

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

**CARACTERIZAÇÃO DO EFEITO DA RUGOSIDADE EM FILMES FINOS DE
TiNb SOBRE O AÇO 316L PARA APLICAÇÃO NA BIOMEDICINA**

Patrícia Suemi Sato

São Carlos
2017

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

**CARACTERIZAÇÃO DO EFEITO DA RUGOSIDADE EM FILMES FINOS DE
TiNb SOBRE O AÇO 316L PARA APLICAÇÃO NA BIOMEDICINA**

Patrícia Suemi Sato

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

Orientador: Dr. Pedro Augusto de Paula Nascente

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos

2017

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho as pessoas importantes da minha vida.

VITAE DO CANDIDATO

Graduada em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de 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

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Patrícia Suemi Sato, realizada em 10/03/2017:

Prof. Dr. Pedro Augusto de Paula Nascente
UFSCar

Prof. Dr. Piter Gargarella
UFSCar

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

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais pelo incondicional apoio aos meus estudos e objetivos. A minha irmã, por todos os momentos de ajuda proporcionados. Aos meus amigos, por estarem ao meu lado em todos os momentos em que este trabalho foi realizado.

Agradeço a CAPES pelo auxílio financeiro, viabilizando minha dedicação completa ao mestrado e a pesquisa.

Agradeço ao Angelo Gobbi, a Bruna Massucato, ao pessoal da mecânica e da preparação de amostras do LNNano por trabalharem comigo.

Agradeço as colaboradoras da limpeza, por proporcionarem um ambiente adequado para estudos e pesquisa. Aos secretários do Departamento de Engenharia de Materiais e do PPGCEM, pela ajuda com documentos e com a vida de pós-graduando, em especial, Leine, Cristina, Malu, Marcelo e Fernando. Agradeço aos técnicos, pela ajuda com experimentos, análises e dicas, além dos momentos divertidos, em especial, Rover e Ana.

Aos professores, que dedicaram seu tempo dividindo seu conhecimento em suas aulas. Em especial três deles: prof. Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa, prof. Dr. Marcio Raymundo Morelli e prof. Dr. Pedro Augusto de Paula Nascente. Ao prof. Tomaz, por ter me dado um objetivo e mudado minha visão de futuro; ao prof. Marcio, por incentivar minhas ideias e sonhos; ao prof. Pedro, por me orientar e me manter com os “pés no chão”, indicando minhas falhas e apontando minhas opções.

E por fim, a vida, que possibilitou o meu encontro com tantas pessoas maravilhosas.

RESUMO

Com o aumento da expectativa de vida, houve um aumento no uso de próteses devido à necessidade de substituir alguma parte do corpo humano. As ligas metálicas utilizadas em implantes devem ser biocompatíveis, para evitar a rejeição pelo corpo. Uma liga muito utilizada é a Ti-6Al-4V, entretanto o alumínio possui problemas de irritação e inflamação de tecidos e o óxido de vanádio é instável, com alta probabilidade de ser citotóxico. Assim, a procura de novas alternativas chegou-se as ligas de Ti- β , cujas propriedades são mais parecidas com as do osso humano e sua estrutura pode apresentar fases estáveis ou metaestáveis de acordo com a quantidade dos seus elementos de liga. Entretanto, próteses de Ti tem um preço alto em relação as de aço inoxidável 316 e 316L. Como estas não possuem as características de biocompatibilidade do Ti, é interessante utilizar um recobrimento de liga de Ti em aço para uso biomédico. Para a deposição da liga metálica, o processo de pulverização magneto-catódica é de grande interesse. Essa técnica consagrou-se na deposição de filmes finos devido a sua alta taxa de deposição, trabalho a baixas pressões, bombardeamento menos intenso de elétrons no substrato e qualidade do filme formado. Conseqüentemente, passou a ser utilizada na fabricação de filmes finos de Ti e suas ligas para aplicações biomédicas. O objetivo deste projeto é estudar a influência da alteração da superfície na deposição dos filmes finos, ou seja, se há diferença na composição ao se realizar limpeza química antes da pulverização. É importante notar que não se tem notícia de outro grupo de pesquisa trabalhando no mesmo tema.

Palavras-chave: biomateriais; pulverização catódica; filmes finos

CHARACTERIZATION OF THE EFFECT OF SURFACE ROUGHNESS ON THIN FILMS OF Ti-Nb ON 316L STAINLESS STEEL FOR BIOMEDICINE APPLICATIONS

ABSTRACT

With the increase in life expectancy, there has been a raise in the use of prostheses due to the need to replace parts of the human body. To avoid tissue rejection, metal alloys from implants should be biocompatible. The Ti-6Al-4V alloy is widely used in prostheses, however, aluminum presents tissue irritation and inflammation issues and vanadium oxide is unstable, with a high probability of being cytotoxic. Thus, the search for new alternatives has reached the Ti- β alloys, whose properties are more similar to those of the human bone and its structure can present stable or metastable phases according to the quantity of the alloying elements. Unfortunately, Ti prosthesis have a high price compared to the 316L and 316L stainless steel ones, as the later do not have the biocompatibility characteristics of Ti. It seems an interesting research topic about how to use a Ti alloy coating in stainless steel for biomedical application. To be able to deposit the metal alloy, magnetron sputtering is a good choice, since this technique is largely used to obtain thin films due to the quality of the formed films, their high deposition rate, low pressure work and less intense electron bombardment of the substrate. Consequently, it has been used in the manufacture of thin films of Ti and its alloys for biomedical applications. There is no notice of another research group working in this theme. In this project, the objective is to study the influence of the surface change on the deposition of the thin films and if there is difference in the composition when performing chemical cleaning before spraying.

Keywords: biomaterials; magnetron sputtering, thin films

PUBLICAÇÕES

Souza, R. R. M.; Sato, P. S.; Viana, B. V.; Alves Jr., C.; Nishimoto, A.; Nascente, P. A. P.. Cathodic cage plasma deposition of TiN and TiO₂ thin films on silicon substrates. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2015.

Souza, R. R. M.; Sato, P. S.; Viana, B. V.; Alves Jr., Santos, F. E. P.; Saeed, A.; Nascente, P. A. P.. Deposition of TiN on Sinter 30® steel using Plasma technique with double cathodic cage. *Materials Research*, 2016. (submetido - MR-2016-0044)

Nascente, P. A. P.; Sato, P. S.; Cruz, E. D. G.; Gobbi, A. L.; Mastelaro, V. R.; Fagiani, E.. Rugosidade de filmes finos de TiNb. XXXVII Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência. 09 a 12 de outubro de 2016, Bauru (SP), Brasil.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xvii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Biomateriais.....	3
2.2 Ligas de Ti.....	5
2.3 Ligas de Ti-β.....	7
2.3.1 Ligas de Ti-Nb.....	9
2.4 Limpeza química de superfície.....	10
2.5 Pulverização Catódica (<i>Sputtering</i>).....	11
2.5.1 Pulverização Magneto-Catódica (<i>Magnetron sputtering</i>).....	14
2.6 Rugosidade.....	15
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	17
3.1 Material.....	17
3.2 Métodos.....	17
3.2.1 Preparação das amostras.....	17
3.2.1.1 Pulverização magneto-catódica.....	18
3.2.2 Ensaio para análise da superfície e da profundidade dos filmes finos.....	19
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	21
5 CONCLUSÕES.....	31
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	33

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 35

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Composição química do aço inoxidável 316L [19-23]	5
Tabela 2.2 Técnicas para deposição de filmes finos [40].....	11
Tabela 3.1 Condições de deposição dos filmes finos de Ti-Nb em aço inox 316L	18

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Exemplos de biomateriais (próteses ortopédicas, pinos e parafusos metálicos, poliméricos e implantes dentários cerâmicos, respectivamente) [8-10].....	4
Figura 2.2 Formas alotrópicas do Ti, a) HCP e b) BCC [25]	6
Figura 2.3 Diagrama de fases do Ti [26]	6
Figura 2.4 Representação esquemática dos tipos de diagramas de fases do Ti e suas ligas (adaptado de [27])	7
Figura 2.5 Diagrama TTT de Ti-β esquemático [33].....	9
Figura 2.6 Diagrama de fases Ti-Nb (adaptado de [38])	10
Figura 2.6 Esquema de uma máquina de pulverização catódica de diodo em corrente contínua (adaptado de [44])	14
Figura 2.7 Esquema de uma máquina de pulverização magneto-catódica de corrente contínua (adaptado de [44])	15
Figura 3.1 Amostras de aço inoxidável 316L	17
Figura 3.2 Máquina de pulverização magneto-catódica do LNNano.....	18
Figura 4.1 Imagens de AFM da superfície do substrato de aço 316L a) polida e b) polida seguida de limpeza química	22
Figura 4.2 Imagens de espectrometria da superfície do substrato de aço 316L a) polida e b) polida seguida de limpeza química	22
Figura 4.3 MEV do filme fino de TiNb _{15%at}	23
Figura 4.4 Mapeamento dos componentes dos filmes finos de TiNb _{15%at} , a) na superfície e b) a 150nm de profundidade.....	24
Figura 4.4 Perfil de profundidade do Nb por XPS da liga TiNb _{15%at} , na superfície (0nm), a) polimento mecânico e b) polimento mecânico com limpeza química e a 150 nm de profundidade, c) polimento mecânico e d) polimento mecânico com limpeza química	26
Figura 4.5 Perfil de profundidade do Ti por XPS da liga TiNb _{15%at} , na superfície (0nm), a) polimento mecânico e b) polimento mecânico com limpeza química e a 150 nm de profundidade, c) polimento mecânico e d) polimento mecânico com limpeza química	27

Figura 4.6 Perfil de profundidade do Nb por XPS da liga TiNb_{30%at}, na superfície (0nm), a) polimento mecânico e b) polimento mecânico com limpeza química e a 150 nm de profundidade, c) polimento mecânico e d) polimento mecânico com limpeza química..... 28

Figura 4.7 Perfil de profundidade do Ti por XPS da liga TiNb_{30%at}, na superfície (0nm), a) polimento mecânico e b) polimento mecânico com limpeza química e a 150 nm de profundidade, c) polimento mecânico e d) polimento mecânico com limpeza química..... 29

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

AFM – Microscopia de força atômica

Al – Alumínio

B – Boro

BCC – Cúbico de Corpo Centrado

C – Carbono

CNPEM – Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais

Co – Cobalto

Cr – Cromo

Cu – Cobre

DC – Corrente contínua

DEMa – Departamento de Engenharia de Materiais

Fe – Ferro

HCP – Hexagonal compacta

IFSC – Instituto de Física de São Carlos

LCE – Laboratório de Caracterização Estrutural

LNNano – Laboratório Nacional de Nanotecnologia

Mn – Manganês

Mo – Molibdênio

N – Nitrogênio

Ni – Níquel

Nb – Nióbio

O – Oxigênio

PVD – Deposição física por vapor

RF – Radiofrequência

SEM – Microscopia eletrônica de varredura

Si – Silício

Ta – Tântalo

Ti – Titânio

UFSCar – Universidade Federal de São Carlos

USP – Universidade de São Paulo

xviii

V – Vanádio

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

Zr – Zircônio

α - Alfa

β - Beta

ω - Omega

1 INTRODUÇÃO

Com o aumento da expectativa de vida do ser humano nas últimas décadas, a necessidade por operações para colocar implantes que substituam partes do corpo cresceu, pois pessoas com mais de 40 anos tendem a ter problemas de articulações [1]. Entretanto, para que o paciente tenha a qualidade de vida esperada após o procedimento cirúrgico, é importante o cuidado com o tipo de material utilizado na prótese.

