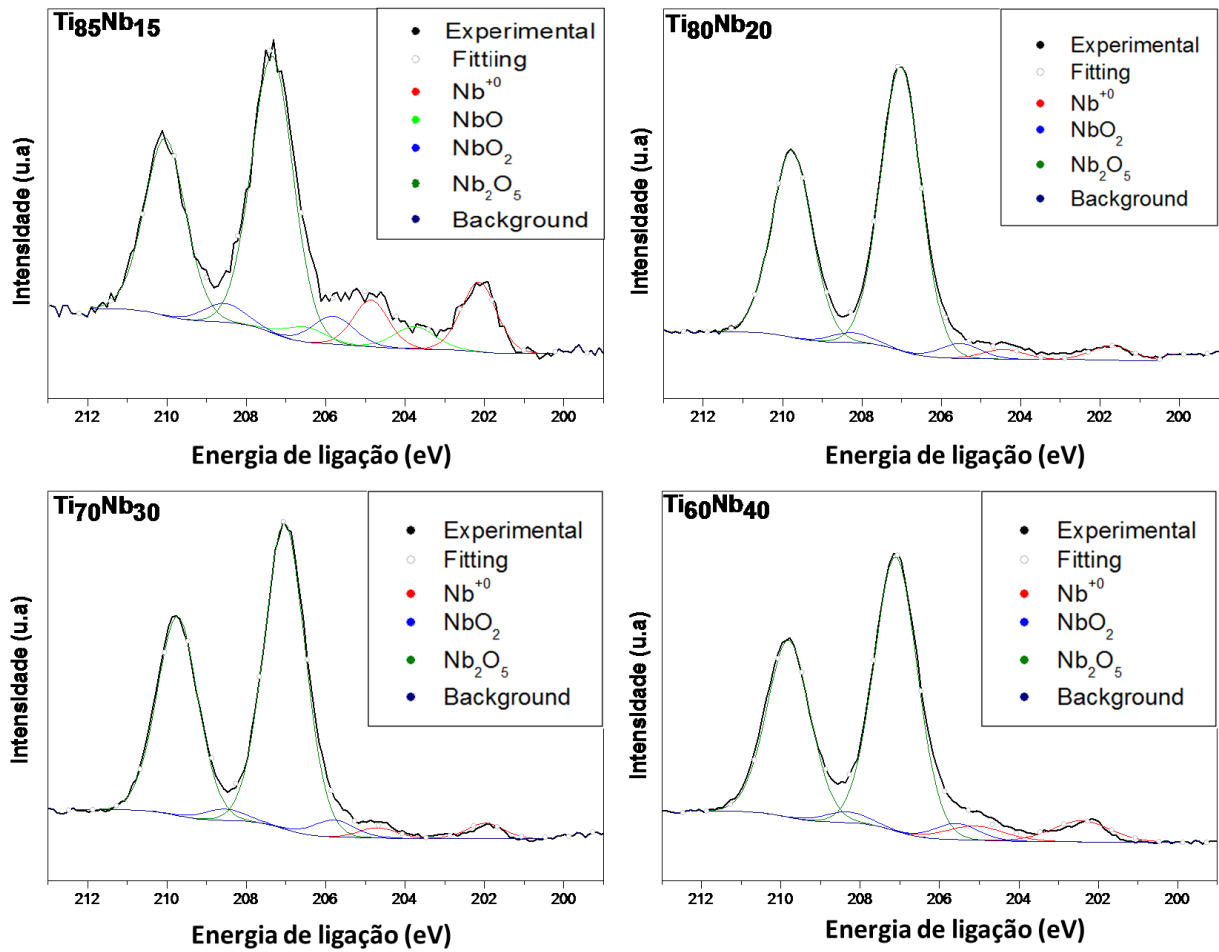


Figura 4.2.4.12 Espectros de alta resolução de Nb 3d dos filmes de (a) Ti<sub>85</sub>Nb<sub>15</sub>, (b) Ti<sub>80</sub>Nb<sub>20</sub>, (c) Ti<sub>70</sub>Nb<sub>30</sub> e (d) Ti<sub>60</sub>Nb<sub>40</sub> depois das medidas de polarização na solução de Hank.

