

-UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Tiago dos Santos Pereira de Sousa

**Estudo da anodização em novas ligas à base de Ti-15Zr-xMo para aplicação
como implantes biomédicos.**

Bauru
2018

Tiago dos Santos Pereira de Sousa

Estudo da anodização em novas ligas à base de Ti-15Zr-xMo para aplicação como implantes biomédicos.

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, área de concentração em Biomateriais.

Orientador: Prof. Dr. Luís Augusto Sousa Marques da Rocha

Bauru
2018

S725e

Sousa, Tiago Dos Santos Pereira de
Estudo da anodização em novas ligas à base de Ti-15Zr-xMo
para aplicação como implantes biomédicos. / Tiago Dos Santos
Pereira de Sousa. -- Bauru, 2019
37 p. : il., tabs. + 1 CD-ROM

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista
(Unesp), Faculdade de Ciências, Bauru
Orientador: Luís Augusto Sousa Marques da Rocha

1. Física. 2. Ciência dos Materiais. 3. Ligas de Titânio. 4.
Modificação de superfícies. I. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado de TIAGO DOS SANTOS PEREIRA DE SOUSA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 31 dias do mês de janeiro do ano de 2019, às 09:30 horas, no(a) Anfiteatro da Pós Graduação - Faculdade de Ciências, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. LUIS AUGUSTO SOUSA MARQUES DA ROCHA - Orientador(a) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências - UNESP/Bauru, Prof. Dr. DIEGO RAFAEL NESPEQUE CORRÊA do(a) Instituto Federal de São Paulo - Campus de Sorocaba, Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências - UNESP/ Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE Mestrado de TIAGO DOS SANTOS PEREIRA DE SOUSA, intitulada **Estudo da anodização em novas ligas à base de Ti-15Zr-xMo para aplicação como implantes biomédicos**. Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: Aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. LUIS AUGUSTO SOUSA MARQUES DA ROCHA



Prof. Dr. DIEGO RAFAEL NESPEQUE CORRÊA



Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA

Dedico este trabalho aos meus pais Renato e Célia e a meu irmão Renato

Agradecimentos

Começo agradecendo primeiramente aos meus pais, por todo apoio e dedicação ao longo de toda a vida para comigo. Sem eles não conseguiria ter chegado a este ponto.

Agradeço ao meu orientador prof. Dr. Luís Augusto Sousa Marques da Rocha pelo exemplo em profissionalismo na pesquisa e ensino, por me proporcionar a oportunidade de cursar o mestrado e todos os ensinamentos passados, que vão muito além da pesquisa. Obrigado pelos incentivos, críticas e por acreditar que seria possível.

Ao professor Dr. Carlos Roberto Grandini por disponibilizar os equipamentos e os materiais para que fosse possível executar o projeto.

Aos Membros da banca por se disponibilizar a corrigir o meu trabalho e dividir seus conhecimentos e experiências para engrandecer o trabalho.

Ao professor Dr. Diego Rafael Nespeque Correa, por auxiliar nas análises e interpretações dos resultados, assim como na aquisição deles em Campinas.

Aos professores, por todos os ensinamentos compartilhados e ao Departamento de Física pela primeira oportunidade que recebi em lecionar.

À todos os colegas do Laboratório sem mencionar os nomes para não cometer o equívoco de esquecer alguém, mas desde os alunos de iniciação até os de pós-doutorado, muito obrigado pela ajuda e pelas produtivas conversas.

Aos físicos culturistas pela parceria desde a graduação e às boas conversas e confraternizações.

À minha namorada Jéssica Ribeiro por me incentivar e aguentar o estresse e as pressões provindas da pesquisa, me dando suporte para seguir em frente.

Ao LNNano e ao CNPEM pela utilização dos equipamentos de XPS e DRX.

Ao CBPF pelas medidas de DRX.

À Capes pelo auxílio financeiro, ao POSMAT e a UNESP por disponibilizar toda infraestrutura necessária para a conclusão do trabalho.

Resumo

O titânio e suas ligas são amplamente utilizados na fabricação de implantes dentários e ortopédicos, devido às suas propriedades mecânicas, eletroquímicas e biológicas superiores. As ligas Ti-15Zr-xMo foram desenvolvidas com elementos beta estabilizadores não citotóxicos, a fim de diminuir o módulo de Young (evitando o efeito de blindagem óssea) e reações adversas com os tecidos ósseos. No entanto, muito esforço foi feito para incluir propriedades bioativas em superfícies metálicas, tornando possível reduzir o tempo de cicatrização dos tecidos danificados, favorecendo o processo de osseointegração. Neste cenário, a oxidação por micro-arco (MAO) tem sido um tratamento de modificação de superfície de baixo custo, usado para alterar a morfologia e a composição de superfícies metálicas para aplicações biomédicas. Neste estudo, o tratamento MAO foi usado para criar um filme de óxido rico em Ca, P e Mg em ligas Ti-15Zr-xMo ($x = 0, 5, 10$ e 15% em peso), antes e após tratamentos térmicos, para uso como biomateriais. O tamanho e distribuição dos poros foram analisados por imagens SEM, análises de composição química da superfície foram realizadas por meio de medidas de XPS. Os resultados mostraram que os filmes de óxidos formados foram porosos, tendo que aspectos microestruturais (tamanho de grão e fases secundárias) afetaram ligeiramente as características do filme (tamanho dos poros). Análises químicas indicaram que os filmes foram compostos preferencialmente por Ti e Zr, com incorporação de íons de Ca, P, Mg. Os filmes de óxidos nas ligas, obtidos pelo tratamento MAO, podem ser eficazes para serem utilizados em implantes osseointegráveis.

Palavras-chave: Física, Ciência dos Materiais, Ligas de Titânio, Modificação de superfícies.

Abstract

Titanium and its alloys are widely used for the manufacture of dental and orthopaedical implants, due their superior mechanical, electrochemical and biological properties. Ti-15Zr-xMo alloys have been developed with non-cytotoxic β -stabilizers elements, in order to decrease the Young's modulus (avoiding the stress shielding effect) and adverse reactions with bone tissues. However, much efforts have been taken to include bioactive properties in metallic surfaces, in order to reduce the healing time of damaged tissues, thus fasten the osseointegration process. In this scenery, micro-arc oxidation (MAO) has been a low-cost surface modification treatment, which is used to change the morphology and composition of metallic surfaces for biomedical applications. In this study, MAO treatment was used to create a Ca, Mg and P-rich oxide film in Ti-15Zr-xMo ($x = 0, 5, 10$ and 15 wt%), before and after heat treatment of the alloys for use as biomaterials. Surface chemical composition of the films was evaluated by XPS and EDS measurements. Morphology was analyzed by SEM images. The results showed that the oxide films were thick and porous, with microstructural aspects (grain size and secondary phases) slightly affecting the characteristics of the film (pore size, thickness and roughness). The heat treatment did not influence the microstructure of the film. Chemical analysis indicated that the films were composed mainly by Ti and Zr, with the incorporation of ions of Ca, P and Mg. Oxide films in the alloys obtained by the MAO treatment may be effective for use in osseointegrative implants.

Keywords: Physics, Materials Science, Titanium alloys, Surface modification

Lista de Figuras

Figura 1: Difractogramas das ligas Ti-15Zr-xMo e Ti-6Al-4V e sua microestrutura observada por MEV e EDS.	12
Figura 2: Micrografias de MEV para as ligas Ti-15Zr-xMo e Ti-6Al-4V após tratamento térmico	13
Figura 3: Espectros de EDS para as ligas As Cast	14
Figura 4: Valores de microdureza em relação a porcentagem de Mo na liga.....	15
Figura 5: Gráfico corrente por tempo dos processos de MAO.....	17
Figura 6: Morfologia das amostras antes e após tratamento térmico e de MAO.	19
Figura 7: Distribuição das áreas dos poros para as ligas Ti-15Zr-xMo e Ti-6Al-4V	20
Figura 8: Espectro de DRX da amostra Ti-15Zr anodizada as cast e após tratamento térmico	21
Figura 9: Espectro de DRX da amostra Ti-15Zr-5Mo anodizada.....	22
Figura 10: Espectro de DRX da amostra Ti-15Zr-15Mo anodizada.....	23
Figura 11: Espectro de DRX da amostra Ti-6Al-4V anodizada.....	23
Figura 12: Espectros de EDS para as ligas (a) bruta de fusão anodizadas e (b) Tratada termicamente e anodizada.....	25
Figura 13: Concentração em % peso dos elementos CA, P e Mg (a) nas amostras as cast anodizadas e (b) nas tratadas termicamente anodizadas (#T anodizadas) ..	26
Figura 14: Comparação entre os espectros survey obtidos por XPS.	28
Figura 15: Espectros de alta resolução do Ti2p.	29
Figura 16: Espectros de alta resolução do Zr 3d.....	30
Figura 17: Espectros de alta resolução do Mo 3d.	31
Figura 18: Espectros de alta resolução do Ca 2p.....	31
Figura 19: Espectros de alta resolução do P 2p.....	32
Figura 20: Espectros de alta resolução para o Mg 1s.	33