Os primeiros materiais utilizados na fabricação de implantes ortopédicos foram os aços inoxidáveis devido a sua alta resistência a corrosão, sendo que as ligas mais utilizadas são a 316 e a 316L devido à microestrutura estável a temperatura ambiente, a boa resistência a corrosão e ao não endurecimento através de tratamento térmico [2]. Com o avanço nas pesquisas na área biomédica, outros materiais foram surgindo como possíveis substitutos de partes do corpo humano. Entre os metais, utilizou-se ligas a base de Co-Cr-Mo e, posteriormente, o Ti foi o que apresentou a melhor combinação de propriedades para substituição de ossos. Entretanto, o Ti puro não possui propriedades mecânicas suficientes para implantes sujeitos a esforços mecânicos extenuantes, como por exemplo, próteses de quadril [3]. Assim, com o objetivo de se utilizar da ótima resistência a corrosão e biocompatibilidade do Ti, pesquisas com ligas de Ti começaram a ser desenvolvidas.

Ligas de Ti são muito utilizadas em próteses odontológicas e ortopédicas devido ao seu baixo módulo de elasticidade, alta resistência, baixa densidade, alta resistência a corrosão e biocompatibilidade. Uma das ligas mais usadas é a Ti-6Al-4V, desenvolvida para ser utilizada na indústria aeronáutica, que apresenta fase $\alpha+\beta$, ou seja, apresenta estrutura HCP e BCC a temperatura ambiente. Entretanto, estudos indicam que esta liga tem problemas citotóxicos, podendo causar irritações e inflamações [4]. A procura de substitutos para os elementos de liga desta composição, chegou-se as ligas com elementos betagênicos, que estabilizam a fase Ti- β , não citotóxicos, como Zr, Ta e Nb.

Este trabalho faz parte da pesquisa para obter próteses que apresentem as propriedades das de Ti, mas que tenham um custo menor. Nesta parte do projeto houve a produção de filmes finos de TiNb, com duas diferentes composições, através da pulverização magneto-catódica (*magnetron sputtering*), sobre substratos de aço inox 316L. Não se tem conhecimento de outro grupo que tenha ou esteja trabalhando nesta mesma linha de desenvolvimento de biomateriais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biomateriais

O termo “biomaterial” foi definido em 1982, na Conferência do Instituto Nacional de Desenvolvimento de Consenso em Saúde, como “qualquer substância (outra que não droga) ou combinação de substâncias, sintética ou natural em origem, que possa ser usada por um período de tempo, completa ou parcialmente como parte de um sistema que trate, aumente ou substitua qualquer tecido, órgão ou função do corpo” [5].

Em busca de composições com propriedades cada vez mais próximas dos tecidos que irão complementar ou substituir, são utilizadas e pesquisadas várias ligas, dos mais diferentes materiais (ligas metálicas, cerâmicas e polímeros, sejam processados ou naturais), como exemplos mostrado na figura 2.1. Podem ser utilizados em tecidos moles para restauração ou preenchimento (ex.: implantes faciais), em reparação e ligação óssea (ex.: pinos e parafusos) [6, 7] e em aplicações estruturais (ex.: implantes dentários e próteses ortopédicas).

Os biomateriais podem ser divididos em quatro gerações. A primeira geração consistiu de materiais que eram inertes e, o quanto mais possível, atóxicos. Não se dava importância ao *design* dos implantes e os materiais utilizados eram ouro, aço, marfim, madeira e vidro. Exemplos dessa geração são: dentes de ouro, coroas dentárias de chumbo e olhos de vidro. Entretanto, em todas as próteses da primeira geração houve o crescimento de tecido nas cicatrizes, em volta dos implantes, isolando-os no corpo. Tais tecidos podem ser inofensivos ou causar grandes problemas, dependendo do local onde foi formado, caso gere vibrações ou movimentações no implante [11-13].

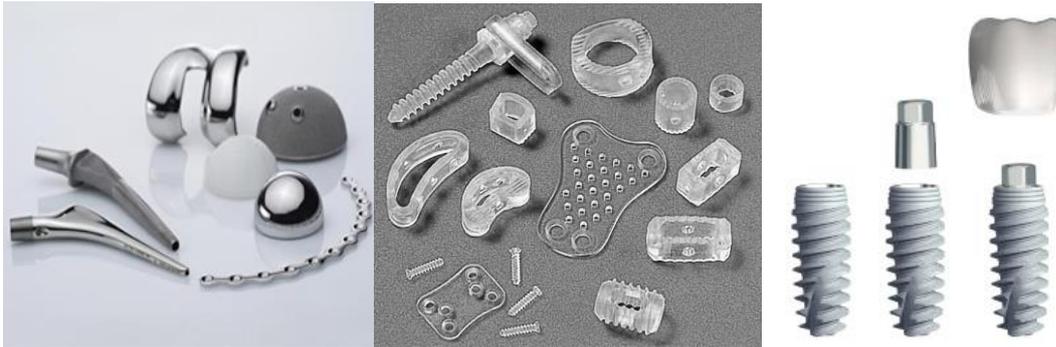


Figura 2.1 Exemplos de biomateriais (próteses ortopédicas, pinos e parafusos metálicos, poliméricos e implantes dentários cerâmicos, respectivamente) [8-10]

De biomateriais inertes, começou a pesquisa com materiais que poderiam instigar o crescimento de tecido celular, tais materiais são denominados segunda geração. Os biomateriais utilizados nas próteses estimulam reações no meio fisiológico e os tecidos passam a crescer, unindo-se ao biomaterial em vez de separá-lo do corpo ou absorvendo-o e crescendo no local onde havia a prótese. Como exemplo, tem-se compósitos, cerâmicas, vidros e polímeros, com destaque para a hidroxiapatita. A segunda geração é caracterizada por materiais que podem ser ou bioativos ou absorvíveis [14,15].

A terceira geração é composta por biomateriais que promovem ou inibem determinadas atividades celulares a nível molecular. São bioativos e absorvíveis, ou seja, combinam as propriedades dos da segunda geração. Como exemplo, biovidros que incitam a osteoindução e a osteocondução [13, 16]. Materiais que tem a capacidade de copiar as estruturas e mecanismos hierárquicos com o objetivo de recuperar e regenerar tecidos são conhecidos como quarta geração de biomateriais. Suas propriedades incluem monitorar processos bioelétricos inter e intracelulares, ou seja, deve ser capaz de manipular a regeneração celular e permitir interação entre o tecido hospedeiro e a prótese. Como exemplo, biossensores de nanofios de silício [16-18].

Na seleção do biomaterial adequado para cada situação, leva-se em conta resistência mecânica, resistência a fadiga, módulo de elasticidade, módulo de flexão, rugosidade, bioestabilidade e bioatividade. No caso de próteses ortopédicas metálicas, deve-se obter valores de resistências e módulos

parecidos com os dos ossos, além de ligas cujo processo de corrosão, além de lento, não tenha como produto substâncias tóxicas e estimule o crescimento do tecido ósseo.

O aço 316L é uma das ligas metálicas mais utilizadas em implantes médicos devido a microestrutura estável a temperatura ambiente, boa resistência a corrosão e não endurecimento com tratamento térmico [2]. Pode-se observar na tabela 2.1 as especificações da liga para próteses. Além disso, suas próteses possuem um valor mais acessível que as de Ti, apesar destas possuírem melhores propriedades para aplicações médicas.

Tabela 2.1 Composição química do aço inoxidável 316L [19-23]

Elemento	Porcentagem (%p)
Ferro	balanço
Carbono	0,03
Cromo	17,00-19,00
Níquel	13,00-15,00
Molibdênio	2,25-3,00
Manganês	2,00
Cobre	0,5
Fosforo	0,025
Enxofre	0,01
Silício	0,75
Nitrogênio	0,1

2.2 Ligas de Ti

O Ti é um metal branco, brilhante, com boa ductilidade e biocompatível. Devido a sua biocompatibilidade, é utilizado em implantes dentários quando puro e em próteses ortopédicas quando em ligas. Ti puro possui duas formas alotrópicas, apresentadas na figura 2.2: HCP (fase α , obtida com elementos de liga dos grupos IIIA e IVA, além de B, C, O e N) e BCC (fase β , elementos de liga da família B, metais de transição). Pode-se obter uma outra fase

hexagonal, não compacta, a fase ω [24]. Entretanto, como observado na figura 2.3, esta fase necessita de determinadas condições para ser obtida. Alguns modos de se chegar nela são tempera ou envelhecimento.

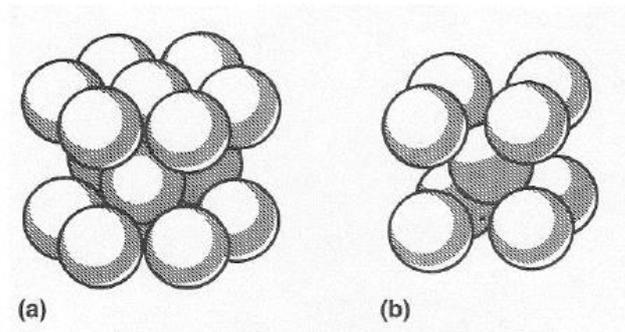


Figura 2.2 Formas alotrópicas do Ti, a) HCP e b) BCC [25]

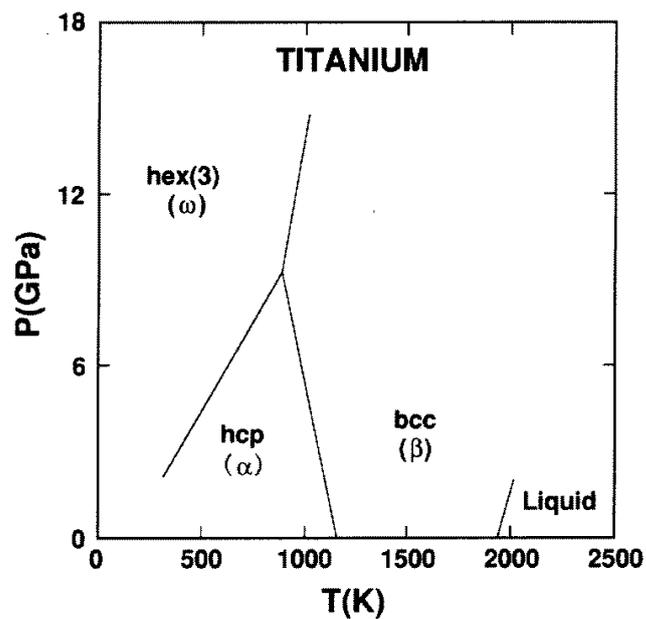


Figura 2.3 Diagrama de fases do Ti [26]

Dependendo do elemento de liga utilizado, pode-se obter uma mistura de fases ($\alpha+\beta$), fases estáveis ou metaestáveis de ambas formas. Ou seja, dependendo do efeito sobre a estrutura do Ti, o elemento adicionado será de uma das seguintes classes: neutro, alfa-gênico (estabilizador de fase α) ou beta-gênico (estabilizador de fase β), como mostra a figura 2.4.