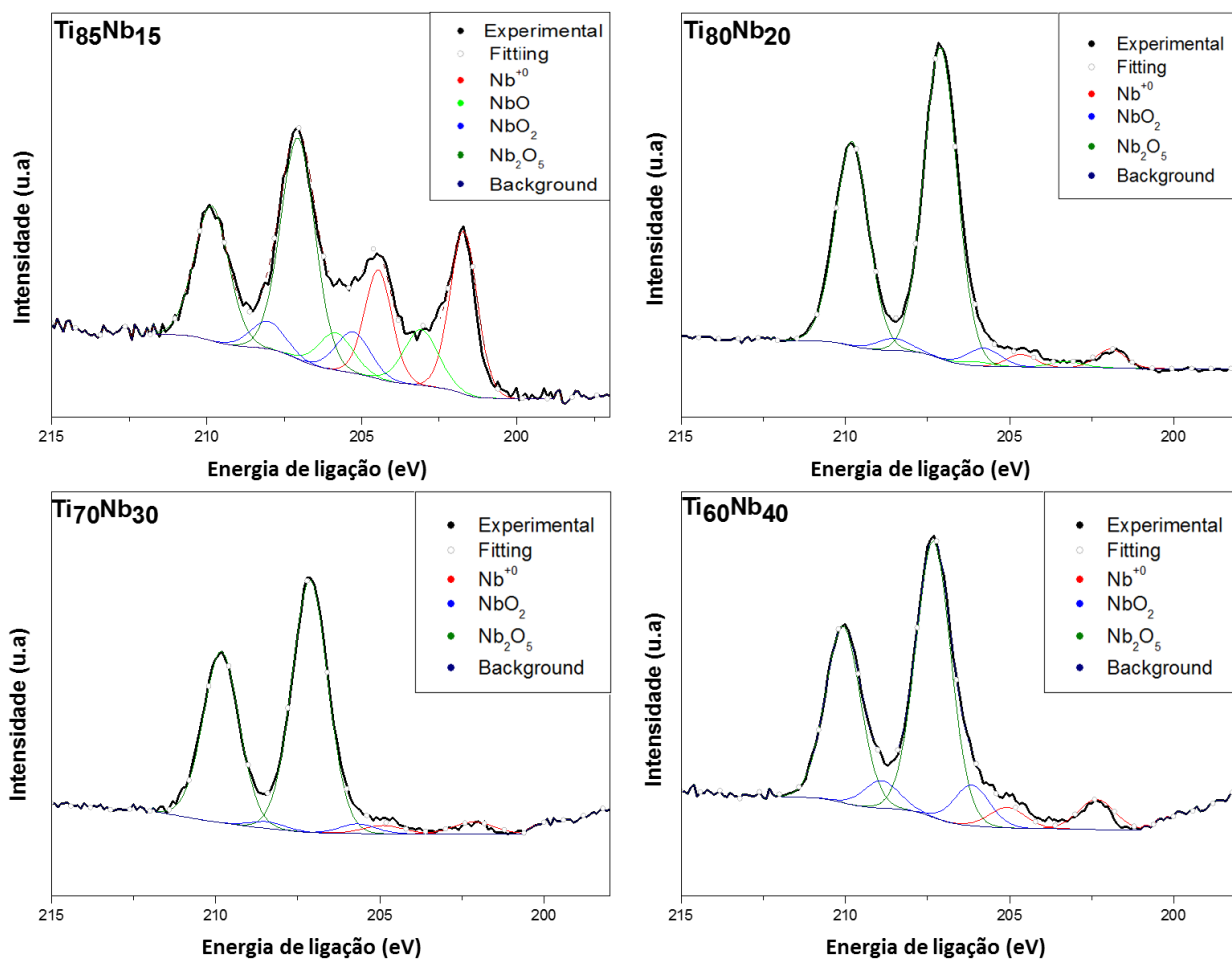


Figura 4.2.4.13 Espectros de alta resolução de Nb 3d dos filmes de (a)  $Ti_{85}Nb_{15}$ , (b)  $Ti_{80}Nb_{20}$ , (c)  $Ti_{70}Nb_{30}$  e (d)  $Ti_{60}Nb_{40}$  depois das medidas de polarização na solução de Ringer.





## 5 CONCLUSÕES

- Foram avaliadas as propriedades físico-químicas, mecânicas e eletroquímicas dos filmes finos de titânio-nióbio para as diferentes concentrações; os filmes apresentaram um ótimo comportamento em relação a todas as propriedades, comparável ao comportamento dos materiais em bloco (*bulk*) de alta performance, o que demonstra o potencial do sistema substrato/recobrimento para o uso na fabricação de dispositivos de implantes médicos;
- O aumento da temperatura do substrato favorece a formação da fase Ti- $\beta$  e o crescimento do tamanho de grão devido à diminuição da energia de formação da fase e ao aumento da mobilidade dos adátomos na superfície;
- O aumento do teor de nióbio tem um efeito direto na textura dos filmes finos da liga de Ti-Nb, já que causa o aumento da energia de deformação e da massa total de espécies contidas no plasma;
- A morfologia dos filmes finos de Ti-Nb é afetada com o aumento do elemento de liga, passando de um crescimento do tipo camada-ilha a um crescimento do tipo ilhas, e passando da zona II à zona T do diagrama de Thornton;
- No filme Ti<sub>70</sub>Nb<sub>30</sub> (%at.) foi detectada a presença da fase Ti- $\omega$  nanométrica, que causa um considerável aumento na sua dureza em comparação às outras composições analisadas;
- A análise por AFM mostra que a distribuição do tamanho de grão e o tamanho de grão médio mudam com o aumento do teor de nióbio para os filmes finos produzidos.