Lista de tabelas

Tabela 1: Valores percentuais de cada elemento nas ligas.....	15
Tabela 2: Valores em porcentagem de peso dos elementos pertencentes as ligas as cast anodizadas.	26
Tabela 3: Valores em porcentagem de peso dos elementos pertencentes as ligas as Tratadas termicamente e anodizadas.	27
Tabela 4: Quantificação (porcentagem atômica) dos elementos obtidos por XPS para todas as ligas.	29

Sumário

1. Introdução.....	1
1.1. Biomateriais.....	1
1.2. O titânio e suas Ligas	1
1.3. Sistema Ti-15Zr-Mo.....	2
1.4. Tratamentos térmicos.....	3
1.5. Modificação de superfícies.	4
2. Objetivos.....	5
3. MATERIAIS E MÉTODOS	5
3.1. Materiais precursores	5
3.2. Fusão arco voltaico	6
3.3. Composição química	6
3.4. Tratamento Térmico	7
3.5. Difração de Raios X.....	8
3.6. Análise microestrutural	8
3.7. Microdureza.....	9
3.8. Oxidação por Micro Arco (MAO).....	9
3.9. Morfologia dos filmes.....	10
4. Resultados e Discussões.....	11
4.1. Caracterização das ligas	11
4.1.1. Análise microestrutural.....	11
4.1.1.1. Após fusão das ligas	11
4.1.1.2. Após tratamento térmico	13
4.1.2. Composição química das ligas.....	14
4.1.3. Microdureza Vickers.....	15
4.2. Anodização.....	16
4.2.1. Morfologia da superfície das ligas anodizadas.....	16
4.2.2. Microestrutura dos filmes anódicos.....	21
4.2.3. Composição química dos filmes anódicos	24
4.2.3.1. EDS	24
4.2.3.2. XPS.....	27
5. Conclusões	33
6. Referências.....	34

1. Introdução

1.1. Biomateriais

O aumento da expectativa de vida aliado a uma preocupação cada vez maior com estética tornam-se mais evidentes a cada ano, fazendo com que os biomateriais sejam utilizados para substituir ou reparar uma função do corpo humano. Entretanto, é necessário que os biomateriais sejam biofuncionais, biocompatíveis e ainda tenham propriedades mecânicas que favoreçam a sua instalação e permanência por longo período (PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015; SILVA et al., 2016). A definição de biomaterial é qualquer substância ou combinação de substâncias, tanto de origem sintética ou natural, que por finalidade reparam, aumentam ou substituem, em parte ou no todo, sistemas biológicos que já não mais realizam suas funções, segundo Silva e Colaboradores (SILVA et al., 2016).

Entre os biomateriais, os metais apresentam boas propriedades térmicas, elétricas e mecânicas devido às suas ligações e arranjos atômicos (BINYAMIN; SHAFI; MERY, 2006). Entre os metais mais usados no campo dos biomateriais, podemos citar o titânio, o zircônio, aços inoxidáveis e as ligas Co-Cr. Apesar de sabermos que os metais sofrem corrosão em meios fisiológicos (UCIA et al., 2013) (Ribeiro *et al.*), eles apresentam resistência à fadiga, à fratura, alta condutividade térmica, ductibilidade, elasticidade entre outros fatores, que favorecem o uso em implantes dentários ou reconstituições de esqueleto (MAHAPATRO, 2015; SILVA et al., 2016).

1.2. O titânio e suas Ligas

O titânio comercialmente puro e suas ligas são muito usados em implantes em geral (LI et al., 2014), especialmente em implantes dentários, por apresentarem várias características como, boa resistência à corrosão e à fadiga, baixo módulo de elasticidade, boa biocompatibilidade e osseointegração (CORREA; KURODA; GRANDINI, 2014; GEETHA et al., 2009), além disso o titânio ter uma densidade

baixa, quase metade da densidade do cobalto e 60% do ferro (CHEN; THOUAS, 2015).

O titânio apresenta uma excelente biocompatibilidade que é atribuída à formação espontânea de uma camada de óxido na superfície que também protege o metal (CORREA et al., 2016; OLIVEIRA et al., 2015). Entretanto essa camada pode ser facilmente removida por desgaste, entre outros fatores mecânicos que degradam a superfície (CORREA; KURODA; GRANDINI, 2014; DIOMIDIS et al., 2009).

A existência do titânio se dá em duas formas alotrópicas, α e β . A transformação da fase α , onde o titânio apresenta estrutura hexagonal compacta para a fase β , onde a estrutura é cúbica de corpo centrado, acontece em torno de 883°C. (BANERJEE; WILLIAMS, 2013; GEETHA et al., 2009). Os elementos de liga (Al, O, N, etc.) tendem a estabilizar a fase α e são conhecidos como α -estabilizadores, enquanto os elementos de liga (Mo, V, Nb, Ta, Fe, W, Cr, Si, Co, Mn, H) estabilizam a fase β e são conhecidos como β -estabilizadores. O aumento dos elementos α -estabilizadores na liga tende a aumentar a temperatura para a transformação alotrópica, assim como os β -estabilizadores a diminuir a temperatura. Ainda existem os elementos (Zr, Sn) conhecidos como neutros que só mudam as propriedades mecânicas da liga (GEETHA et al., 2009). Atualmente é dado um maior foco a ligas de titânio com fase β que apresentam maior biocompatibilidade e menor módulo de elasticidade (BABILAS et al., 2013; CORREA; KURODA; GRANDINI, 2014; OLIVEIRA et al., 2007) (Oliveira *et al.*, 2007; Babilas *et al.*, 2013; Correa *et al.*, 2014).

Com as maiores preocupações em termos de citotoxicidade, principalmente a liberação de íons tóxicos e alergênicos de Al e V em longo prazo, novas ligas com uso de elementos que não apresentam citotoxicidade (Mo, Zr, Nb e Ta) (NASAB; HASSAN; SAHARI, 2010), são desenvolvidas.

1.3. Sistema Ti-15Zr-Mo

Considerado um elemento neutro na liga de titânio, o zircônio possui características físicas e químicas parecidas com as do titânio. A sua transformação alotrópica acontece em aproximadamente 862 °C, abaixo desta temperatura o zircônio apresenta estrutura hexagonal compacta, fase α , e acima desta temperatura

apresenta uma estrutura cúbica de corpo centrado, fase β (HO et al., 2008; KURODA; BUZALAF; GRANDINI, 2016). A presença deste elemento na liga, aumenta tanto a resistência à corrosão quanto a biocompatibilidade, além de diminuir o ponto de fusão, assim favorecendo ao uso como implantes dentários (CORREA et al., 2015a; KURODA; BUZALAF; GRANDINI, 2016b)

Com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado o molibdênio é um forte β -estabilizador, seu ponto de fusão em 2617 °C é consideravelmente maior que o do titânio, cerca de 1668 °C. Utilizado em ligas, ele auxilia no endurecimento e melhora da resistência à corrosão (CORREA et al., 2015a; KURODA; BUZALAF; GRANDINI, 2016b)

A liga Ti-Zr-Mo, apresenta bons aspectos para ser utilizado como biomateriais, isto entre outros fatores devido ao zircônio ter um comportamento estável na fase β , quando está na presença de um elemento β -estabilizador (CORREA; KURODA; GRANDINI, 2014).

1.4. Tratamentos térmicos.

A intenção de aquecer um material até certa temperatura (no estado sólido), com estágio durante um tempo determinado e resfriá-lo, com certas condições controladas, a fim de obter materiais com diferentes propriedades é compreendido como tratamento térmico (CALLISTER, WILLIAM D., RETHWISCH, 2015). As condições de controle são o tempo de aquecimento, patamar de temperatura o tempo de tratamento e o resfriamento. Assim como a atmosfera em que o material será aquecido ou resfriado o tempo em que o material permanecerá em tal temperatura.

O objetivo dos tratamentos térmicos é a modificação das propriedades mecânicas, resistência ao desgaste, aumento ou diminuição da dureza, resistência à corrosão entre outros (LI et al., 2015). Assim como a modificação microestrutural, por meio de mecanismos atômicos de difusão, que podem induzir a formação de precipitados ou fases metaestáveis (CORREA et al., 2015b; GEETHA et al., 2004).

A temperatura conhecida como " β -transus", que é a temperatura em que a liga passa da fase α para a fase β é de grande relevância para os tratamentos térmicos. Tratamentos térmicos realizados nas ligas com temperatura acima da

temperatura β -transus, apresentam estrutura lamelar ou acicular, enquanto as ligas tratadas abaixo desta temperatura, na fase $\alpha + \beta$, apresentam uma mistura de fases α e β equiaxial (GEETHA et al., 2009).