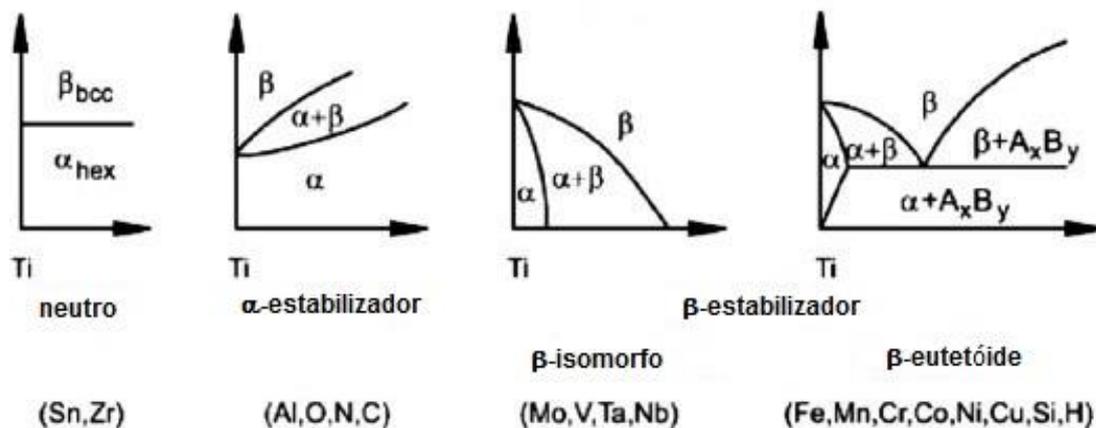


Figura 2.4 Representação esquemática dos tipos de diagramas de fases do Ti e suas ligas (adaptado de [27])

Uma liga muito utilizada para próteses devido a sua ótima biocompatibilidade e integração osso/implante é a Ti-6Al-4V. É do tipo $\alpha+\beta$ e foi originalmente desenvolvida para uso na indústria aeronáutica, pois possui ótimas propriedades mecânicas a baixas temperaturas e trabalhabilidade a quente. Entretanto, o Al pode causar irritações e inflamações de tecido e o V forma um óxido instável na superfície dos implantes, que leva a discussão de possíveis problemas citotóxicos e respiratórios [28, 29]. Além disso, como os módulos de elasticidade de ligas Ti- $\alpha+\beta$ são elevados, há discussões sobre quão adequadas são para uso médico. Assim, pesquisas se voltaram para ligas com apenas elementos neutros e betagênicos.

2.3 Ligas de Ti- β

As próteses utilizadas atualmente de Ti e suas ligas possuem fases α e β nas suas composições. A fase Ti- α possui baixo módulo de elasticidade, maior biocompatibilidade e elevada resistência a corrosão quando comparada tanto com a fase α , quanto com a $\alpha+\beta$. Ou seja, ao se escolher um elemento betagênico como componente da liga de Ti, tal que este tenha a melhor biocompatibilidade possível, consegue-se obter um material que apresenta um módulo elástico mais próximo ao do osso que as demais ligas de Ti [30].

Os elementos betagênicos (estabilizadores de fase β do Ti) podem ser de dois tipos: os β -isomorfos (ex.: Mo, V, Ta e Nb) e os β -eutetóides (ex.: Cr, Mn, Fe, Si, Ni, Co e Cu). Os isomorfos são completamente miscíveis na fase β e os eutetóides formam sistemas eutetóides com o Ti. Dos β -isomorfos atóxicos utilizados em ligas para implantes ortopédicos, tem-se Ta e Nb, que são utilizados juntamente com elementos de liga considerados neutros (ex.: Zr e Sn) [28, 31, 32]. Na figura 2.5, pode-se observar a mudança de fases ao adicionar elementos betagênicos ao Ti.

Além do uso biomédico, as ligas com Ti- β são utilizadas nas indústrias automotivas, aeroespaciais e de material esportivo. Para implantes, a porcentagem dos elementos de liga betagênicos utilizada é tão alta que a formação de fase α ou da mistura de $\alpha+\beta$ é muito baixa.

Dependendo do tratamento térmico, mecânico e da composição química, devido à alotropia do Ti, obtêm-se quatro fases metaestáveis: α' (baixo teor de estabilizador de β , estrutura hexagonal), α'' (alto teor de estabilizador de β , estrutura ortorrômbica), β' (transformação martensítica com altas taxas de soluto, estrutura cúbica de corpo centrado) e ω (transformação martensítica com menores taxas de soluto, estrutura hexagonal).

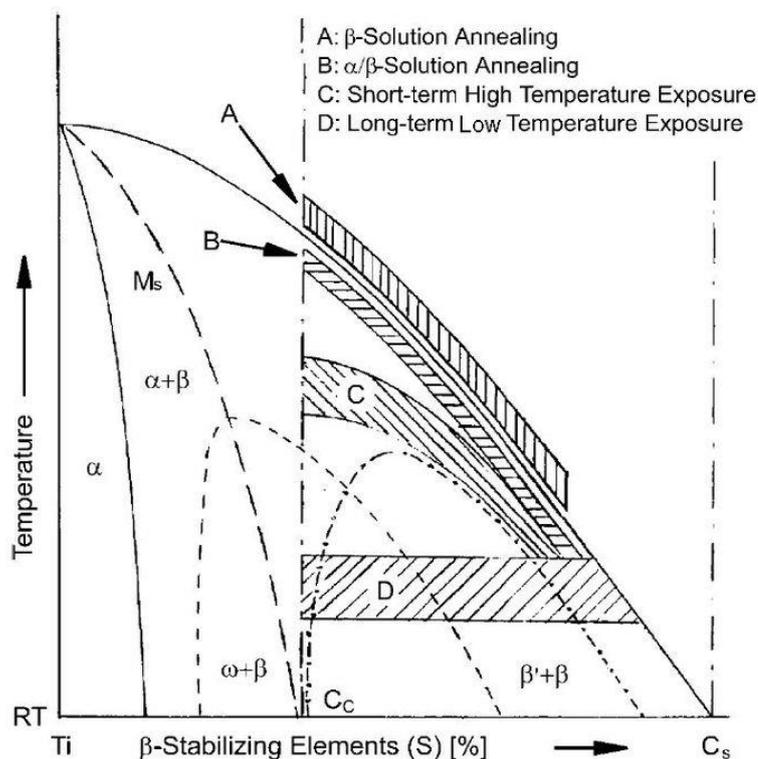


Figura 2.5 Diagrama TTT de Ti-□ esquemático [33]

A fase ω pode ser formada devido a alguma instabilidade da fase β , que podem ocorrer através de processos de resfriamento, de nucleação e crescimento, além de deformação. A presença da fase provoca o encruamento da rede cristalina, resultando no aumento da dureza e da resistência mecânica e na redução da ductilidade da liga [2, 28, 34]. A transformação isotérmica da fase ω é dependente da composição [35].

2.3.1 Ligas de Ti-Nb

O Nb é um estabilizador betagênico de Ti que não apresenta problemas de citotoxicidade. Devido a isto, passou a ser pesquisado para a criação de ligas de Ti para implantes com baixo módulo de elasticidade, maior resistência a corrosão e maior resistência mecânica [36].

O diagrama de fases Ti-Nb está representado na figura 2.6. Nele, pode-se observar que em equilíbrio, as fases presentes são α e β , sendo que a primeira está presente em baixas composições e temperaturas, enquanto a segunda

ocorre a qualquer composição a partir de 882°C e a qualquer temperatura a partir de 38%p de Nb [37].

Com base em estudos prévios feitos pelo grupo, foi encontrada fase ω na liga cuja composição contém 30%_{at}Nb [2], que é objeto de pesquisa neste projeto.

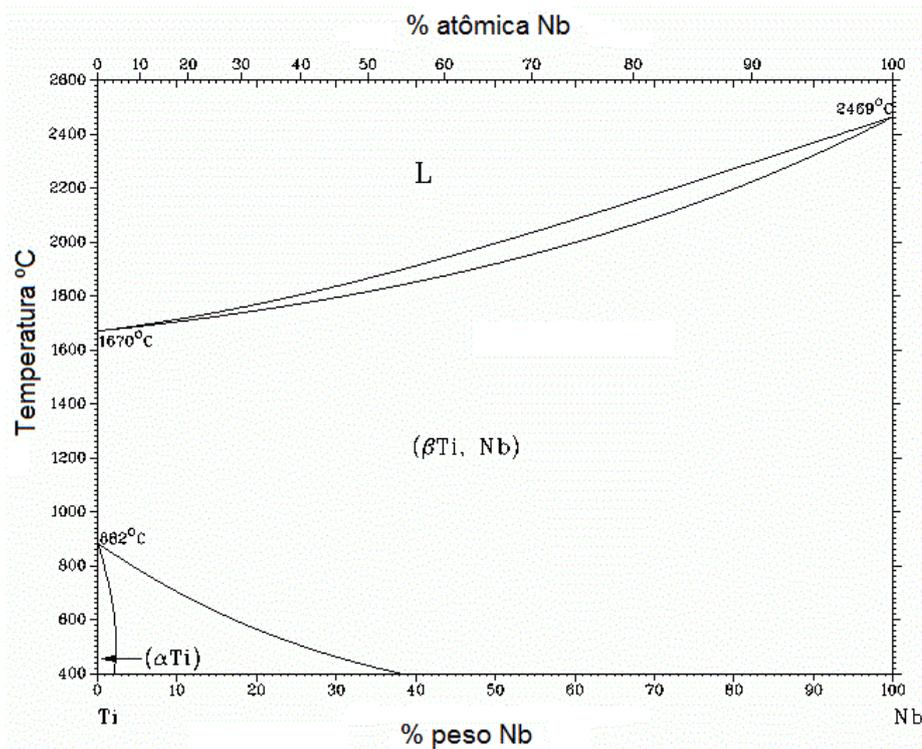


Figura 2.6 Diagrama de fases Ti-Nb (adaptado de [38])

2.4 Limpeza química de superfície

A limpeza química de metais é um tratamento de descontaminação em que a sua superfície sofre ação de ácidos para retirada de contaminantes fracamente aderidos ao material. No caso de aços inoxidáveis, utilizam-se soluções de ácido nítrico. Dependendo do objetivo, as soluções são alteradas, assim, para utilização em testes de corrosão, além da imersão na solução nítrica, também há a adição de temperatura [39,40].

2.5 Pulverização Catódica (*Sputtering*)

O desenvolvimento de tecnologias para deposição de filmes finos teve grande avanço nas décadas de 1970 e 1980 devido à demanda do mercado por filmes finos com elevada qualidade. Assim vários métodos foram desenvolvidos, como pode-se observar na tabela 2.1, para a fabricação desses recobrimentos.