- Foram obtidos menores valores do módulo de elasticidade comparados com as ligas utilizadas comercialmente, e valores de dureza iguais ou maiores que essas, validando o uso dos recobrimentos para melhorar as propriedades de dispositivos de implantes médicos;
- O ensaio de riscamento mostrou que não houve desprendimento do substrato para nenhum dos filmes analisados, devido à deformação plástica combinada para o sistema recobrimento/substrato, garantindo a sua integridade. Isso mostra a boa adesão, pois a falha é observada apenas no recobrimento, comprovando o seu potencial para aplicações biomédicas;
- A análise de XPS revelou que o ambiente tem um efeito nos filmes finos de Ti-Nb, evidenciando o crescimento de camadas de óxidos a partir dos metais constituintes, principalmente de óxidos de titânio e, em menor proporção, óxidos de nióbio;
- A análise de XPS realizada após o processo corrosivo em soluções de Ringer e de Hank confirmou a dissolução dos óxidos menos estáveis, uma vez que os espectros de alta resolução para todas as amostras analisadas apresentaram os componentes correspondentes a  $\text{TiO}_2$  para o titânio, que é o elemento mais reativo, e majoritariamente  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , para o nióbio, com pequenas quantidades dos elementos metálicos;
- Os filmes finos das ligas de Ti-Nb nas diferentes concentrações mostraram amplas regiões de passivação e não apresentaram sinais de formação de pite na faixa dos potenciais característicos do corpo humano. Isso mostra que estes filmes são alternativas interessantes para o tratamento superficial do aço AISI 316, uma vez que o recobrimento pelos filmes causou uma melhora no comportamento eletroquímico deste aço, situando-o no nível do titânio puro e de suas ligas.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar um estudo mais aprofundado sobre a variação da temperatura do substrato na estabilização da fase Ti- $\beta$  para baixas concentrações de nióbio;
- Investigar o efeito da variação do teor de elemento de liga na geração de esforços residuais, os quais afetam as propriedades mecânicas e a adesão, assim como os tipos de crescimento dos filmes finos;
- Os valores da dureza e do módulo de elasticidade são similares para as quatro composições analisadas, mas as propriedades que influenciam cada um destes valores são diferentes em cada caso, com o que se recomenda a realização de perfis de profundidade de dureza e módulo para se entender melhor os fenômenos que ocorrem;
- Empregar o uso de técnicas alternativas, como a determinação das cargas críticas ( $L_c$ ) através de métodos acústicos, ente outros, assim como efetuar estudos com mais dados estatísticos sobre a adesão dos filmes a fim de complementar as análises feitas neste trabalho;
- Caracterizar a profundidade e a estabilidade das camadas de óxidos formadas tanto na interação com o ar como nas diferentes soluções analisadas, a fim de ter um melhor entendimento da interação do recobrimento nas condições de serviço;
- 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 nióbio na deterioração do sistema substrato/recobrimento.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. A. Picas Barrachina, **Caracterización y optimización de la aleación Ti-0, 2Pd para aplicaciones clínicas**, Tesis de doctorado, Universidad Politécnica de Catalunya, 2004.
- [2] Park, Joon, and Roderic S. Lakes, **Biomaterials. An Introduction**, Springer Science & Business Media, Iowa, 2007.
- [3] A. Landim, R. Gomes, V. Pimentel, C. Reis, and J. P. Pieroni, **Equipamentos e tecnologias para saúde: oportunidades para uma inserção competitiva da indústria brasileira**, Complexo Ind. da Saúde, vol. BNDS Setor, pp. 173–226, 2013.
- [4] J. . Ramana, S. Kumar, C. David, and V. . Raju, **Structure, composition and microhardness of (Ti,Zr)N and (Ti,Al)N coatings prepared by DC magnetron sputtering**, Mater. Lett., vol. 58, no. 20, pp. 2553–2558, Aug. 2004.
- [5] J. M. ALBELLA, **Láminas Delgadas y Recubrimientos. Preparación, Propiedades y Aplicaciones**. CSIC, Madrid, 2003.
- [6] D F Williams European Society of Biomaterials, **Definitions in biomaterials: proceedings of a consensus conference of the European Society for Biomaterials, Chester, England, March 3-5, 1986**. Amsterdam ; New York, 1987.
- [7] T. Webster, **Nanophase ceramics: The future orthopedic and dental implant material**, Adv. Chem. Eng., vol. 27, pp. 125–166, 2001.
- [8] C. R. R. Saenz, P. A. Sundaram, and N. D. Carlo., **Tribological properties of Ti-based alloys in a simulated bone–implant interface with Ringer’s solution at fretting contacts.**, Mech. Behav. Biomed. Mater., vol. 3, p. 549-558 2010.
- [9] P. Filip, J. Musialek, Michalek, K. Yen, and M. K. Mazanec, **TiAlV/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiNi shape memory alloy smart composite biomaterials for orthopedic surgery**, Mater. Sci. Eng., vol. 273, p. 769-774, 1999.
- [10] <http://goodnewsmentalidadpositiva.files.wordpress.com/2012/08/stents.jpg>.
- [11] [http://www.emeraldinsight.com/content\\_images/fig/1560120403004.png](http://www.emeraldinsight.com/content_images/fig/1560120403004.png).
- [12] Ducheyne, Paul, et al., eds. **Comprehensive Biomaterials** Elsevier, Philadelphia 2011.
- [13] M. Leyens, C., Peters, **Titanium and Titanium Alloys – Fundamentals**