1.5. Modificação de superfícies.

É possível encontrar na literatura a fabricação de várias ligas de titânio com a finalidade de implantes ortopédicos, contudo sem que estas ligas sejam tratadas superficialmente. A superfície do implante é a primeira a interagir com o meio quando o material é implantado, suas propriedades tem grande importância no processo de interação com os tecidos humanos (ALVES et al., 2013), além do que, é responsável pela resposta biológica da colocação do implante e também pelo sucesso dele (ALVES et al., 2015). Desta forma, garantir que esta superfície seja biocompatível e resistente, pode abonar uma maior chance de sucesso nos implantes. Para que um implante obtenha maior chance de sucesso além de uma biocompatibilidade, é importante uma resistência à tribocorrosão, que é a degradação resultante de desgaste químico e mecânico (TOPTAN; ROCHA, 2015).

Assim, visando um tratamento superficial em ligas à base de Ti-15Zr (%p.) com diferentes teores de Mo, temos a anodização como um método rápido, barato e que se mostra um dos melhores no processo de modificação superficial (LEE et al., 2013). A anodização é um processo que consiste na criação de um filme de óxido sobre materiais metálicos aplicando uma diferença de potencial entre o ânodo (material a ser anodizado) e um cátodo inerte que irá forçar a reação dos átomos do metal com o oxigênio dissolvido na solução (KURUMOTO; SIMÃO; SOARES, 2007; MAHAPATRO, 2015).

As vantagens quanto ao processo de anodização é que podemos controlar os parâmetros eletroquímicos que o processo envolve, como a composição e concentração do eletrólito, potencial aplicado, corrente e temperatura. Ainda este é o método preferido para formar filmes porosos, espessos e fortemente ligados ao substrato (KASEMO; LAUSMAA, 1988) e que pode levar à formação de superfícies bio-seletivas e multifuncionais, promovendo a proliferação celular e a osseointegração, sendo que estas camadas podem rapidamente ser regeneradas quando danificadas, se estiverem em contato com o meio oxidante (Szesz, 2010).

Os mecanismos que governam o comportamento biológico devem ser considerados no desenvolvimento de superfícies para implantes dentários. A biocompatibilidade do titânio depende da composição química da superfície (DE SOUZA, 2010), da habilidade do óxido de titânio de absorver moléculas e incorporar elementos (LETIC-GAVRILOVIC; SCANDURRA; KIMIO, 2000) (Letic-Gavrilovic *et al.*), da estrutura cristalina (GIORDANO *et al.*, 2011; SOLLAZZO *et al.*, 2008) e topografia superficial (SILVA *et al.*, 2009) que são muito influentes nos processos de adesão celular, estes parâmetros devem ser controlados através do processo de anodização.

2. Objetivos

A proposta deste projeto foi estudar o efeito da microestrutura e composição química da liga nos mecanismos e cinética de crescimento de filmes de óxidos, obtidos por oxidação por micro arco, do inglês *micro arc oxidation* (MAO), em ligas à base de Ti-15Zr (%p.) com diferentes teores de Mo, visando aplicações biomédicas. A microestrutura foi alterada por meio de tratamento térmico. Os filmes óxidos foram analisados em termos de morfologia, composição, estrutura cristalina e microdureza Vickers.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais precursores

Os metais precursores utilizados para a fabricação das ligas Ti-15Zr-xMo foram comercialmente puros. O titânio comercialmente puro utilizado foi adquirido da Sandinox, na forma de barras cilíndricas de 3 mm de diâmetro, classificado como ASTM F67 (ou de Grau 2). O zircônio em forma de folhas com 0,25 mm de espessura e pureza de 99,8% foi adquirido da Goodfellow. Obtido também da Goodfellow o molibdênio, é de pureza 99,9% em formato de fio de 0,2 mm de diâmetro.

Os materiais foram separados e em seguida definidos suas massas de acordo com a percentagem para cada liga, por meio de uma balança analítica OHAUS,

modelo Explorer. Em seguida os metais passaram por um processo de limpeza e decapagem química para eliminar qualquer impureza da superfície. Na decapagem química foi utilizada uma solução ácida composta de HNO_3 e HF na proporção volumétrica de 4:1. Após a decapagem os materiais foram colocados em um Becker, imersos por acetona e submetidos a um processo de limpeza ultrassônica, usando banho ultrassônico da marca UNIQUE e modelo USC1450, por 20 minutos.

3.2. Fusão arco voltaico

As fusões das ligas foram realizadas no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais, UNESP-Bauru. O forno de fusão utilizado é constituído por uma câmara metálica com atmosfera controlada de argônio, cadinho de cobre refrigerado a água e eletrodo de tungstênio não consumível. Este tipo de forno é propício para a obtenção de ligas com alto ponto de fusão e com boa homogeneidade.

Os materiais com sua estequiometria desejada foram colocados no cadinho e fecha-se a câmara. A seguir foi realizado um processo de limpeza da câmara. Esse processo de limpeza foi iniciado fazendo um vácuo de aproximadamente 10^{-2} Torr por 30 min, em seguida o vácuo foi fechado e inserido argônio no interior da câmara e mantido por 5 minutos. Após os 5 minutos novamente foi realizado o vácuo, entretanto desta vez por 10 minutos. Denominado processo de purga, a inserção de argônio na câmara foi repetida por mais 4 vezes, sempre intercalada com o vácuo, desta maneira garantindo a limpeza da câmara. Na última inserção de argônio, a pressão do mesmo foi mantida em 760 Torr para dar início ao processo de fusão.

Posteriormente ao processo de purga a máquina de solda foi ligada e aberto o sistema de refrigeração do cadinho. A diferença de potencial entre a ponta de tungstênio e o cadinho gera um arco elétrico que é usado para fundir os metais precursores. Os metais foram derretidos de uma extremidade a outra do cadinho, em seguida o lingote foi girado 180° em torno do seu eixo longitudinal e novamente escorrido de uma extremidade a outra. Este processo de escorrer o lingote foi realizado por 5 vezes para garantir uma boa homogeneidade do lingote.

3.3. Composição química

A análise de composição química dos lingotes produzidos foi realizada por meio da técnica de espectroscopia de raios x por dispersão de energia (EDS). A análise de EDS foi obtida por meio de um detector da Oxford, modelo INCA X-ACT, acoplado ao microscópio eletrônico de varredura (MEV), tipo EVO LS15 da Carl Zeiss, com filamento de tungstênio, pertencente à Faculdade de Ciências da UNESP, Campus Bauru.

Análises de composição química por EDS também foram realizadas após os tratamentos MAO, desta vez com o propósito de analisar se os elementos presentes no eletrólito foram incorporados no filme óxido formado na superfície. Desta maneira foram realizadas análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X ou XPS (do inglês X-ray photoelectron spectroscopy). As medidas de XPS foram realizadas utilizando um equipamento: Thermo K-Alpha XPS (Thermo Scientific, Inc.), com fonte de raios x monocromática com ânodo de Al (energia $K\alpha = 1486$ eV). Spot size do canhão de raios X: 400 μm a um passo de energia de 200 eV para espectros em varredura de ampla energia e 50 eV para espectros de alta resolução, a resolução usada foi de 1 eV e 0,01 eV, com um intervalo de energia de 0 a 1300 eV.

3.4. Tratamento Térmico

O tratamento térmico foi realizado após a fusão do lingote objetivando homogeneizar a composição química do material e eliminar ou reduzir efeitos de microsegregação na microestrutura do lingote. Para o tratamento térmico foi utilizado um sistema de tratamento térmico, com auxílio de um forno túnel EDG, em que as amostras foram inseridas em um tubo de aço inoxidável, em seguida realizado vácuo, na ordem de 10^{-7} Torr, por meio de bombas mecânica e intermolecular.

Para o tratamento térmico realizado neste trabalho, foram utilizados os mesmos parâmetros do trabalho de Xavier (XAVIER, 2016). A temperatura foi elevada até 900 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, ficando neste patamar por 8 h e resfriado lentamente a uma taxa de 5 °C/min.

3.5. Difração de Raios X

Os espectros de raios X foram obtidos utilizando um difratômetro multiusuário X'Pert PRO (Philips, Panalytical), pertencente ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). Para as medidas de difração das amostras bruta de fusão, os parâmetros utilizados foram: modo Bragg Brentano radiação Cu-K α ($\lambda = 1.544 \text{ \AA}$), corrente de 40 mA, potencial de 40kV, variando de 20° à 80°, tempo de permanência 3,0s e passo de 0,025 graus no modo de tempo fixo. As medidas nas amostras que passaram pelo tratamento superficial por (MAO), foram realizadas em modo rasante com radiação Cu-K α ($\lambda = 1.544 \text{ \AA}$), corrente de 40 mA, potencial de 40 kV, variando de 20° à 80°, tempo de permanência de 3,0 a 16s e passo de 0,025°.