Tabela 2.1 Técnicas para deposição de filmes finos [41]

Métodos por evaporação	Evaporação a vácuo	Evaporação a vácuo convencional
		Evaporação por raio molecular
		Epitaxia por raio molecular (MBE)
		Evaporação reativa
Processos por descarga elétrica	Pulverização catódica	Pulverização catódica de diodo
		Pulverização catódica reativa
		Metalização iônica
		Pulverização magneto-catódica
		Deposição por feixe de íons
		Pulverização catódica por feixe de íons
		Metalização iônica reativa
	Processos por plasma	Deposição de raios de partículas/clusters (CBD)
		CVD assistida por plasma
		Oxidação por plasma
		Anodização por plasma
		Polimerização por plasma
		Nitretação por plasma
		Redução por plasma
CVD assistido por plasma com microondas ECR		
Deposição por arco catódico		

Processos químicos de fase gasosa	Deposição química a vapor (CVD)	CVD epitaxial
		CVD a pressão atmosférica (APCVD)
		CVD a baixa pressão (LPCVD)
		CVD de metal-orgânicos (MOCVD)
		CVD foto-aumentada (PHCVD)
		CVD induzida a laser (PCVD)
		CVD assistida por elétrons
	Processos por formação térmica	Implantação iônica
		Oxidação térmica
		Nitretação térmica
Técnicas químicas de fase líquida	Processos eletrolíticos	Polimerização térmica
		Galvanoplastia
		Chapeamento sem eletrólitos
		Anodização eletrolítica
		Chapeamento por redução química
		Chapeamento por deslocamento químico
		Deposição eletroforética
	Técnicas mecânicas	Epitaxia de fase líquida
		Spray pirólise
		Técnicas de spray-on
		Técnicas de spin-in

Devido a elevada qualidade dos filmes finos exigida, a pulverização catódica (*sputtering*) sagrou-se na deposição de vários recobrimentos na indústria, como recobrimentos com baixa fricção, resistentes a desgaste, resistentes a corrosão, decorativos e com propriedades ópticas ou elétricas específicas de uso (exemplo: circuitos integrados) [42]. A deposição de filmes finos de Ti para aplicações biomédicas sob este processo deve-se ao fato de se conseguir obter rugosidades nanométricas sem alteração química da superfície [43].

O recobrimento via pulverização catódica ocorre através do bombardeamento de íons altamente energéticos, gerados por plasma, em um alvo. O alvo, então, tem átomos removidos, que se condensam em um filme fino no substrato. Existem vários tipos de configurações de sistemas para deposição de filmes finos, como pulverização catódica de diodo em corrente contínua (*DC diode sputtering*), pulverização catódica de rádio frequência (*RF diode sputtering*), pulverização catódica por feixe de íons (*ion beam sputtering*) e pulverização magneto-catódica (*magnetron sputtering*), sendo que o primeiro tipo é o modelo básico e os demais, variações suas.

A figura 2.7 mostra uma representação de um sistema de pulverização catódica de diodo em corrente contínua. Dois eletrodos ficam localizados dentro de uma câmara a vácuo, que possui sistemas de resfriamento e aquecimento. A câmara, que possui uma determinada pressão base, recebe gás (geralmente, argônio) até atingir a pressão de trabalho desejada. Se o gás introduzido for uma mistura de argônio e oxigênio, os filmes finos fabricados serão de óxidos, esse processo é conhecido como pulverização catódica reativa (*reactive sputtering*) [44].

Quanto às variáveis de processo, a quantidade de colisões entre as partículas do alvo com o substrato, dependentes da pressão de trabalho e da distância entre o cátodo e o ânodo, influencia na porosidade, estrutura cristalina e textura do filme produzido. Já a temperatura do substrato, cuja variação vai da temperatura ambiente a 500°C, influencia na densidade e na estrutura cristalina.

Apesar da pulverização catódica de diodo ter obtido sucesso na deposição de filmes, essa técnica possui dois grandes problemas: baixa taxa de deposição do filme, pois os elétrons ejetados do cátodo acabam sendo acelerados para fora deste, e bombardeamento muito intenso do substrato por elétrons. Já a pulverização catódica por feixe de íons, cuja configuração é muito usada na fabricação de filmes finos com alto desempenho óptico, sofre com a alta pressão do gás na câmara, que acaba fazendo com que moléculas gasosas sejam incorporadas ao filme, o que muda sua composição. Pode-se

controlar esta contaminação ao gerar íons em uma câmara separada da utilizada para a deposição [44].

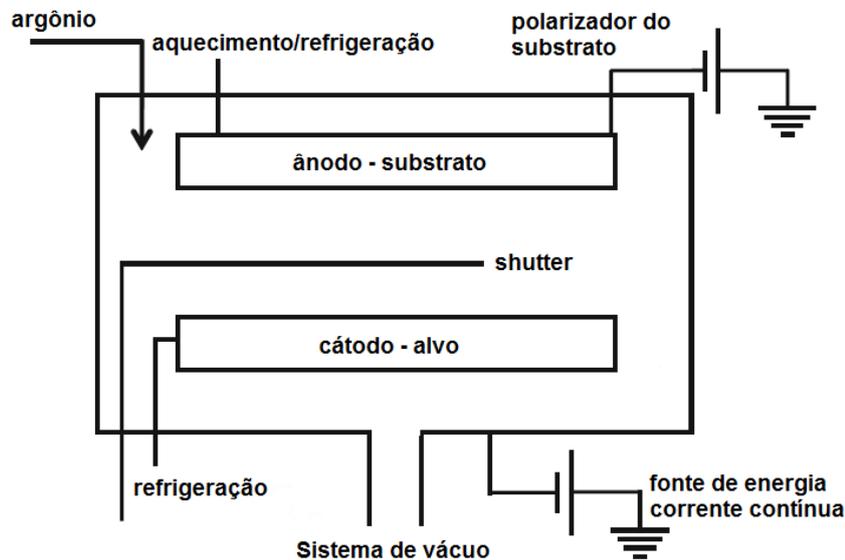


Figura 2.6 Esquema de uma máquina de pulverização catódica de diodo em corrente contínua (adaptado de [44])

2.5.1 Pulverização Magneto-Catódica (*Magnetron sputtering*)

Na pulverização magneto-catódica, há a utilização de campo magnético para evitar a perda de elétrons acelerados ejetados do alvo. Os magnetos são arranjados atrás do alvo, com um polo como centro e o outro no formato de anel circundando-o. Devido a essa deflexão dos elétrons secundários, eles ficam próximos a superfície do cátodo, o que ajuda a densificar o plasma, diminui a intensidade de bombardeamento de elétrons no substrato e possibilita a deposição de material a baixas pressões – impedindo a mudança de composição do filme formado devido à incorporação de moléculas gasosas neste [44, 45].

Devido a estas características, que sanam os problemas das técnicas de pulverização catódica por diodo e por feixe de íons citados no item anterior, a magneto-catódica acabou por se consolidar na fabricação de recobrimentos

resistentes a desgaste, resistentes a corrosão, decorativos, de utilizações ópticas ou elétricas específicas e de biomateriais.

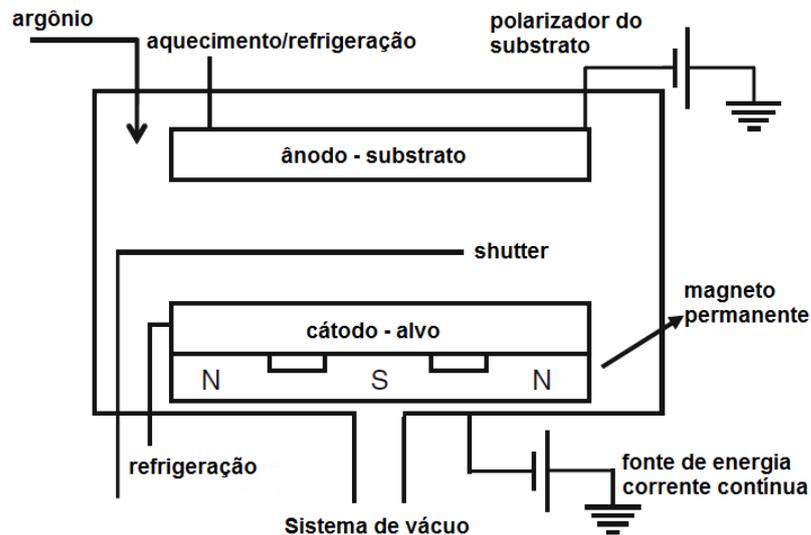


Figura 2.7 Esquema de uma máquina de pulverização magneto-catódica de corrente contínua (adaptado de [44])

2.6 Rugosidade

As interações da prótese com o meio biológico ocorrem através da superfície do biomaterial, por isso há grande cuidado com sua composição química. Além da parte química, deve-se cuidar da física, ou seja, da rugosidade do implante, que pode alterar a área superficial de contato com o meio, dependendo da sua aplicação. No caso de ligas metálicas, se estas forem para juntas ortopédicas, utiliza-se superfícies polidas espelhadas e se forem do tipo osseointegrados, devem ter rugosidade suficiente para possibilitar e estimular o crescimento do tecido ósseo sobre elas [46-48].

Ao utilizar técnicas de deposição catódica para recobrir biomateriais com filmes finos de ligas de Ti, a superfície obtida ao final do processo possui rugosidades cujas variações estão na faixa de nanômetros ou micrômetros [49]. Interações bacterianas com tais interfaces passaram então a ser estudadas, pois bactérias crescem e aderem a superfícies com topografias

regulares cujas dimensões sejam maiores que 100nm [50]. Para a fabricação de diferentes morfologias de superfícies, atualmente altera-se a espessura do filme depositado, ou seja, a superfície do substrato não é trabalhada para exercer influência na rugosidade final do filme [51].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Material

O material utilizado é aço inox AISI 316L comercial, recebido em forma de barra de 15mm de diâmetro, cortado com espessura de 2mm, com recobrimento de filme fino de Ti-Nb. As amostras tiveram suas superfícies alteradas, inicialmente por polimento e depois metade delas passou por limpeza com ácido nítrico. Em seguida, metade das amostras de cada acabamento superficial foi recoberta com filmes finos de Ti-Nb com duas diferentes composições (TiNb_{15%at} e TiNb_{30%at}).

3.2 Métodos

3.2.1 Preparação das amostras

As amostras foram cortadas de uma barra de aço 316L, com 15mm de diâmetro, com espessura de 2mm, como observado na figura 3.1. Em seguida, foram embutidas e depois polidas em politriz mecânica. Metade das amostras foram submetidas a limpeza química, com solução de 10% de ácido nítrico, a 60°C por 20 minutos [40]. Após análises das superfícies obtidas, foi feito o recobrimento destas por filmes finos de Ti-Nb utilizando o processo de pulverização magneto-catódica (PHASE II J da AJA INTERNATIONAL Inc., com câmera Orion 8, no LNNano – CNPEM).

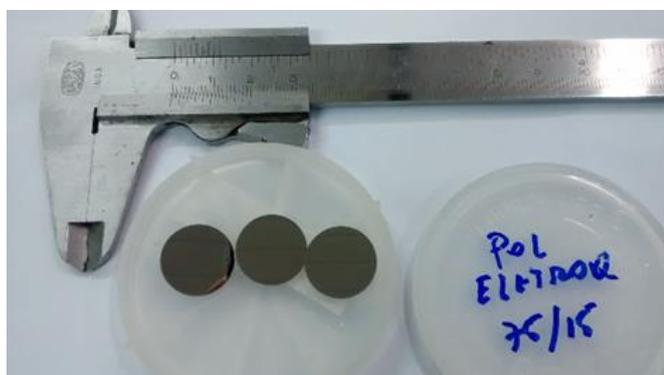


Figura 3.1 Amostras de aço inoxidável 316L

3.2.1.1 Pulverização magneto-catódica

As duas composições utilizadas são, em porcentagem atômica, de 85%Ti-15%Nb e de 70%Ti-30%Nb. A escolha destas composições foi feita com base em pesquisas já realizadas no grupo, sendo a primeira por ter a menor porcentagem de Nb e a segunda por apresentar uma fase nanométrica Ti-w [2].

A espessura dos filmes depositados foi de 800nm, com pressão de trabalho de 5mTorr, pressão base de $8,1 \times 10^{-8}$ Torr, fluxo de ar de 20 sccm e polarizador a 30W. A tabela 3.1 apresenta as condições de deposição dos filmes finos nos substratos e a figura 3.2, máquina de pulverização catódica utilizada.