**and Applications.** Köln: DLR – German Aerospace Center – Institute of Materials Research, 2003.

- [14] Rack, H. J., and J. I. Qazi, **Titanium alloys for biomedical applications**, Mater. Sci. Eng., vol. 26, pp. 1269–1277, 2006.
- [15] M. Niinomi, **Recent metallic materials for biomedical applications**, Metall. Mater. Trans., vol. 33, p. 477, 2002.
- [16] G. Williams, J.C., Lütjering, **Titanium**. Berlin: Springer-Verlag, 2003.
- [17] L. A. Geetha M, Singh AK, Asokamani R, **Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review**, Mater. Sci., vol. 54, no. 3, pp. 397–425, 2009.
- [18] S. Nag, **Influence of beta instabilities on the early stages of nucleation and growth of alpha in beta titanium alloys**, Doctoral dissertation The Ohio State University, 2008.
- [19] Helsen, Jef A., and H. Jürgen Breme, **Metals as Biomaterials**. pp. 522. ISBN 0-471-96935-4. Wiley-VCH, 1998.
- [20] R. T. Jürgen Breme, **Metallic Biomaterial Interfaces**. Wiley, Noida, 2008.
- [21] G. T. Aleixo, **Estabilidade e Metaestabilidade de Fases em Ligas Ti-Nb**, Dissertação de mestrado, Unicamp, 2006.
- [22] R. Banerjee, S. Nag, J. Stechschulte, and H. L. Fraser, **Strengthening mechanisms in Ti-Nb-Zr-Ta and Ti-Mo-Zr-Fe orthopaedic alloys**, Biomaterials, vol. 25, pp. 3413–9, 2004.
- [23] D. Kuroda, H. Kawasaki, A. Yamamoto, S. Hiromoto, and T. Hanawa, **Mechanical properties and microstructures of new Ti-Fe-Ta and Ti-Fe-Ta-Zr system alloys**, Mater. Sci. Eng. C, vol. 25, pp. 312–320, 2005.
- [24] H. Y. Kim, Y. Ikehara, J. I. Kim, H. Hosoda, and S. Miyazaki, **Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti-Nb binary alloys**, Acta Mater., vol. 54, pp. 2419–2429, 2006.
- [25] Dieter, **Mechanical Metallurgy**., McGraw-Hill, New York 1988.
- [26] Y. T. Lee and G. Welsch, **Young's modulus and damping of Ti-6Al-4V alloy as a function of heat treatment and oxygen concentration**, Mater. Sci. Eng. A, vol. 128, pp. 77–89, Aug. 1990.
- [27] M. Niinomi, **Mechanical properties of biomedical titanium alloys**, Mater. Sci. Eng. A, vol. 243, pp. 231–236, Mar. 1998.

- [28] J. E. Brunski, J.B., Ratner, B.D., Hoffman, A.S., Schoen, F.J., Lemons, **Biomaterials Science – An Introduction to Materials in Medicine**. Elsevier Academic Press, San Diego, 2004.
- [29] M. Niinomi, T. Akahori, T. Takeuchi, S. Katsura, H. Fukui, and H. Toda, **Mechanical properties and cyto-toxicity of new beta type titanium alloy with low melting points for dental applications**, Mater. Sci. Eng. C, vol. 25, pp. 417–425, 2005.
- [30] H.-S. Kim, W.-Y. Kim, and S.-H. Lim, **Microstructure and elastic modulus of Ti–Nb–Si ternary alloys for biomedical applications**, Scr. Mater., vol. 54, pp. 887–891, 2006.
- [31] K. S. Katti, **Biomaterials in total joint replacement.**, Colloids Surf. B. Biointerfaces, vol. 39, pp. 133–42, Dec. 2004.
- [32] S. Gross and E. . Abel, **A finite element analysis of hollow stemmed hip prostheses as a means of reducing stress shielding of the femur**, J. Biomech., vol. 34, pp. 995–1003, Aug. 2001.
- [33] C. P. Lin, D.J., Chern Lin, J.H., Ju, **Structure and properties of Ti-7.5Mo-xFe alloys**, Biomaterials, vol. 23, pp. 1723–1730, 2002.
- [34] H.Long, M.Rack, **Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective.**, Biomaterials, pp. 1621–1639, 1998.
- [35] O. P. Karasevskaya, O. M. Ivasishin, S. L. Semiatin, and Y. V. Matviychuk, **Deformation behavior of beta-titanium alloys**, Mater. Sci. Eng. A, vol. 354, pp. 121–132, Aug. 2003.
- [36] M. J. Donachie, **Titanium: a Technical guide**, in ASM Metals Park, 1988.
- [37] Y. Yan, **Bio-tribocorrosion in biomaterials and medical implants**, Elsevier, New delhi . 2013.
- [38] I. Weiss and S. L. Semiatin, **Thermomechanical processing of beta titanium alloys—an overview**, Mater. Sci. Eng. A, vol. 243, pp. 46–65, 1998.
- [39] D. L. Moffat and D. C. Larbalestier, **The compctition between martensite and omega in quenched Ti-Nb alloys**, Metall. Trans. A, vol. 19, pp. 1677–1686, 1988.
- [40] Y. L. Zhou, M. Niinomi, and T. Akahori, **Effects of Ta content on Young’s modulus and tensile properties of binary Ti–Ta alloys for biomedical applications**, Mater. Sci. Eng. A, vol. 371, pp. 283–290, 2004.
- [41] D. Lin, J.Chern Lin, and C.Ju, **Effect of omega phase on deformation**