3.6. Análise microestrutural

Para a realização de análises microscópicas é necessário antes preparar as amostras. Inicialmente os lingotes foram cortados em fatias com espessura de aproximadamente 1,8 mm, utilizando uma cortadora de metais IsoMet 1000 (Buehler), com serra diamantada. As amostras obtidas foram então embutidas em molde de baquelite, utilizando uma embutidora da Arotec modelo PRE 300.

Utilizando uma politriz da Arotec, as amostras foram lixadas superficialmente com lixas d'água nas granulações de 400, 500, 600, 800, 1200 e 1500, sendo realizado com fluxo constante de água. Posteriormente as amostras foram polidas utilizando panos auto-adesivos e soluções de alumina com 0,25 μm , por 5 minutos.

A revelação da microestrutura das ligas foi alcançada após um ataque de uma solução química composta em percentagem volumétrica de 15% de HNO₃, 5% HF e 80% de H₂O (ASM INTERNATIONAL, 2004).

As micrografias para análise microestrutural foram obtidas em um microscópio óptico Olympus BX51M, com câmera conectada a um computador e por microscópio eletrônico de varredura do tipo EVO LS15 da Carl Zeiss (MEV), com filamento de tungstênio, ambos pertencente à Faculdade de Ciências da UNESP/Bauru. O MEV também foi utilizado para conseguir imagens topográficas das amostras após a oxidação por micro arco.

3.7. Microdureza

A análise de microdureza Vickers consiste na razão entre a carga aplicada e valor área de impressão deixada na amostra, que é calculado medindo as diagonais da impressão. Para as medidas de microdureza Vickers as amostras passaram pelo mesmo processo metalográfico descrito na análise microestutural. O microdurômetro utilizado foi do tipo Shimadzu HVM-2. Foi utilizada carga de 0,300 kgf com tempo de 60 s. As medidas de microdureza foram realizadas de 1 em 1 mm pela extensão da amostra, no eixo transversal e longitudinal.

3.8. Oxidação por Micro Arco (MAO)

3.8.1. Preparação das amostras e eletrólito

Para garantir que as amostras apresentem superfícies livres de impurezas, as amostras passam por um processo de limpeza. O processo de limpeza utilizado neste trabalho consistiu em um ataque químico em uma solução composta por ácido fluorídrico (HF), ácido nítrico (HNO₃) e de água destilada na proporção 1:1:1. Neste processo as amostras foram colocadas em um recipiente plástico, e adicionadas à solução de ataque químico (30 ml) de modo que as amostras ficassem totalmente submersas. Agitou-se o recipiente até que uma reação do ácido com a superfície da liga começasse a liberar um vapor de aspecto amarelado. Depois de 5 segundos, colocou-se água corrente no recipiente, de modo a parar completamente a reação.

Em seguida, as amostras foram colocadas num Becker e imersas em álcool isopropílico. Elas foram submetidas a um processo de limpeza ultrassônica, por 20 minutos, em seguida as amostras foram transferidas do Becker contendo álcool isopropílico para outro Becker contendo água destilada, onde foram submetidas a novo ciclo de limpeza no banho ultrassônico, desta vez por 5 minutos. Concluído o processo de limpeza no banho ultrassônico, as amostras foram retiradas do Becker e secadas com secador a ar quente.

A solução aquosa utilizada no processo de anodização das superfícies foi composta por acetato de cálcio monohidratado (C₄H₆CaO₄ H₂O), β – Glicerol fosfato

($C_3H_7Na_2O_6P \cdot 5H_2O$), Acetato de magnésio tetrahidratado ($C_4H_6MgO_4 \cdot 4H_2O$) na concentração de 0,35 M, 0,02 M e 0,1 M respectivamente. O eletrólito foi constantemente mantido em agitação à temperatura ambiente. Os experimentos foram realizados em triplicata no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais (UNESP/Bauru).

3.8.2. Modificação da superfície

No processo de modificação de superfície foi utilizado o método de oxidação por micro arco (MAO). Neste processo foi usada uma fonte de tensão contínua da Keysight, modelo N5751A, aplicado um potencial de 300 V e limitado a corrente em 2,5 A. Para registro de corrente foi utilizado um multímetro de bancada digital da marca Agilent, cabos flexíveis e um computador para gravar os registros. Uma célula eletrolítica de 200ml foi o recipiente escolhido para efetuar o processo.

Para o processo de anodização, a amostra (ânodo) é quase que toda mergulhada na solução e uma folha de platina funciona como cátodo. A distância entre o cátodo e o ânodo na célula eletrolítica foi de aproximadamente 80 mm. O volume total de solução foi de 200 ml para cada tratamento. Os experimentos foram realizados com a agitação da solução, isto para garantir um fluxo de íons mais constante em todo o volume da solução. O tempo que a amostra ficou exposta no tratamento foi de 1 min, após isso a fonte de tensão foi desligada e as amostras foram lavadas com água destilada.

3.9. Morfologia dos filmes

Imagens foram obtidas com o MEV e analisadas para dimensionar os tamanhos de poros que os filmes apresentavam de acordo com as diferentes ligas. As análises de tamanho dos poros foram adquiridas utilizando o programa Image J[®].

No programa era aberta a imagem de MEV da liga desejada, em seguida sobre a imagem era colocado uma linha de grande com área de cada quadrado de 10 μ m. Desta forma todos os poros que estivessem sobre as linhas, tanto na vertical quanto na horizontal, foram medidos, de forma a atentar-se para não medir duas vezes o

mesmo poro. Como os poros apresentam em geral aproximadamente uma forma circular, foram realizadas duas medidas por poro, sendo uma medindo a diagonal maior do poro e outra a diagonal menor. Com os valores medidos foi possível identificar o formato dos poros e também uma média dos tamanhos. Para todas as ligas foram utilizadas imagens do MEV com ampliação de 3000 e 4000 vezes.

4. Resultados e Discussões

4.1. Caracterização das ligas

4.1.1. Análise microestrutural

4.1.1.1. Após fusão das ligas

Neste tópico serão analisados os padrões de difração e as micrografias após a fusão das ligas Ti-15Zr-xMo em comparação com a Ti-6Al-4V. Neste tópico também são analisados os valores de microdureza Vickers para as ligas estudadas. Os difratogramas de raios X são apresentados na figura 1.

Ao analisar os difratogramas, figura 1, nota-se que liga Ti-15Zr apresenta apenas picos referentes à estrutura hexagonal compacta (fase α'), possuindo estrutura acicular. A liga Ti-15Zr-5Mo, por outro lado, mostra picos referentes à fase α' , com forma acicular, contudo a microestrutura foi permeada por grãos característicos da fase β (ccc). Na amostra Ti-15Zr-15Mo, foi possível identificar claramente somente picos de β , na forma de grãos equiaxiais, indicando uma completa estabilização desta fase com a adição dos elementos de liga, por fim, a liga Ti-6Al-4V apresenta ambas as fases α e β .

As imagens de microscopia ótica e MEV corroboram com os espectros obtidos na difração de raios X. É possível ver as agulhas características da fase α' nas ligas Ti-15Zr. Na Ti-15Zr-5Mo são visíveis os contornos da fase β , assim como estruturas aciculares no interior dos grãos (fase α''). Na microscopia ótica da Ti-15Zr-5Mo temos um contraste de tom de cinza que evidencia e facilita a identificação da fase β . As imagens para a liga Ti-15Zr-15Mo, somente mostram os contornos de grão

característicos da fase β . Para a liga referência Ti-6Al-4V é possível ver as fase α e β do tipo Widmanstatten, como é de característica desta liga.