Tabela 3.1 Condições de deposição dos filmes finos de Ti-Nb em aço inox 316L

Material	Temperatura do substrato (aço inox 316L) (°C)	Densidade de potência aplicada no alvo de Ti (W/cm ²)	Densidade de potência aplicada no alvo de Nb (W/cm ²)
Ti ₈₅ Nb ₁₅	200	301	56
Ti ₇₀ Nb ₃₀	200	300	100



Figura 3.2 Máquina de pulverização magneto-catódica do LNNano

3.2.2 Ensaio para análise da superfície e da profundidade dos filmes finos

Para analisar as mudanças da superfície das amostras nas etapas de polimento, recobrimento e corrosão, foram realizadas imagens por SEM (FEI Inspect S 50, no LCE – DEMa/UFSCar), além de medidas topográficas através de perfilometria óptica (DEKTAK 150 da Veeco, no LNNano – CNPEM) e AFM, com varreduras (“scans”) de $1 \times 1 \mu\text{m}$, $5 \times 5 \mu\text{m}$ e $10 \times 10 \mu\text{m}$ (Bruker NanoScope V multimode, no LCE – DEMa/UFSCar).

Também foram realizados perfis de profundidade dos filmes finos por XPS (V Omicron Nanotechnology 1712-82-14, no IFSC/USP campus II e Thermo Scientific™ K-Alpha™ XPS, no CNPEM) para determinar se a diferença entre a superfície inicial tem algum efeito em relação ao perfil de deposição.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em pesquisas anteriores do grupo, foram realizados diversos ensaios e análises que não são reapresentados neste trabalho, como exemplo, micrografias ópticas do substrato de aço inoxidável 316L, estudo da direção do crescimento do filme, testes de riscamento e coeficiente de arraste [2]. Com toda a caracterização inicial dos filmes já realizada, o foco foi na alteração superficial física do substrato e suas consequências.

Para obter diferentes superfícies em escala nanométrica do substrato de aço inoxidável 316L, foi realizado o polimento das amostras e parte delas passou por limpeza química. Para observar se houve diferença entre as amostras foram realizadas análises de AFM e perfilometria. Através dos resultados de AFM (figura 4.1), pode-se observar que a superfície da amostra que sofreu limpeza química possui poucos picos pontudos. Quando comparada com a imagem a), b) tem um aspecto mais liso, pois as extremidades dos locais mais altos foram retiradas pela solução de ácido nítrico. Ou seja, foi possível conseguir a alteração desejada nas superfícies das amostras, entretando, deve-se notar que a limpeza química não retira alterações grandes do relevo do material.

Para obter uma observação em maior escala, cobrindo mais da metade do diâmetro do substrato, foi realizada a perfilometria dos discos, como observado na figura 4.2, que percorre todo o diâmetro da amostra. Pode-se ver através das imagens que a diferença entre as superfícies (quantidade de picos e vales e os valores das diferenças entre suas altura e profundidade) ocorre em todo o material, embora haja alguns poucas diferenças que são maiores na limpeza química.

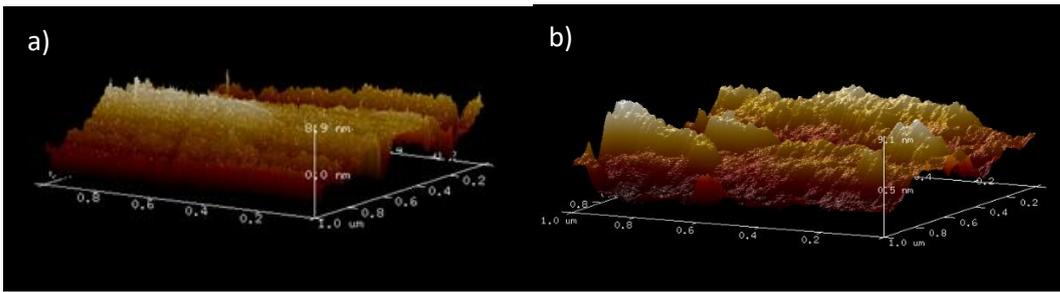


Figura 4.1 Imagens de AFM da superfície do substrato de aço 316L a) polida e b) polida seguida de limpeza química

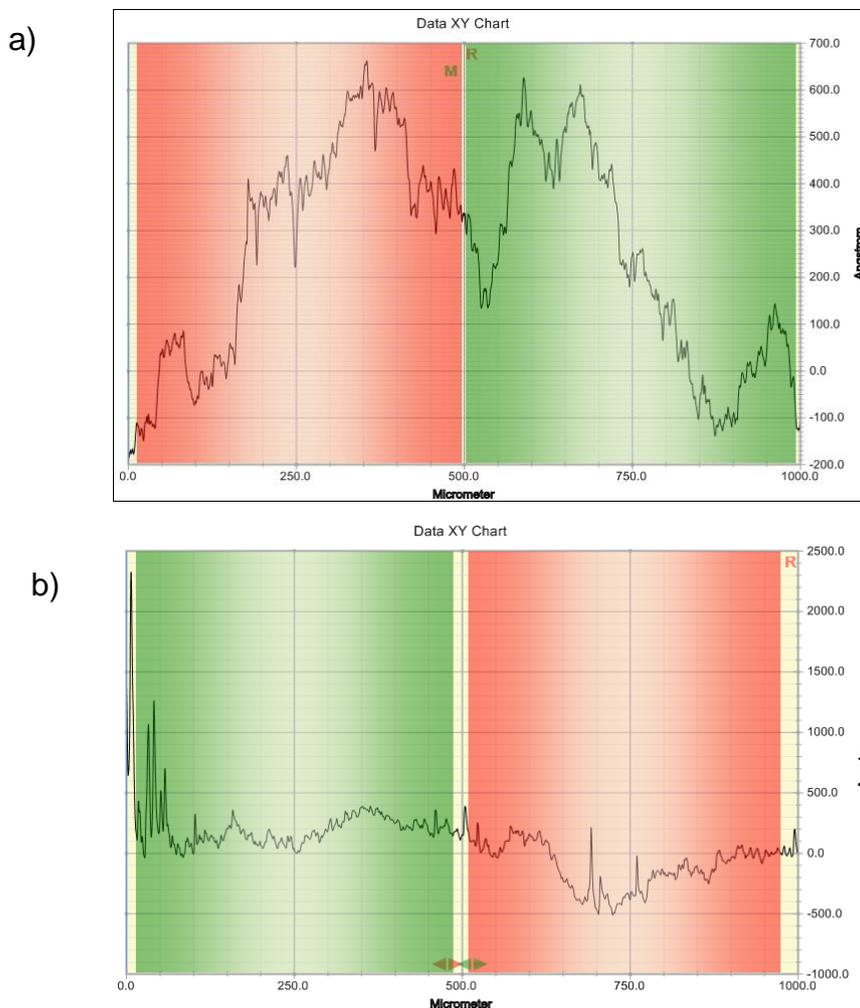


Figura 4.2 Imagens de espectrometria da superfície do substrato de aço 316L a) polida e b) polida seguida de limpeza química

O recobrimento foi realizado e imagens de MEV foram obtidas, como observado na figura 4.3. Pode-se notar que a espessura do filme fino é de

800nm, que é considerado um valor alto para o tipo de alteração superficial realizado, fazendo com que a diferença inicial das superfícies acabe por não influenciar a final. Ou seja, a aparência final do filme fino não recebe efeitos de pequenas alterações do substrato antes da deposição. Entretanto, deve-se notar que caso o filme tivesse uma espessura menor, é possível que houvesse divergência dos resultados obtidos com os de 800nm.

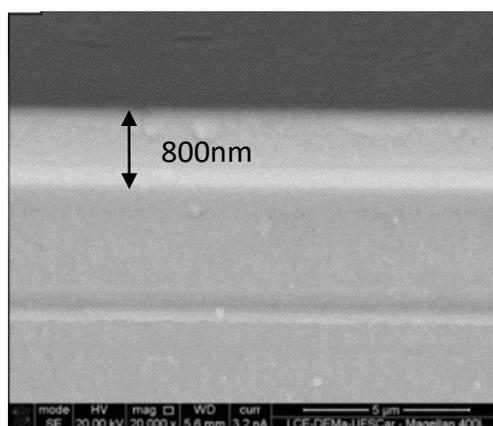


Figura 4.3 MEV do filme fino de TiNb_{15%at}

Embora a superfície do recobrimento não apresente diferenças iniciais, pode ser que devido ao uso de um tratamento químico haja a alteração da deposição do material na pulverização magneto-catódica. Assim, realizou-se a análise de perfil de profundidade utilizando XPS. Inicialmente foi realizado o mapeamento dos componentes dos filmes finos de TiNb, como observado nas figuras 4.4 e 4.5. Tem-se que os filmes não apresentam contaminação por outros componentes, seja na sua superfície ou no seu interior, embora haja diferença na intensidade de determinados picos.

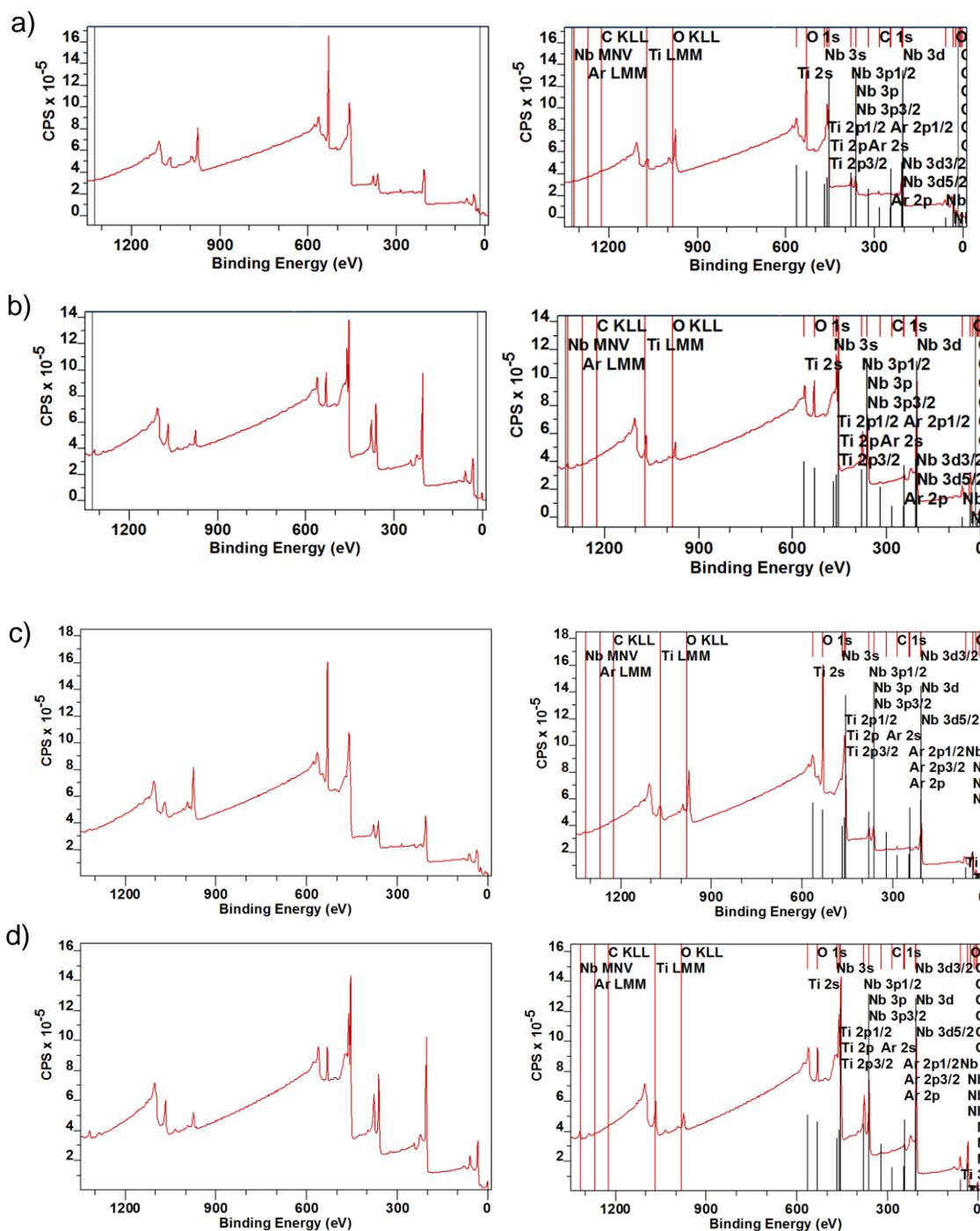


Figura 4.4 Mapeamento dos componentes dos filmes finos de $\text{TiNb}_{15\%at}$ polidos mecanicamente, a) na superfície e b) a 150nm de profundidade, e com limpeza mecânica, c) na superfície e d) a 150nm de profundidade, as imagens a esquerda são apenas os picos e a direita, com nomenclatura