- behavior of Ti-7.5Mo-xFe alloys**, Mater. Chem. Phys., vol. 76, pp. 191–197, 2002.
- [42] F. H. Froes, C. F. Yolton, J. M. Capenos, M. G. H. Wells, and J. C. Williams, **The relationship between microstructure and age hardening response in the metastable beta titanium alloy Ti- 11.5 Mo-6 Zr-4.5 Sn (beta III)**, Metall. Mater. Trans. A, vol. 11, pp. 21–31, 1980.
- [43] W. Ho, C. Ju, and J. Chern Lin, **Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys**, Biomaterials, vol. 20, pp. 2115–2122, 1999.
- [44] R. E. McMahon, J. Ma, S. V. Verkhoturov, D. Munoz-Pinto, I. Karaman, F. Rubitschek, H. J. Maier, and M. S. Hahn, **A comparative study of the cytotoxicity and corrosion resistance of nickel-titanium and titanium-niobium shape memory alloys.**, Acta Biomater., vol. 8, pp. 2863–70, 2012.
- [45] S. L. Dickerson and J. C. Gibeling, **Low cycle fatigue of niobium-zirconium and niobium-zirconium-carbon alloys**, Mater. Sci. Eng. A, vol. 278, pp. 121–134, 2000.
- [46] E. Asselin, T. M. Ahmed, and A. Alfantazi, **Corrosion of niobium in sulphuric and hydrochloric acid solutions at 75 and 95°C**, Corros. Sci., vol. 49, pp. 694–710, 2007.
- [47] B. O'Brien, J. Stinson, and W. Carroll, **Development of a new niobium-based alloy for vascular stent applications.**, J. Mech. Behav. Biomed. Mater., vol. 1, pp. 303–12, 2008.
- [48] R. Godley, D. Starosvetsky, and I. Gotman, **Bonelike apatite formation on niobium metal treated in aqueous NaOH**, J. Mater. Sci. Mater. Med., vol. 15, pp. 1073–1077, 2004.
- [49] E. Eisenbarth, D. Velten, M. Müller, R. Thull, and J. Breme, **Biocompatibility of beta-stabilizing elements of titanium alloys.**, Biomaterials, vol. 25, pp. 5705–13, 2004.
- [50] ASM, **International's Binary Alloy Phase Diagrams**, in *ASM International's Binary Alloy Phase Diagrams*, 1996.
- [51] H. M. Ahmed, T.; Long, M.; Silvestri, J.; Ruiz, C.; Rack, H. J., In: P.A. Blenkinsop, W.J. Evans and Flower, Eds., **Titanium'95: Science and Technology**. London: Institute of Metals, 1996.
- [52] A. R. G. Brown, D. Clark, J. Eastabrook, and K. S. Jepson, **The Titanium-Niobium System**, Nature, vol. 201, pp. 914–915, 1964.
- [53] Y.-H. Hon, J.-Y. Wang, and Y.-N. Pan, **Composition/Phase Structure**



- and Properties of Titanium-Niobium Alloys**, Mater. Trans., pp. 2384–2390, 2003.
- [54] C. M. Lee, W. F. Ho, C. P. Ju, and J. H. Chern Lin, **Structure and properties of Titanium–25 Niobium–x iron alloys**, J. Mater. Sci. Mater. Med., vol. 13, pp. 695–700, 2002.
- [55] D. M. Mattox, **Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing**. William Andrew, Elsevier, Oxford, 2010.
- [56] R. Ortega, D. Rosa, et. al, **Dispersión asistida por magnetron en películas de tin**, vol. 13, pp. 31–38, 2005.
- [57] M. Nordin, M. Larsson, and S. Hogmark, **Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/CrN**, Wear, vol. 232, pp. 221–225, 1999.
- [58] V. K. William Grips, H. C. Barshilia, V. E. Selvi, and K. S. Rajam, **Electrochemical behavior of single layer CrN, TiN, TiAlN coatings and nanolayered TiAlN/CrN multilayer coatings prepared by reactive direct current magnetron sputtering**, Thin Solid Films, vol. 514, pp. 204–211, 2006.
- [59] J. S. X. Jin, L. Gao, **Preparation and Nanostructure Ti<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>N ceramics by spark plasma sintering and their properties**, Acta Mater., vol. 54, pp. 4035–4041, 2006.
- [60] R. F. Bunshah, **Handbook of hard coatings**, William Andrew, New York 2001.
- [61] [http://opt.physx.u-szeged.hu/oktatas/VEA/VEA\\_2010\\_11\\_02.pdf](http://opt.physx.u-szeged.hu/oktatas/VEA/VEA_2010_11_02.pdf).
- [62] A. Ruden, **Análisis estructural, superficial y tribológico de recubrimientos de nitruro de cromo (CrN) sintetizado por magnetron sputtering reactivo DC**, Disertacion de maestria, Universidad Nacional de Colombia - Sede Manizales, 2011.
- [63] <http://blogs.indium.com/blog/eric-bastow/ito-indium-tin-oxide-sputtering-target-reclaimrecycling>.
- [64] S. M. Rosnagel, J. J. Cuomo, and W. D. Westwood, **Handbook of plasma processing technology: fundamentals, etching, deposition, and surface interactions**. William Andrew, New Jersey, 1990.
- [65] W. Kiyotaka and S. Hayakawa, **Handbook of sputter deposition technology: principles, technology, and applications**, Mater. Sci. Process Technol. Ser., p. 227, 1992.