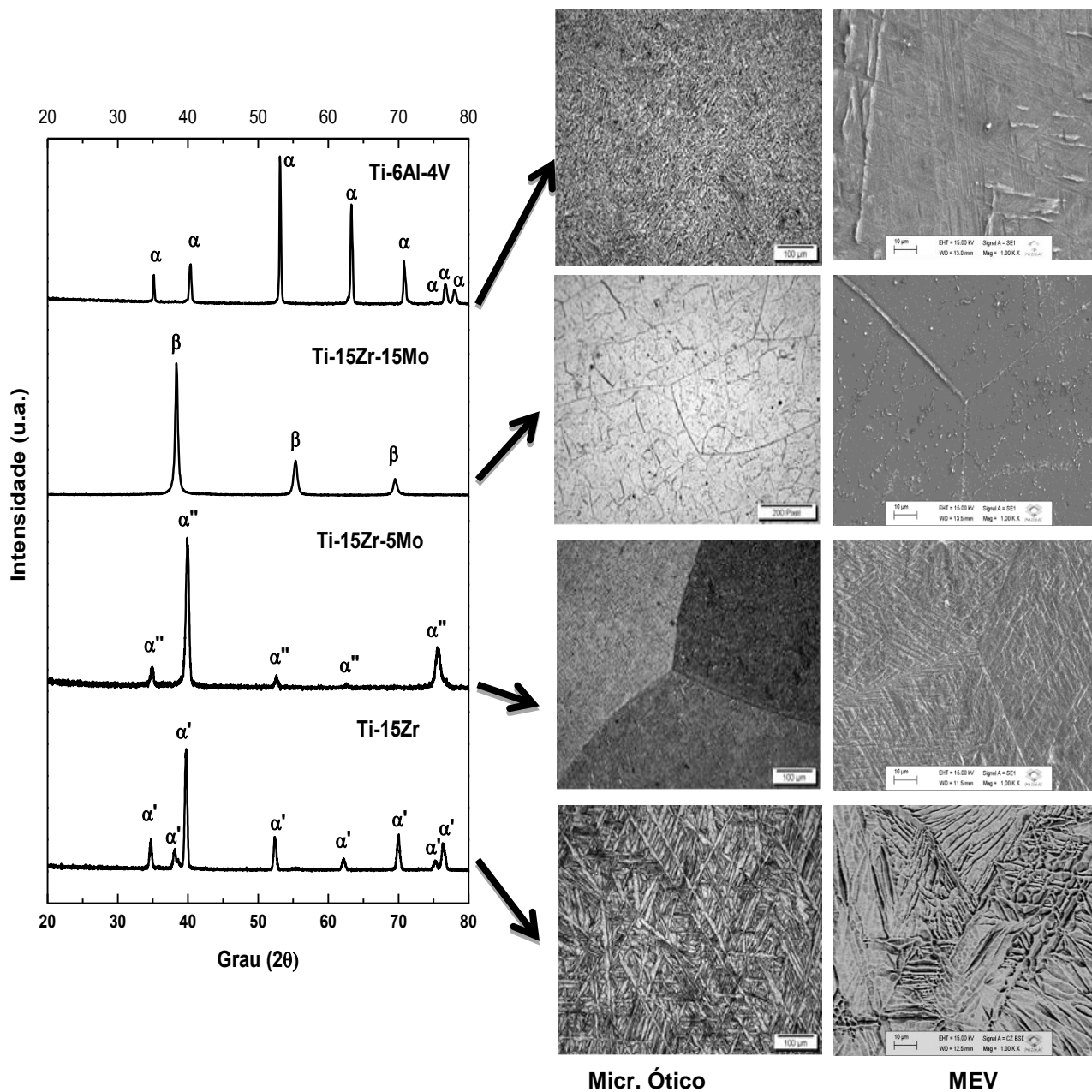


Figura 1: Difratogramas das ligas Ti-15Zr-XMo e Ti-6Al-4V e sua microestrutura observada por MEV e EDS.

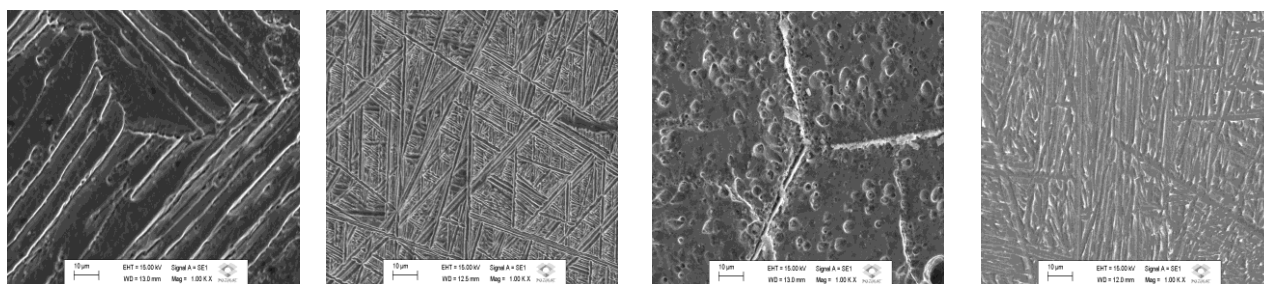
As micrografias além de corroborare com os difratogramas de raios X, ainda revelam a diminuição gradativa da fase α com o acréscimo de molibdênio, isto devido à ação β estabilizadora do elemento, tendendo a diminuir a temperatura β *transus*. Ressaltando o aumento da fase β nas microestruturas. O zircônio, apesar de ser neutro, pode apresentar uma ação β estabilizadora na presença de outro

elemento β estabilizador em solução sólida (CORREA et al., 2015a; HO et al., 2012; ZHAO et al., 2011). Esta evolução da microestrutura em função da quantidade de Mo está de acordo com o reportado por outros autores (HO; JU; CHERN LIN, 1999; KURODA; BUZALAF; GRANDINI, 2016).

4.1.1.2. Após tratamento térmico

As micrografias obtidas após o tratamento térmico de homogeneização são apresentadas na figura 2, Para a liga Ti-15Zr observa-se uma estrutura lamelar, parecida com a sem tratamento, contudo com lamelas um pouco maiores e mais espessas, possivelmente devido à formação de fase α a partir da fase martensítica α' . Na amostra Ti-15Zr-5Mo, o tratamento produziu um aumento da quantidade de estruturas aciculares, ressaltando a característica metaestável da fase β .

Analisando as micrografias da liga Ti-15Zr-15Mo a microestrutura não apresentou significativas alterações, mostrando que a temperatura β -transus possa estar próxima da temperatura ambiente. Contudo, Xavier et al. (XAVIER, 2016) conseguiram identificar precipitados de fase α nesta liga após alguns tratamentos térmicos de envelhecimento. A partir deste resultado, é possível classificar as amostras como tipo α , $\alpha + \beta$ e β metaestável, respectivamente. A liga Ti-6Al-4V manteve a estrutura Widmanstätten com um sensível alargamento das lamelas de fase α .



Ti-15Zr

Ti-15Zr-5Mo

Ti-15Zr-15Mo

Ti-6Al-4V

Figura 2: Micrografias de MEV para as ligas Ti-15Zr-xMo e Ti-6Al-4V após tratamento térmico

4.1.2. Composição química das ligas

Os espectros obtidos para as ligas Ti-15Zr-xMo e Ti-6Al-4V por EDS são apresentados na figura 4. Os espectros indicaram apenas picos referentes aos elementos da liga, podendo ser um indicativo de uma boa qualidade das amostras.

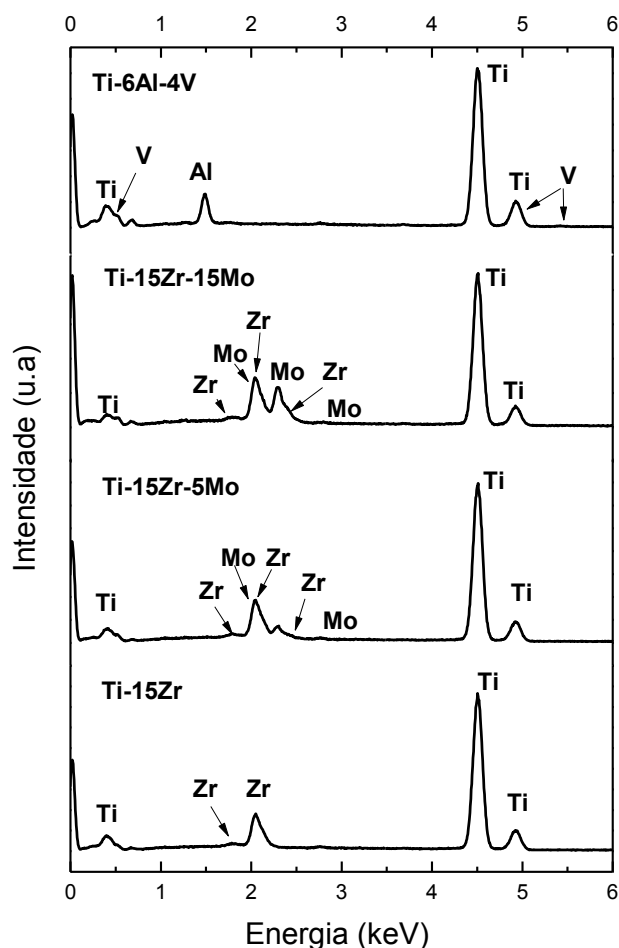


Figura 3: Espectros de EDS para as ligas As Cast

A análise dos espectros é apresentada na tabela 1. as regiões de análise foram quantificados, de forma semi-quantitativa, os elementos Ti, Zr, Mo, Al e V. Essas regiões de análise tinham dimensão de aproximadamente $41390 \mu\text{m}^2$. A tabela apresenta valores de porcentagem em peso de elementos presentes na liga. É possível identificar que os elementos estão próximos dos valores nominais iniciais propostos, existindo uma discrepância ligeiramente maior para a liga Ti-6Al-4V (liga comercial, não preparada no laboratório) no que respeita ao valor de vanádio.