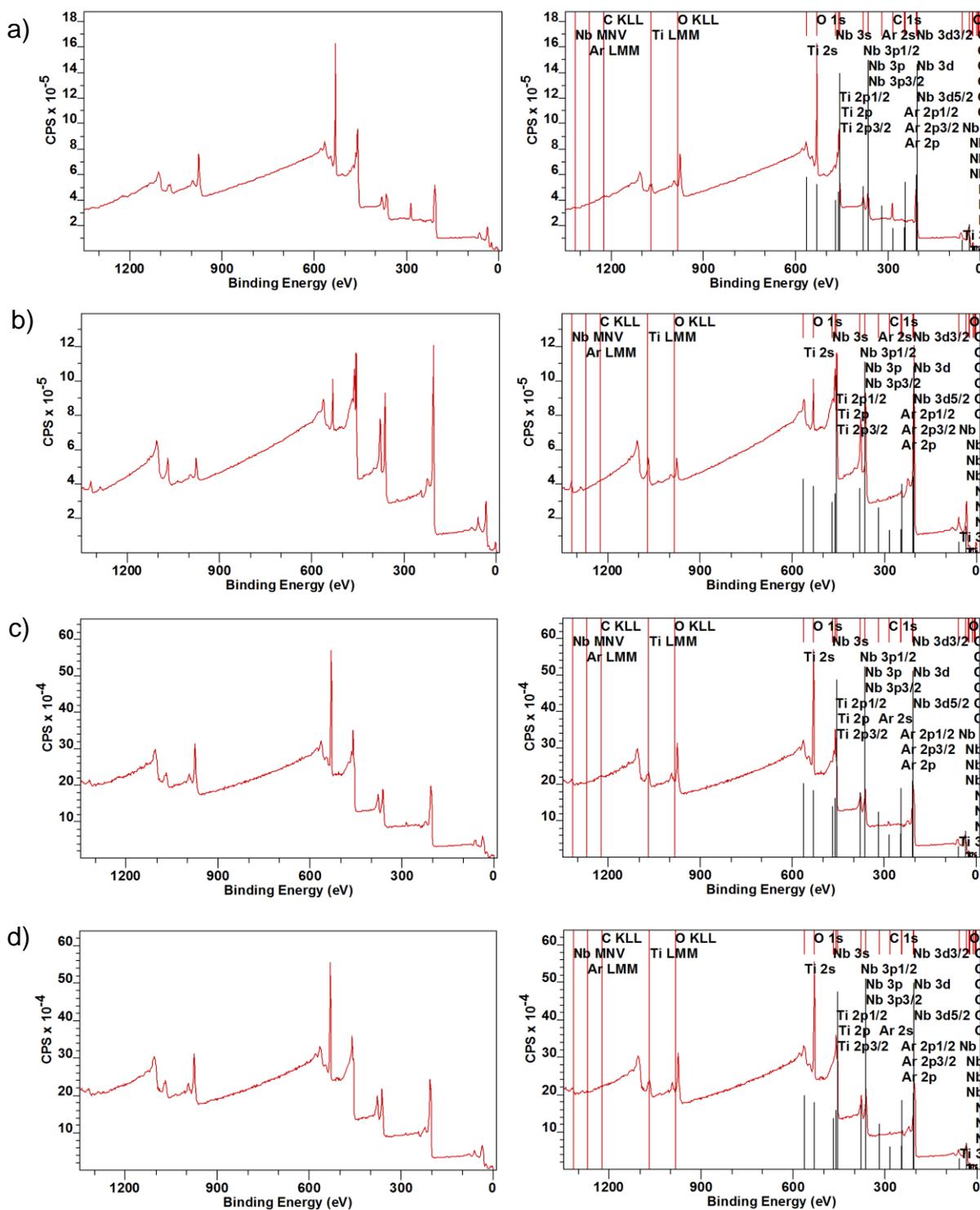


Figura 4.5 Mapeamento dos componentes dos filmes finos de $\text{TiNb}_{30\%at}$ polidos mecanicamente, a) na superfície e b) a 150nm de profundidade, e com limpeza mecanica, c) na superfície e d) a 150nm de profundidade, as imagens a esquerda são apenas os picos e a direita, com nomação

Em seguida, o perfil de profundidade de cada componente foi obtido. Como observado nas figuras 4.6 e 4.7, os filmes finos $\text{TiNb}_{15\%at}$ não apresentaram diferenças significativas entre seus perfis de profundidade, sendo que a superfície se altera devido a formação de óxidos. Entretanto, os filmes de $\text{TiNb}_{30\%at}$ apresentam diferenças, pois a 150nm de profundidade, o filme cujo substrato foi apenas polido apresenta uma composição parecida com os filmes de $\text{TiNb}_{15\%at}$ e o que sofreu limpeza química possui a 150nm de profundidade uma aparência mais próxima da sua superfície oxidada.

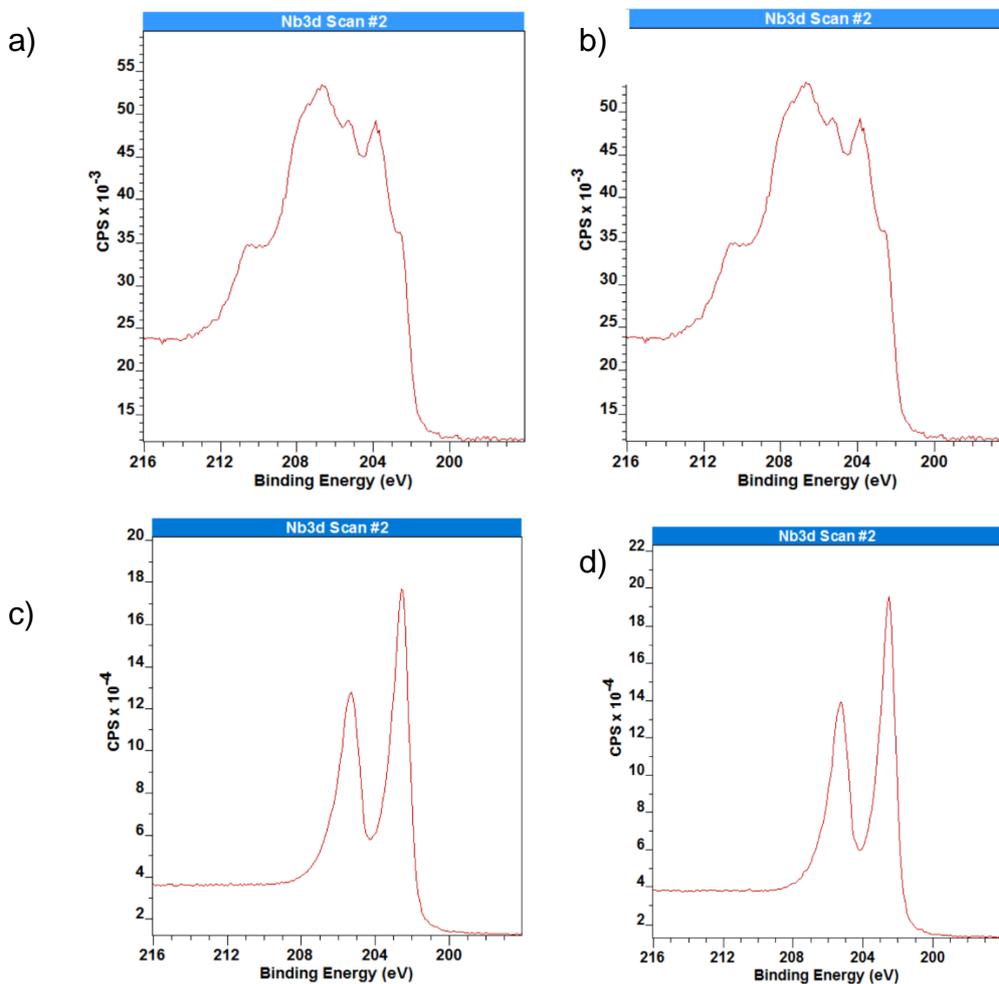


Figura 4.6 Perfil de profundidade do Nb por XPS da liga $\text{TiNb}_{15\%at}$, na superfície (0nm), a) polimento mecânico e b) polimento mecânico com limpeza química e a 150 nm de profundidade, c) polimento mecânico e d) polimento mecânico com limpeza química