- [66] Q. Hu, N. M. Ghoniem, and D. Walgraef, **Influence of substrate-mediated interactions on the self-organization of adatom clusters**, Phys. Rev. B, vol. 75, p. 75405, 2007.
- [67] W. D. Westwood, **Glow discharge sputtering**, Prog. Surf. Sci., vol. 7, pp. 71–111, 1976.
- [68] D. L. Smith, **Thin-film deposition: principles and practice**, McGraw-hill, New York, 1995.
- [69] T. Malkow and S. . Bull, **Hardness measurements on thin IBAD CNx films — a comparative study**, Surf. Coatings Technol., vol. 137, pp. 197–204, 2001.
- [70] P. J. Martin, R. Boxman, and D. Sanders, **Handbook of vacuum arc science and technology**, Noyes, Park Ridge, New Jersey, pp. 467–493, 1995.
- [71] A. Lakhtakia and R. Messier, **Sculptured thin films: nanoengineered morphology and optics**, SPIE Press Bellingham, Washington, 2005.
- [72] F. Üstel and S. Zeytin, **Growth morphology and phase analysis of titanium-based coating produced by thermochemical method**, Vacuum, vol. 81, pp. 360–365, 2006.
- [73] D. R. McGregor Jr, **Growth Optimization and Characterization of Reactively Sputtered Zirconium Nitride Thin Films for III-V Buffer Layer Applications**, Master disertation, North carolina university, 2002.
- [74] F. Cai, X. Huang, Q. Yang, R. Wei, and D. Nagy, **Microstructure and tribological properties of CrN and CrSiCN coatings**, Surf. Coatings Technol., vol. 205, pp. 182–188, 2010.
- [75] A. U. Paladines, W. Aperador, and F. Sequeda, **Evaluación de las propiedades tribológicas y corrosión del Sistema CrN/Cr depositado sobre acero AISI 304, 4140, 1075 por la técnica Magnetron Sputtering Reactivo DC**, Avances: Investigacion en Ingeniería, vol 13, pp. 61-70, 2010.
- [76] M. Geetha, A. . Singh, K. Muraleedharan, A. . Gogia, and R. Asokamani, **Effect of thermomechanical processing on microstructure of a Ti–13Nb–13Zr alloy**, J. Alloys Compd., vol. 329, pp. 264–271, 2001.
- [77] D. E. MacDonald, B. E. Rapuano, N. Deo, M. Stranick, P. Somasundaran, and A. L. Boskey, **Thermal and chemical modification of titanium-aluminum-vanadium implant materials: effects on surface properties, glycoprotein adsorption, and MG63 cell attachment.**, Biomaterials, vol.

- 25, pp. 3135–46, 2004.
- [78] L.-H. Li, Y.-M. Kong, H.-W. Kim, Y.-W. Kim, H.-E. Kim, S.-J. Heo, and J.-Y. Koak, **Improved biological performance of Ti implants due to surface modification by micro-arc oxidation.**, *Biomaterials*, vol. 25, pp. 2867–75, 2004.
- [79] T. Webster, **Enhanced functions of osteoblasts on nanophase ceramics**, *Biomaterials*, vol. 21, pp. 1803–1810, 2000.
- [80] K. Bordjih, J.-Y. Jouzeau, D. Mainard, E. Payan, J.-P. Delagoutte, and P. Netter, **Evaluation of the effect of three surface treatments on the biocompatibility of 316L stainless steel using human differentiated cells**, *Biomaterials*, vol. 17, pp. 491–500, 1996.
- [81] N. Laube, L. Kleinen, J. Bradenahl, and A. Meissner, **Diamond-like carbon coatings on ureteral stents—a new strategy for decreasing the formation of crystalline bacterial biofilms**, *J. Urol.*, vol. 177, pp. 1923–1927, 2007.
- [82] Y. Khelifaoui, M. Kerkar, A. Bali, and F. Dalard, **Electrochemical characterisation of a PVD film of titanium on AISI 316L stainless steel**, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, pp. 4523–4529, 2006.
- [83] L. Liu, J. Xu, P. Munroe, J. Xu, and Z.-H. Xie, **Electrochemical behavior of (Ti 1-x Nb x)5Si3 nanocrystalline films in simulated physiological media.**, *Acta Biomater.*, vol. 10, pp. 1005–13, 2014.
- [84] J. Zhao, H. J. Feng, H. Q. Tang, and J. H. Zheng, **Bactericidal and corrosive properties of silver implanted TiN thin films coated on AISI317 stainless steel**, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, pp. 5676–5679, 2007.
- [85] F. Yildiz, A. F. Yetim, A. Alasaran, and I. Efeoglu, **Wear and corrosion behaviour of various surface treated medical grade titanium alloy in bio-simulated environment**, *Wear*, vol. 267, pp. 695–701, 2009.
- [86] M. Braic, M. Balaceanu, V. Braic, A. Vladescu, G. Pavelescu, and M. Albulescu, **Synthesis and characterization of TiN, TiAlN and TiN/TiAlN biocompatible coatings**, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, pp. 1014–1017, 2005.
- [87] Y. Fu, H. Du, W. Huang, S. Zhang, and M. Hu, **TiNi-based thin films in MEMS applications: a review**, *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 112, pp. 395–408, 2004.
- [88] K. Otsuka and X. Ren, **Recent developments in the research of shape memory alloys**, *Intermetallics*, vol. 7, pp. 511–528, 1999.