Liga	Ti (%p)	Zr (%p)	Mo (%p)	Al (%p)	V (%p)
Ti-15Zr	88,8 ± 0,2	16,17 ± 0,2	-	-	-
Ti-15Zr-5Mo	77.48 ± 0,2	16.60 ± 0,2	5.92 ± 0,2	-	-
Ti-15Zr-15Mo	66.60 ± 0,2	17.11 ± 0,2	16.29 ± 0,2	-	-
Ti-6Al-4V	91.43 ± 0,2	-	-	5.80 ± 0,2	2.78 ± 0,2

Tabela 1: Valores percentuais de cada elemento nas ligas.

4.1.3. Microdureza Vickers

A microdureza das ligas bruta de fusão e após tratamento térmico são mostradas no gráfico a seguir na figura 3.

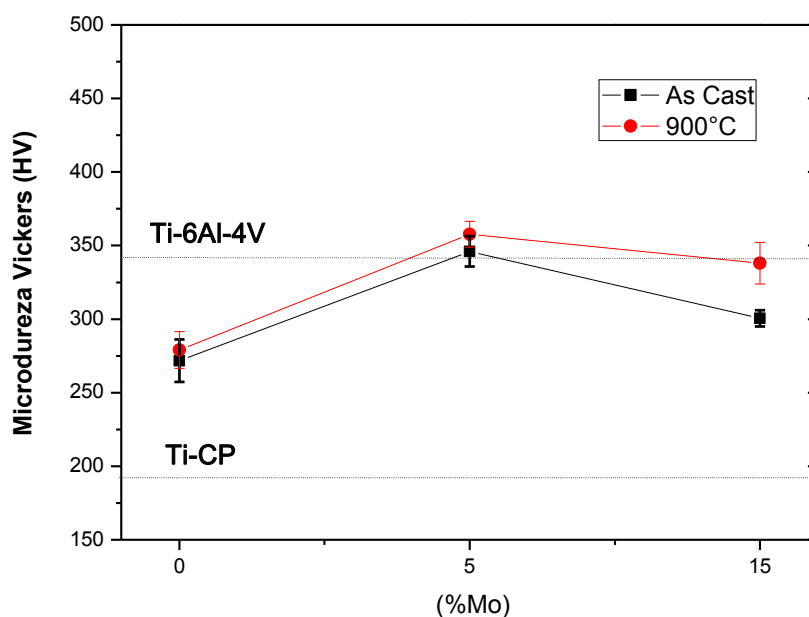


Figura 4: Valores de microdureza em relação a porcentagem de Mo na liga.

Os valores de microdureza mostraram-se sensíveis a adição de molibdênio e ao tratamento térmico realizado. Todos os valores de microdureza estão bem acima do valor do titânio comercialmente puro (indicado na figura 3 com uma linha horizontal), o que indica um endurecimento da liga por solução sólida causada pela adição de

zircônio e molibdênio, além do endurecimento também por precipitação de fases.. Os valores de microdureza após tratamento térmico para as ligas com 5 e 15 % de molibdênio indicam uma dureza bem próxima à encontrada para a liga Ti-6Al-4V, em virtude do endurecimento por precipitação de fase, conforme observado na literatura (HO et al., 2012; KURODA; BUZALAF; GRANDINI, 2016a)

4.2. Anodização

4.2.1. Morfologia da superfície das ligas anodizadas

O processo de MAO pode ser dividido em dois instantes. O primeiro seria quando se limita a corrente a 2.5 A em que temos o controle galvanostático. Neste controle começa o crescimento do filme óxido e o aparecimento de pequenos arcos voltaicos. Ao passar do tempo, o filme começa a ficar mais espesso, desta maneira aumentando a resistência dielétrica do filme, para que a corrente fique constante uma maior diferença de potencial deve ser aplicada. A voltagem é aumentada até atingir o limite estabelecido (300 V), a partir deste momento inicia-se o controle potencioestático, em que há uma queda de corrente e a formação de arcos voltaicos com elevada energia. A formação destes arcos conduz a um aumento na pressão e temperatura local, afetando a cristalização dos óxidos e contribuindo para a formação de poros (ALVES et al., 2017a; OLIVEIRA et al., 2015).

Analisado as curvas de corrente por tempo da figura 5, pode-se observar uma variação entre as amostras tratadas termicamente e as sem tratamento. As Amostras que passaram brutas de fusão permaneceram por mais tempo no estágio galvanostático. Esta característica poderia impactar na carga total recebida pela amostra, aumentando a quantidade de óxido formado sobre a superfície. Contudo, Oliveira et al. (OLIVEIRA et al., 2015) encontraram pouca diferença entre o tempo de permanência no estágio galvanostático e a espessura dos filmes.

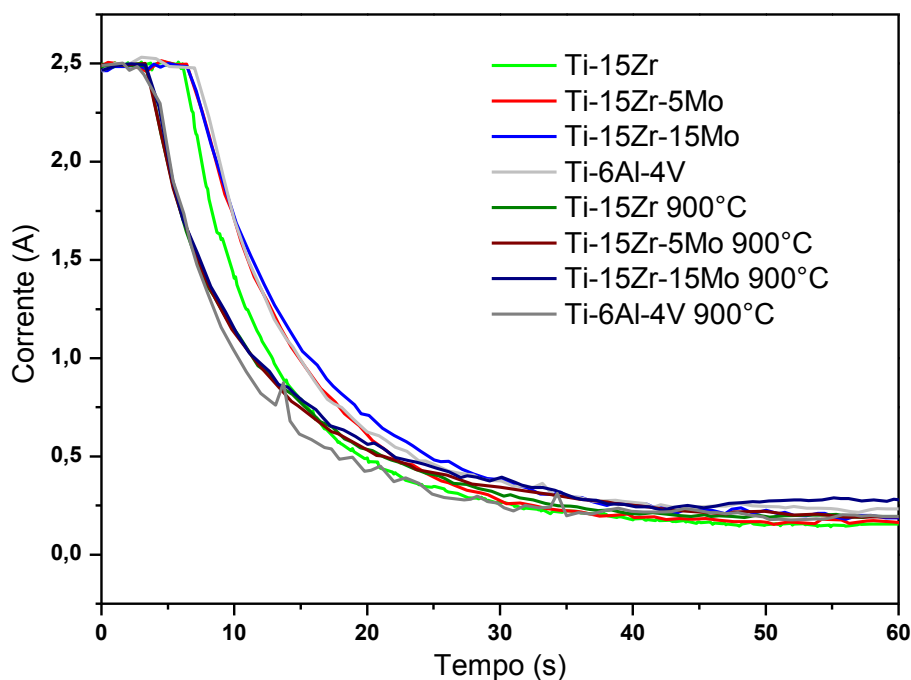
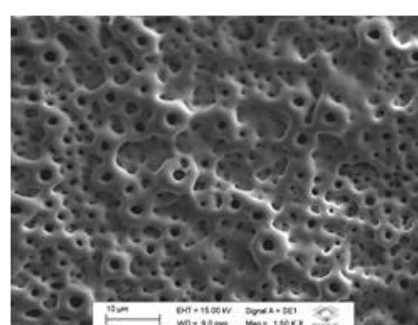
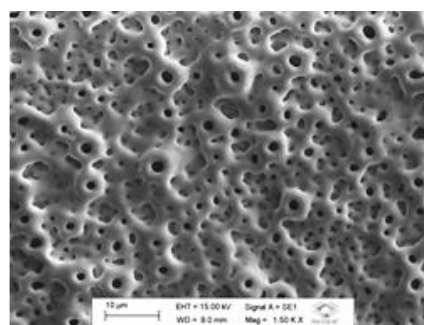
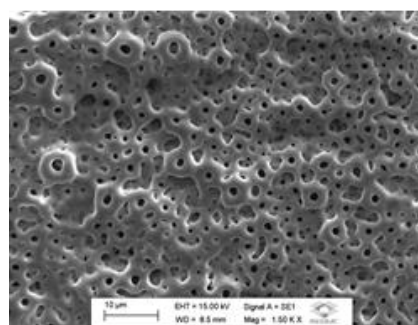
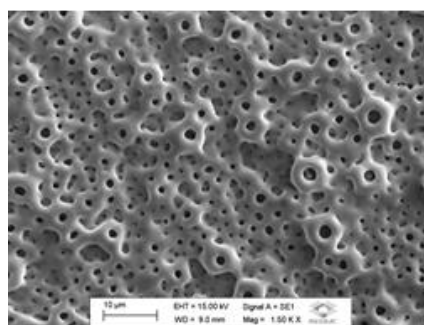
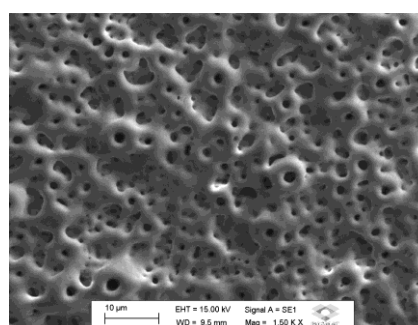
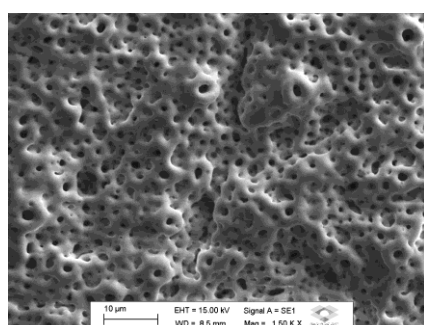
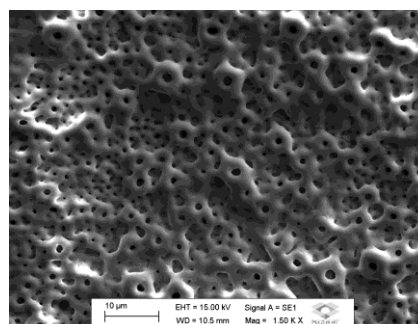
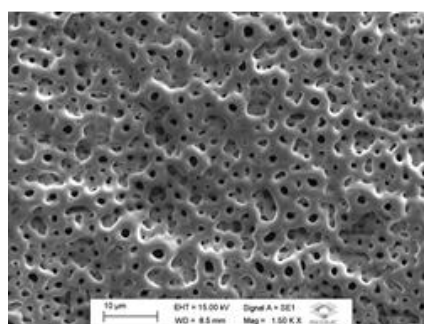