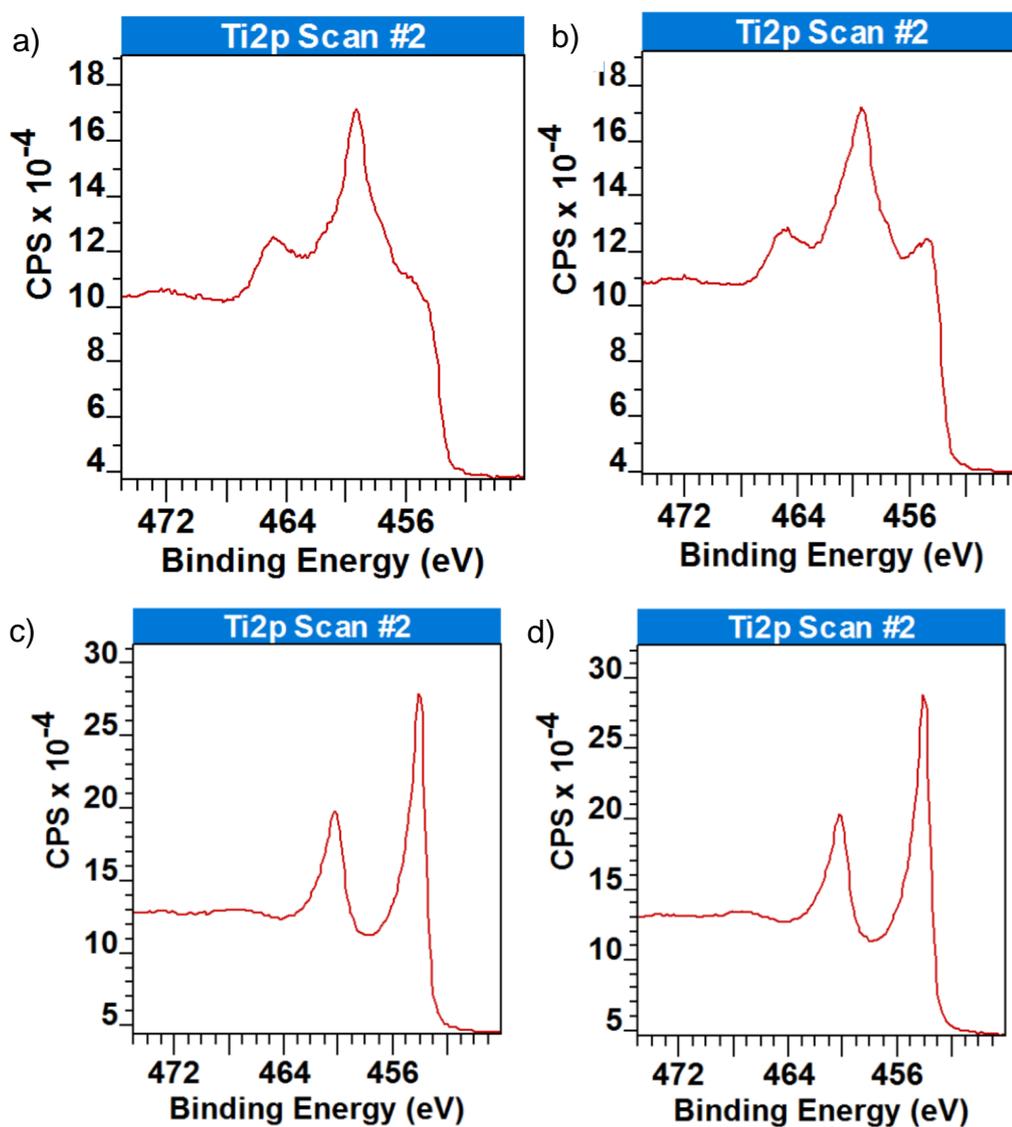


Figura 4.7 Perfil de profundidade do Ti por XPS da liga TiNb_{15%}at, na superfície (0nm), a) polimento mecânico e b) polimento mecânico com limpeza química e a 150 nm de profundidade, c) polimento mecânico e d) polimento mecânico com limpeza química

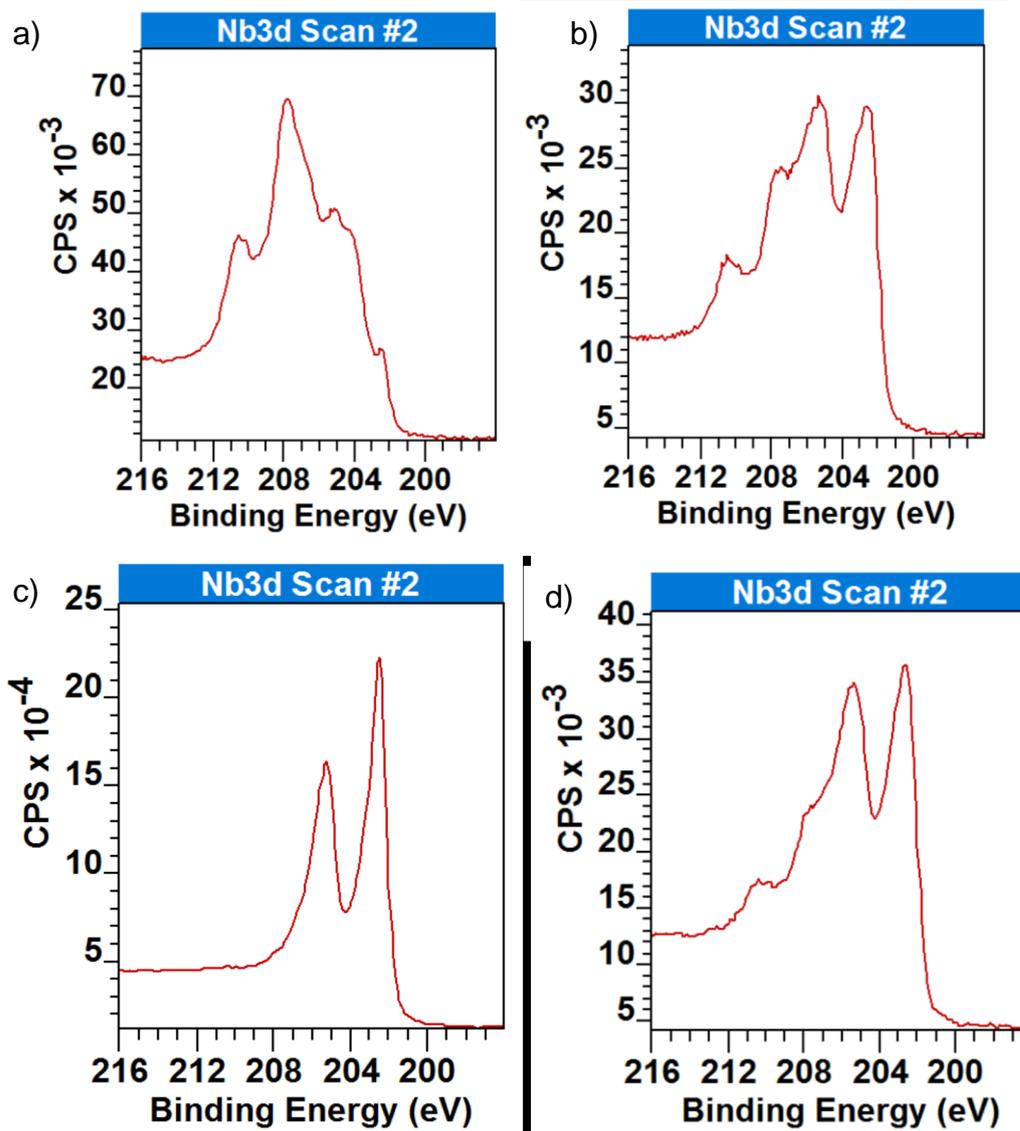


Figura 4.6 Perfil de profundidade do Nb por XPS da liga $\text{TiNb}_{30\%at}$, na superfície (0nm), a) polimento mecânico e b) polimento mecânico com limpeza química e a 150 nm de profundidade, c) polimento mecânico e d) polimento mecânico com limpeza química

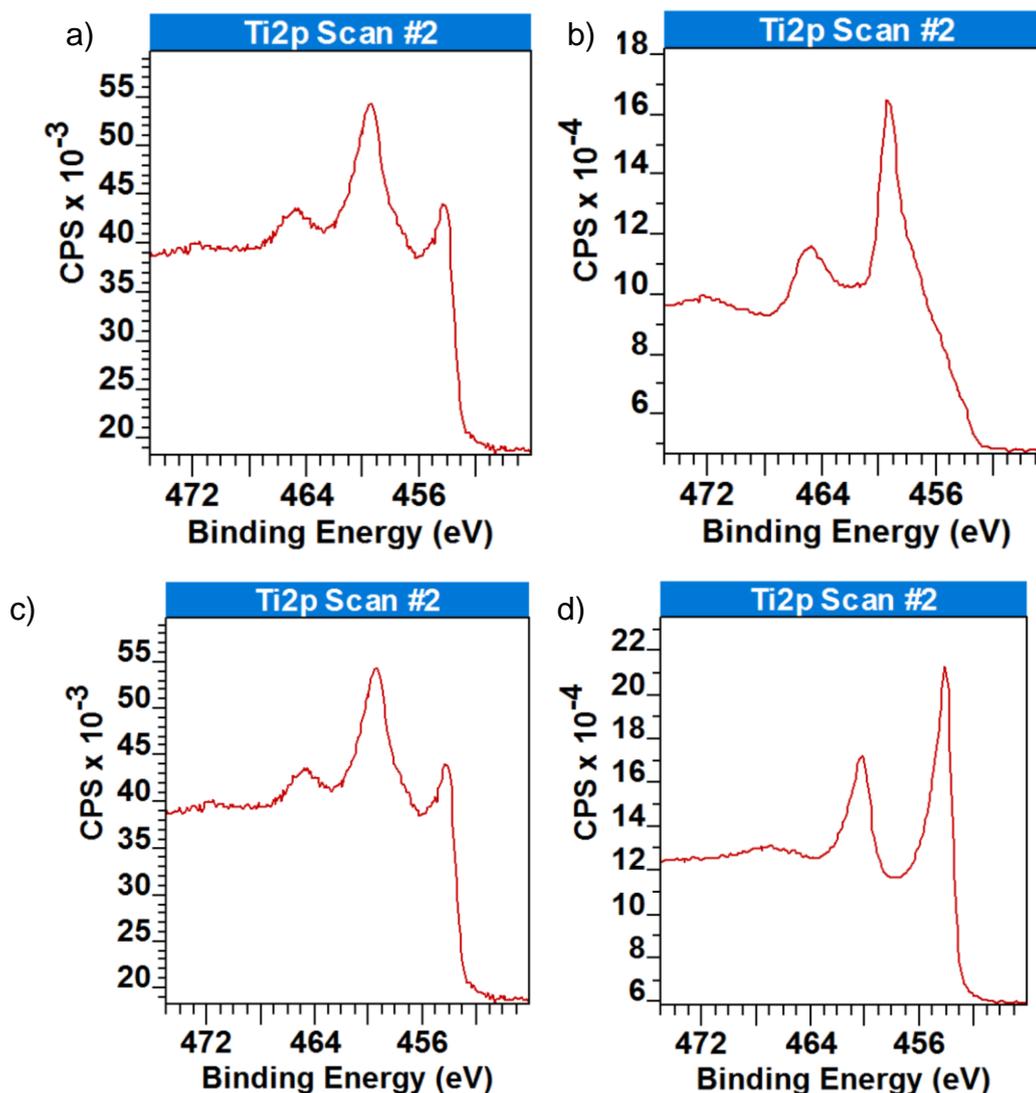


Figura 4.7 Perfil de profundidade do Ti por XPS da liga $\text{TiNb}_{30\%at}$, na superfície (0nm), a) polimento mecânico e b) polimento mecânico com limpeza química e a 150 nm de profundidade, c) polimento mecânico e d) polimento mecânico com limpeza química

Assim, tem-se que determinados tratamentos químicos podem ser realizados sobre a superfície que não haverá diferença entre os filmes formados. Infelizmente, não se pode afirmar que a aderência do filme continua a mesma que em pesquisas anteriores, pois testes de corrosão comparativos não foram realizados.