- [89] Y. Zhang, Y.-T. Cheng, and D. S. Grummon, **The influence of superelastic NiTi interlayers on tribological properties of CrN hard coatings**, Mater. Sci. Eng. A, vol. 438–440, pp. 710–713, 2006.
- [90] J. Lützner, A. Hartmann, G. Dinnebier, P. Spornraft-Ragaller, C. Hamann, and S. Kirschner, **Metal hypersensitivity and metal ion levels in patients with coated or uncoated total knee arthroplasty: a randomised controlled study**, Int. Orthop., vol. 37, pp. 1925–1931, 2013.
- [91] S. Achache, S. Lamri, M. Arab Pour Yazdi, A. Billard, M. François, and F. Sanchette, **Ni-free superelastic binary Ti–Nb coatings obtained by DC magnetron co-sputtering**, Surf. Coatings Technol., vol. 275, pp. 283–288, 2015.
- [92] J. F. Shackelford, **Introducción a la Ciencia de Materiales para Ingenieros**, Prentice Hall, Mexico 1998.
- [93] B. D. Cullity and S. R. Stock, **Elements of X-ray Diffraction**, Prentice hall Upper Saddle River, New Jersey, 2001.
- [94] A. C. Fischer-Cripps, **The IBIS handbook of nanoindentation**. Fischer-Cripps Laboratories, 2009.
- [95] W. C. Oliver and G. M. Pharr, **Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology**, J. Mater. Res., vol. 19, pp. 3–20, 2004.
- [96] D. S. Rickerby, **A review of the methods for the measurement of coating-substrate adhesion**, Surf. Coatings Technol., vol. 36, pp. 541–557, 1988.
- [97] S. T. Gonczy and N. Randall, **An ASTM standard for quantitative scratch adhesion testing of thin, hard ceramic coatings**, Int. J. Appl. Ceram. Technol., vol. 2, pp. 422–428, 2005.
- [98] J. M. A. Martín, **Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones**, vol. 11. Editorial CSIC-CSIC Press, Madrid 2003.
- [99] J. O'Connor, B. A. Sexton, and R. S. C. Smart, **Surface analysis methods in materials science**, vol. 23. Springer Science & Business Media, Berlin, 2003.
- [100] S. H. Ahn, J. H. Lee, J. G. Kim, and J. G. Han, **Localized corrosion mechanisms of the multilayered coatings related to growth defects**, Surf. Coatings Technol., vol. 177–178, pp. 638–644, 2004.

- [101] A. Korhonen, **Corrosion of thin hard PVD coatings**, *Vacuum*, vol. 45, pp. 1031–1034, 1994.
- [102] P. R. Roberge, **Corrosion engineering: principles and practice**. McGraw-Hill New York, 2008.
- [103] L. Hallmann and P. Ulmer, **Effect of sputtering parameters and substrate composition on the structure of tantalum thin films**, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 282, pp. 1–6, 2013.
- [104] H. Ren and M. Sosnowski, **Tantalum thin films deposited by ion assisted magnetron sputtering**, *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 1898–1905, 2008.
- [105] H. Basumatary, J. Arout Chelvane, D. V. Sridhara Rao, S. V. Kamat, and R. Ranjan, **Influence of substrate temperature on structure, microstructure and magnetic properties of sputtered Fe–Ga thin films**, *J. Magn. Mater.*, vol. 384, pp. 58–63, 2015.
- [106] F. Aousgi, W. Dimassi, B. Bessais, and M. Kanzari, **Effect of substrate temperature on the structural, morphological, and optical properties of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films**, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 350, pp. 19–24, 2015.
- [107] I. Petrov, P. B. Barna, L. Hultman, and J. E. Greene, **Microstructural evolution during film growth**, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 21, p. S117, 2003.
- [108] J. Pelleg, L. Z. Zevin, S. Lungo, and N. Croitoru, **Reactive-sputter-deposited TiN films on glass substrates**, *Thin Solid Films*, vol. 197, pp. 117–128, 1991.
- [109] U. C. Oh and J. H. Je, **Effects of strain energy on the preferred orientation of TiN thin films**, *J. Appl. Phys.*, vol. 74, p. 1692, 1993.
- [110] J. Zhang and K. Xu, **Effects of grain orientation on abnormal grain growth in bcc-polycrystalline thin films on rigid substrates**, *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 18, pp. 939–941, 1999.
- [111] R. Y. Fillit and A. J. Perry, **Residual stress and X-ray elastic constants in highly textured physically vapor deposited coatings**, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 36, pp. 647–659, 1988.
- [112] F. Sanchette, A. Billard, and C. Frantz, **Structure—properties relationship of metastable Al–Cr and Al–Ti alloys deposited by r.f. magnetron sputtering: role of nitrogen**, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 74–75, pp. 903–909, 1995.