Figura 5: Gráfico corrente por tempo dos processos de MAO.

A morfologia das superfícies das ligas é apresentada na figura 6. É possível observar a formação de filmes porosos devido a aparência de descargas elétricas durante o processo de MAO, como descrito acima. A concentração de Mo nas ligas não influenciou na aparente morfologia dos filmes anódicos, assim como o tratamento térmico não apresentou mudanças significativas no filme. Para a aplicação como biomaterial, a superfície porosa beneficia na irrigação sanguínea, proliferação e migração de células, assim possibilitando o crescimento ósseo e uma maior fixação do implante ao corpo (Moreira, 2013) .

Os filmes foram caracterizados em termos de tamanhos médios dos poros, sendo os resultados exibidos na Figura 7. A amostra Ti-15Zr bruta de fusão apresentou uma área média de $1,12 \mu\text{m}^2$, apesar de ter a maioria dos poros ($\cong 29\%$) com dimensões entre $0,5-1,0 \mu\text{m}^2$, enquanto que na condição com tratamento térmico a maioria dos poros ($\cong 36\%$) teve área entre $0-0,5 \mu\text{m}^2$, com uma área média de $1,08 \mu\text{m}^2$. A amostra Ti-15Zr-5Mo bruta de fusão teve uma diminuição na área média dos poros com valor de $0,935 \mu\text{m}^2$ e uma maioria ($\cong 46\%$) de poros entre $0,5-1,0 \mu\text{m}^2$. Na amostra tratada termicamente o valor da área média foi de $1,10 \mu\text{m}^2$, maior que o da amostra bruta de fusão e que a Ti-15Zr. A maioria ($\cong 33\%$) dos poros se encontraram com área entre $0,5-1,0 \mu\text{m}^2$. A amostra Ti-15Zr-15Mo

bruta de fusão teve área média dos poros de $0,78 \mu\text{m}^2$, com a maioria ($\cong 37\%$) dos poros entre $0,5-1 \mu\text{m}^2$. A amostra tratada termicamente teve a maioria ($\cong 43\%$) dos poros entre $0,5-1 \mu\text{m}^2$ e área média de $0,69 \mu\text{m}^2$. Para a liga referência Ti-6Al-4V a área média dos poros se encontrou em maioria ($\cong 42\%$) entre $0,5-1,0 \mu\text{m}^2$ com uma área média de $1,01 \mu\text{m}^2$. Já nesta mesma liga, mas tratada termicamente aproximadamente 50% dos poros tem área entre 0 e $0,5 \mu\text{m}^2$, sendo que a área média reduziu para $0,71 \mu\text{m}^2$. Os diferentes tamanhos de poros, podem levar há uma melhor irrigação sanguínea e conseqüentemente uma maior proliferação de células responsáveis pelo crescimento ósseo, assim como, poros menores podem favorecer a uma melhor fixação óssea quando do que superfícies com poros maiores (Moreira, 2013).

**Ti-15Zr****Ti-15Zr-5Mo****Ti-15Zr-15Mo****Ti-6Al-4V****Figura 6:** Morfologia das amostras antes e após tratamento térmico e de MAO.

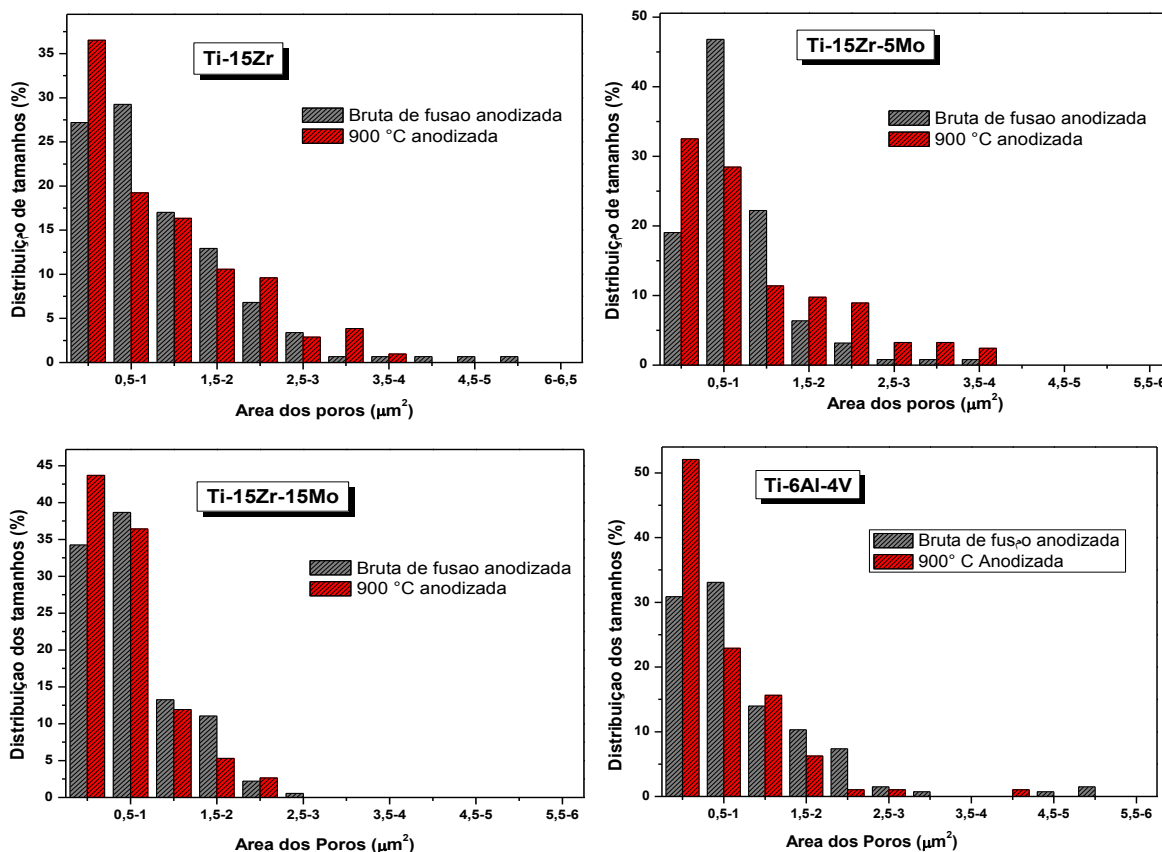


Figura 7: Distribuição das áreas dos poros para as ligas Ti-15Zr-xMo e Ti-6Al-4V

A análise dos resultados de áreas médias neste estudo sugere que para as ligas, o aumento na concentração de Mo conduziu a uma diminuição das áreas médias. Para as amostras tratadas termicamente, não foi possível estabelecer uma relação clara entre o teor de Mo e os tamanhos de poros. Apenas a amostra com 15% em peso de Mo mostrou-se sensível ao tratamento térmico e levou a uma diminuição das áreas dos poros. Contudo, as amostras monofásicas apresentaram uma menor área média de poros em relação à amostra bifásica, o que pode ser devido a uma possível interferência da fase precipitada no crescimento dos filmes óxido. Luz e Colaboradores (LUZ et al., 2018) encontraram diferenças na oxidação do Ti ao longo das fases α e β na liga Ti-10Nb, quando submetidas ao processo de anodização (semelhante à MAO). Isto suporta a suposição de que a microestrutura tem um papel significativo ao crescimento da camada de óxido das superfícies de Ti quando submetida a processos oxidativos.