5 CONCLUSÕES

Não se constataram problemas em relação a deposição dos filmes finos em superfícies diferentes, sendo que a superfície final do filme não sofre influência da alteração inicial, a provável causa é a espessura do filme fino de 800nm. Tanto as amostras apenas polidas quanto as que passaram por limpeza química apresentaram perfis de profundidade parecidas na composição de Nb-15%. A diferença na composição que apresenta 30% de Nb precisa ser melhor estudada, uma vez que com esta porcentagem, obtém-se também a fase Ti-w [2]. No geral, não há comprometimento da estrutura do biomaterial ao se modificar física e quimicamente o substrato com as técnicas utilizadas neste projeto.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho pode ser complementado dando-se continuação aos ensaios de corrosão, além de realizar-se testes em culturas celulares, confirmando se não há desgaste do filme fino e se as propriedades de biocompatibilidade desejadas do Ti são obtidas. Além disso, podem-se realizar estudos sobre a alteração da espessura dos recobrimentos, fazendo-os mais finos, como exemplo, 200 e 300nm.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LONG, M.; RACK, H. J.. Titanium alloys in total joint replacement – a materials science perspective. *Biomaterials*, v. 19, p. 1621-1639, 1998.
- [2] CRUZ, E. D. G.. Síntese e Caracterização de Filmes Finos de TiNb sobre Aço AISI 316L para Aplicações Biomédicas. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 2015.
- [3] WEISS, I.; SEMIATIN, S. L.. Thermomechanical processing of beta titanium alloys – an overview. *Materials Science and Engineering*, v. A243, p. 46-65, 1998.
- [4] ZAFFE, D.; BERTOLDI, C.; CONSOLO, U.. Accumulation of Aluminium Lamellar Bone After Implantation of Titanium Plates, Ti-6Al-4V Screws, Hydroxyapatite Granules. *Biomaterials*, 2004.
- [5] HELMUS, M. N.; TWEDEN, K. Materials Selection. In: *Encyclopedic Handbook of Biomaterials and Bioengineering*, Part A, v. 2, p. 1429-1463, 1995.
- [6] <http://www.traumetica.com.br/produtos-ortopedicos/pino-deschanz>, visitado em 17/07/2016.
- [7] <http://www.traumetica.com.br/produtos-ortopedicos/parafuso-e-arruela-para-ligamentos>, visitado em 17/07/2016.
- [8] <http://www.thinkbigsystem.com/implants.php>, visitado em 01/07/2016.
- [9] <http://beng43403f2015.coursepress.yale.edu/2015/10/31/3d-printing-bioactive-drug-loaded-ceramic-scaffolds/>, visitado em 30/06/2016.
- [10] <https://www.dovepress.com/new-biomaterials-for-orthopedic-implants-peer-reviewed-article-ORR>, visitado em 30/06/2016.
- [11] JONES, J. R.; CLARE, A. G. (E.). *Bio-Glasses: An Introduction*. 1 ed. John Wiley & Sons Ltd., Reino Unido, 2012.
- [12] RATNER, B. D.; HOFFMAN, A. S.; SCHOEN, F. J.; LEMONS, J. E. (E.). *An Introduction to Materials in Medicine*. 1 ed. ACADEMIC PRESS, Estados Unidos da America, 1996.
- [13] PALLUA, N.; SUSCHEK, C. V. (E.). *Tissue Engeneering: From Lab to Clinic*. 1 ed. Springer, Alemanha, 2011.

- [14] HENCH, L. L.; POLAK, J.M.. Third-Generation Biomedical Materials. *Science*, v. 295, p. 1014-1017, 2002.
- [15] NARAYAN, R. J.. The next generation of biomaterial development. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, v. 368, p. 1831-1837, 2010.
- [16] NING, C.; ZHOU, L.; TAN, G.. Fourth-generation biomedical materials. *Materials Today*, v. 19, n.1, 2016.
- [17] TAN, G.; ZHOU, L.; NING, C.; TAN, Y.; NI, G; LIAO, J.; YU, P.; CHEN, X.. Biomimetically-mineralized composite coatings on titanium functionalized with gelatin methacrylate hydrogels. *Applied Surface Science*, v. 279, p. 293-299, 2013.
- [18] OZEL, T.; BARTOLO, P. J.; CERETTI, E.; GAY, J. C.; RODRIGUEZ, C. A.; DA SILVA, J. V. L. (E.). *Biomedical Devices: design, prototyping, and manufacturing*. 1 ed. John Wiley & Sons, Inc., Estados Unidos da America, 2017.
- [19] ASTM A479 / A479M-16a, Standard Specification for Stainless Steel Bars and Shapes for Use in Boilers and Other Pressure Vessels, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.
- [20] ASTM A182 / A182M-16a, Standard Specification for Forged or Rolled Alloy and Stainless Steel Pipe Flanges, Forged Fittings, and Valves and Parts for High-Temperature Service, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.
- [21] ASTM A276 / A276M-16a, Standard Specification for Stainless Steel Bars and Shapes, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.
- [22] ASTM F138-13a, Standard Specification for Wrought 18Chromium-14Nickel-2.5Molybdenum Stainless Steel Bar and Wire for Surgical Implants (UNS S31673), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.
- [23] ASTM F139-12, Standard Specification for Wrought 18Chromium-14Nickel-2.5Molybdenum Stainless Steel Sheet and Strip for Surgical Implants (UNS S31673), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.
- [24] DEVARAJ, A.; NAG, S.; SRINIVASAN, R.; WILLIAMS, R. E. A.; BANERJEE, S.; FRASER, H. L.. Experimental evidence of concurrent

compositional and structural instabilities leading to ω precipitation in titanium–molybdenum alloys. *Acta Materialia*, v. 60 (issue 2), p. 596-609, 2012.

[25] MARSUMI, Y.; PRAMONO, A. W.. Influence of Niobium or Molybdenum in Titanium Alloy for Permanent Implant Application. *Advanced Materials Research*, 2014.

[26] Phase diagrams, <http://www.physics.ohio-state.edu>, visitado em 22/02/2017.

[27] BANERJEE, D.; WILLIAMS, J. C.. Perspectives on Titanium Science and Technology. *Acta Materialia*, v. 61 (issue 3), p. 844-879, 2013.

[28] MELLO, G. M. R.. Efeito de Elementos Betagênicos na Estabilidade de Fases e Propriedades de Ligas de Titânio para Implantes Ortopédicos. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2004.

[29] DONATO, T. A. G.; DE ALMEIDA, L. H.; NOGUEIRA, R. A.; NIEMEYER, T. C.; GRANDINI, C. R.; CARAM, R.; SCHNEIDER, S. G.; SANTOR JR., A. R.. Cytotoxicity study of some Ti alloys used as biomaterial. *Materials Science and Engineering C*, v. 29, p. 1365-1369, 2009.

[30] RAABE, D.; SANDER, B.; FRIAK, M.; MA, D.; NEUGEBAUER, J.. Theory-guided bottom-up design of α -titanium alloys as biomaterials based on first principles calculations: Theory and experiments. *Acta Materialia*, v. 55, p. 4475-4487, 2007.

[31] TALLARICO, D. A.; GOBBI, A. L.; PAULIN FILHO, P. I.; DA COSTA, M. E. H. M.; NASCENTE, P. A. P.. Growth and surface characterization of TiNbZr thin films deposited by magnetron sputtering for biomedical applications. *Materials Science and Engineering C*, v. 43, p. 45-49, 2014.

[32] TALLARICO, D. A.; GOBBI, A. L.; PAULIN FILHO, P. I.; GALTAYRIES, A.; NASCENTE, P. A. P.. Surface characterization of Zr/Ti/Nb tri-layered films deposited BR magnetron sputtering on Si (111) and stainless steel substrates. *Journal of Vacuum Science & Technology*, v. 30, n. 5, 2012.

[33] <http://www.dierk-raabe.com/titanium-alloys/biomedical-titanium-alloys/>, visitado em 23/02/2017.

- [34] GONZALEZ, E. D. ; NIEMEYER, T. C. ; AFONSO, C. R. M. ; NASCENTE, P. A. P. . Ti-Nb thin films deposited by magnetron sputtering on stainless steel. *Journal of Vacuum Science & Technology. A*, v. 34, p. 021511-021511-6, 2016.
- [35] OZAKI, T.; MATSUMOTO, H.; WATANABE, S.; HANADA, S.. Beta Ti Alloys with Low Young's Modulus. *Materials Transactions*, v. 45 (n. 8), p. 2776-2779, 2004.
- [36] KURODA, D.; NIINOMI, M.; MORINAGA, M.; KATO, Y.; YASHIRO, T.. Design and mechanical properties of new α -type titanium alloys for implant materials. *Materials Science and Engineering*, v. A243, p. 244-249, 1998.
- [37] MOFFAT, D. L.; KATTNER, U. R.. The Stable and Metastable Ti-Nb Phase Diagrams. *Metallurgical Transactions A*, v. 19A, p. 2389-2397, 1988.
- [38] *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys*, 1987.
- [39] TUTHILL, A.H.. *Aço inoxidável: limpeza da superfície*. Carpenter Technology Inc. Reading.
- [40] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G1-03: Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. Pensilvânia.
- [41] SESHAN, K. (E.). *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques*. 2 ed. Noyes Publications/William Andrew Publishing, California – Estados Unidos da America, 2002.
- [42] KELLY, P. J.; ARNELL, R. D.. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Surface Engineering, Surface Instrumentation & Vacuum Technology*, v. 56, p. 159-172, 2000.
- [43] LÜDECKE, C.; BOSSERT, J.; ROTH, M.; JANDT, K. D.. Physical vapor deposited titanium thin films for biomedical applications: Reproducibility of nanoscale surface roughness and microbial adhesion properties. *Applied Surface Science*, v. 280, p. 578-589, 2013.
- [44] GOBBI, A. L.; NASCENTE, P. A. P.. D.C. Sputtering. In: Q.J. Wang; Y.-W. Chung. (Org.). *D.C. Sputtering*. 1ed., New York: Springer, v. 1, p. 699-706, 2013.

- [45] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM B912-02: Standard Specification for Passivation of Stainless Steels Using Electropolishing. Philadelphia, 2013.
- [46] KINGSHOTT, P.; ANDERSSON, G.; MCARTHUR, S. L.; GRIESSER, H. J.. Surface modification and chemical surface analysis of biomaterials. *Current Opinion in Chemical Biology*, v. 15, p. 667-676, 2011.
- [47] BELU, A. M.; GRAHAM, D. J., CASTNER, D. G.. Time-of-flight secondary ion mass spectrometry: techniques and applications for the characterization of biomaterials surface. *Biomaterials*, v. 24, p. 3635-3653, 2003.
- [48] ROMPEN, E.; DOMKEN, O.; DEGIDI, M.; PONTES, A. E. F.; PIATTELLI, A.. The effect of material characteristics, of surface topography and of implant components and connections on soft tissue integration: a literature review. *Clinical Oral Implants Research*, v. 17, p. 55-67, 2006.
- [49] IVANOVA, E. P.; TRUONG, V. K.; WANG, J. Y., BERNDT, C. C.; JONES, R. T.; YUSUF, I. I.; PEAKE, I.; SCHMIDT, H. W.; FLUKE, C.; BARNES, D.; CRAWFORS, R. J.. Impact of Nanoscale Roughness of Titanium Thin Film Surfaces on Bacterial Retention. *Langmuir*, v. 26, p. 1973-1982, 2010.
- [50] WHITEHEAD, K. A., COLLIGON, J., VERRAN, J. Retention of microbial cells in substratum surface features of micrometer and sub-micrometer dimensions. *Colloids and Surfaces: Biointerfaces*, v. 41, p. 129-138, 2005.
- [51] IVANOVA, E. P.; TRUONG, V. K., WEBB, H. K., BAULIN, V. A.; WANG, J. Y., MOHAMMODI, N., WANG, G., FLUKE, C.; CRAWFORS, R. J. Differential attraction and repulsion of *Staphylococcus aureus* and *Pseudomonas aeruginosa* on molecularly smooth titanium films. *Scientific Reports*, 2011.