- [113] D. W. Hoffman and J. A. Thornton, **The compressive stress transition in Al, V, Zr, Nb and W metal films sputtered at low working pressures**, Thin Solid Films, vol. 45, pp. 387–396, 1977.
- [114] P. . Barna and M. Adamik, **Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models**, Thin Solid Films, vol. 317, pp. 27–33, 1998.
- [115] S. M. and D. Depla, **Reactive sputter deposition of TiN layers: modelling the growth by characterization of particle fluxes towards the substrate**, J. Phys. D. Appl. Phys., vol. 42, p. 53002, 2009.
- [116] H. Kim, J. S. Horwitz, G. Kushto, A. Piqué, Z. H. Kafafi, C. M. Gilmore, and D. B. Chrisey, **Effect of film thickness on the properties of indium tin oxide thin films**, J. Appl. Phys., vol. 88, p. 6021, 2000.
- [117] K. Barmak, C. Cabral, K. P. Rodbell, and J. M. E. Harper, **On the use of alloying elements for Cu interconnect applications**, J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct., vol. 24, p. 2485, 2006.
- [118] B. von B. and P. G. and E. Arzt, **Dislocation sources in discrete dislocation simulations of thin-film plasticity and the Hall-Petch relation**, Model. Simul. Mater. Sci. Eng., vol. 9, p. 157, 2001.
- [119] S. J. Bull, **Failure modes in scratch adhesion testing**, Surf. Coatings Technol., vol. 50, pp. 25–32, 1991.
- [120] P. J. Burnett and D. S. Rickerby, **The relationship between hardness and scratch adhesion**, Thin Solid Films, vol. 154, pp. 403–416, 1987.
- [121] P. A. Steinmann, Y. Tardy, and H. E. Hintermann, **Adhesion testing by the scratch test method: The influence of intrinsic and extrinsic parameters on the critical load**, Thin Solid Films, vol. 154, pp. 333–349, 1987.
- [122] K. L. Mittal, **Adhesion measurement of thin films**, Act. Passiv. Electron. Components, vol. 3, pp. 21–42, 1976.
- [123] ASTM, **Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of**, vol. 05, pp. 1–29, 2013.
- [124] C. Escobar, M. Villarreal, J. C. Caicedo, J. Esteve, and P. Prieto, **mechanical and tribological behavior of vn and hfn films deposited via reactive magnetron sputtering**, Surf. Rev. Lett., vol. 20, p. 1350040, 2013.
- [125] J. Lausmaa, **Surface spectroscopic characterization of titanium implant materials**, J. Electron Spectros. Relat. Phenomena, vol. 81, no. 3,

pp. 343–361, 1996.

- [126] P. Babelon, A. . Dequiedt, H. Mostéfa-Sba, S. Bourgeois, P. Sibillot, and M. Sacilotti, **SEM and XPS studies of titanium dioxide thin films grown by MOCVD**, *Thin Solid Films*, vol. 322, pp. 63–67, 1998.
- [127] Y. Tanaka, M. Nakai, T. Akahori, M. Niinomi, Y. Tsutsumi, H. Doi, and T. Hanawa, **Characterization of air-formed surface oxide film on Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr alloy surface using XPS and AES**, *Corros. Sci.*, vol. 50, pp. 2111–2116, 2008.
- [128] C.-O. A. Olsson and D. Landolt, **Atmospheric oxidation of a Nb–Zr alloy studied with XPS**, *Corros. Sci.*, vol. 46, pp. 213–224, 2004.
- [129] C. E. B. Marino, P. A. P. Nascente, S. R. Biaggio, R. C. Rocha-Filho, and N. Bocchi, **XPS characterization of anodic titanium oxide films grown in phosphate buffer solutions**, *Thin Solid Films*, vol. 468, pp. 109–112, 2004.
- [130] M. Casaletto, G. Ingo, S. Kaciulis, G. Mattogno, L. Pandolfi, and G. Scavia, **Surface studies of in vitro biocompatibility of titanium oxide coatings**, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 172, pp. 167–177, 2001.
- [131] F2129-08, **Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements to Determine the Corrosion Susceptibility of Small Implant**, no. November, pp. 1–9, 2001.
- [132] Y. Yan, **Bio-tribocorrosion in biomaterials and medical implants**. Elsevier, New Delhi, 2013.
- [133] I. Milošev, T. Kosec, and H.-H. Strehblow, **XPS and EIS study of the passive film formed on orthopaedic Ti–6Al–7Nb alloy in Hank’s physiological solution**, *Electrochim. Acta*, vol. 53, pp. 3547–3558, 2008.
- [134] C. Vasilescu, S. I. Drob, E. I. Neacsu, and J. C. Mirza Rosca, **Surface analysis and corrosion resistance of a new titanium base alloy in simulated body fluids**, *Corros. Sci.*, vol. 65, pp. 431–440, 2012.