4.2.2. Microestrutura dos filmes anódicos

A figura 8 mostra os padrões de difração da liga Ti-15Zr. Para a liga bruta de fusão é possível identificar picos de anatase e rutilo do TiO_2 , sendo que estas duas fases também foram encontradas por Kim e Colaboradores (KIM et al., 2006). Ainda podem ser identificados picos provenientes das fases cristalográficas do bulk. Na amostra tratada termicamente, não é possível identificar mudanças significativas nos padrões de difração quando comparados à sem tratamento, sendo que as fases anatase e rutilo podem possivelmente ter distribuição homogênea no filme, pois apresentam intensidades de picos semelhantes.

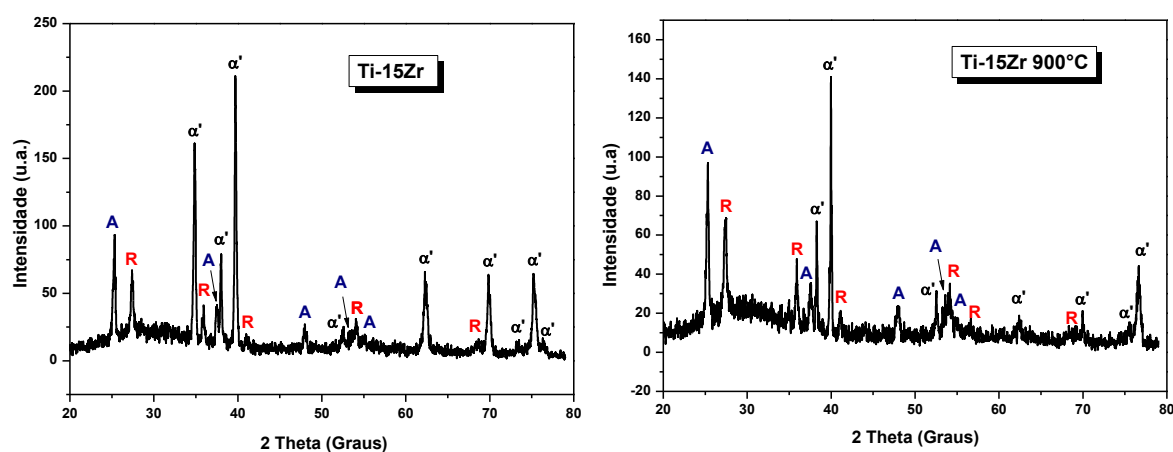


Figura 8: Espectro de DRX da amostra Ti-15Zr anodizada as cast e após tratamento térmico

Os padrões de difração para a liga Ti-15Zr-5Mo são apresentados na figura 9. Os espectros indicam uma mistura de fases no filme, composta por anatase e rutilo com intensidade de picos similares e alguns picos referentes à zircônia tetragonal. A formação de zircônia tetragonal ocorre quando a temperatura no processo de MAO é muito alta. Apesar do tratamento MAO ser realizado a temperatura ambiente, a criação de faíscas aumenta a temperatura local nos filmes, favorecendo o crescimento de fases metaestáveis (KLAPKIV; POVSTYANA; NYKYFORCHYN, 2006; TSAI et al., 2016). Ainda é possível identificar a presença de carbonato de cálcio (CaCO_3), um composto considerado com potencial para induzir a formação de hidroxiapatita (ANTÔNIO et al., 2016) e de trióxido de fósforo (P_2O_3), indicando que os

elementos bioativos do eletrólito foram incorporados com sucesso no filme óxido formado. Todos os filmes formados foram permeados em um halo maior de fase amorfa, que poderia ser formado devido ao rápido resfriamento do filme após as faíscas de plasma. A amostra tratada termicamente exibiu padrões de XRD semelhantes aos da condição bruta de fusão.

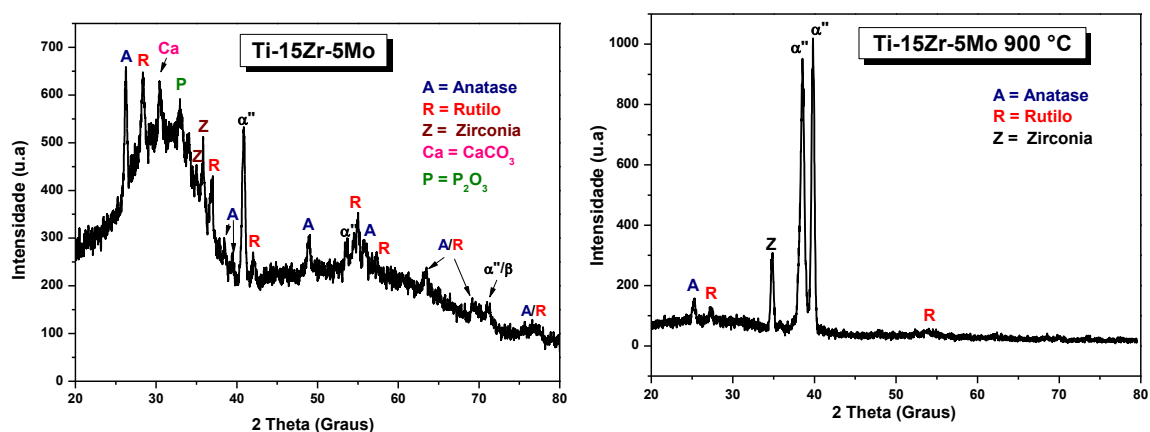


Figura 9: Espectro de DRX da amostra Ti-15Zr-5Mo anodizada.

A amostra Ti-15Zr-15Mo, tem seus espectros de difração revelados na figura 10 e apresenta picos semelhantes a amostra ti-15Zr-5Mo. Para a liga bruta de fusão são evidentes alguns picos de anatase, rutilo, zircônia e da fase α . O aparecimento dessa fase α pode ser referente ao bulk que possivelmente fundiu pontualmente durante o processo de MAO, retendo pontualmente esta fase. Xavier (XAVIER, 2016) identificou o aparecimento da fase α do titânio na liga Ti-15Zr-15Mo tratada a 900°C/8h com resfriamento a 5°C/min. Na condição tratada termicamente, os picos de anatase e rutilo foram menos intensos. De maneira semelhante, Correa e Colaboradores (CORREA et al., 2018) não encontraram picos de óxidos pronunciáveis em ligas de Ti-15Zr-xMo quando submetidos ao processo MAO semelhante, mas as análises por Microscópio eletrônico de Transmissão mostraram que os filmes foram compostos por camadas de óxido nano-cristalinas permeadas por região amorfa.

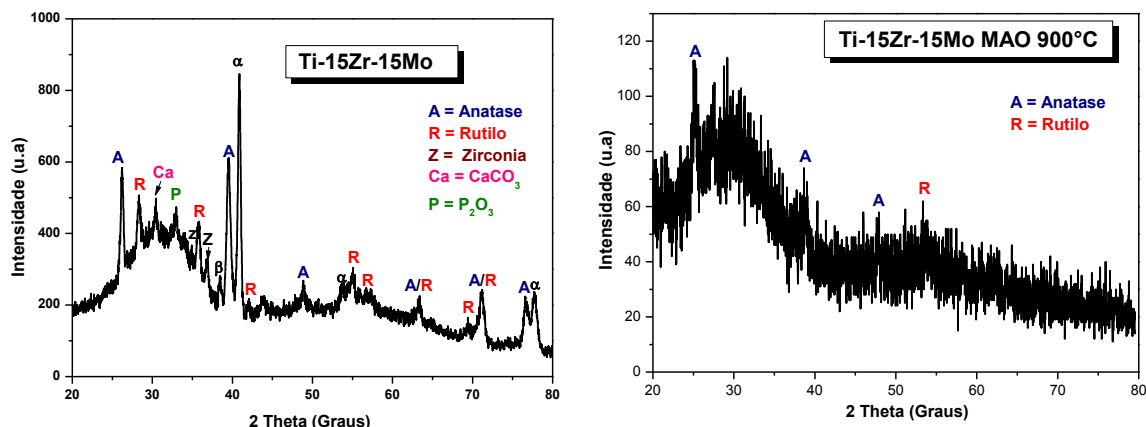


Figura 10: Espectro de DRX da amostra Ti-15Zr-15Mo anodizada.

Os difratogramas da liga Ti-6Al-4V, figura 11, revelam grande similaridade com as ligas Ti-15Zr-xMo. Isto é um indicativo de que as ligas desenvolvidas podem ser um substituinte do Ti-6Al-4V na aplicação como biomateriais, pois apresentam similaridades e até mesmo melhores propriedades para ser aplicadas, como um baixo módulo de elasticidade e a não toxicidade dos seus elementos.

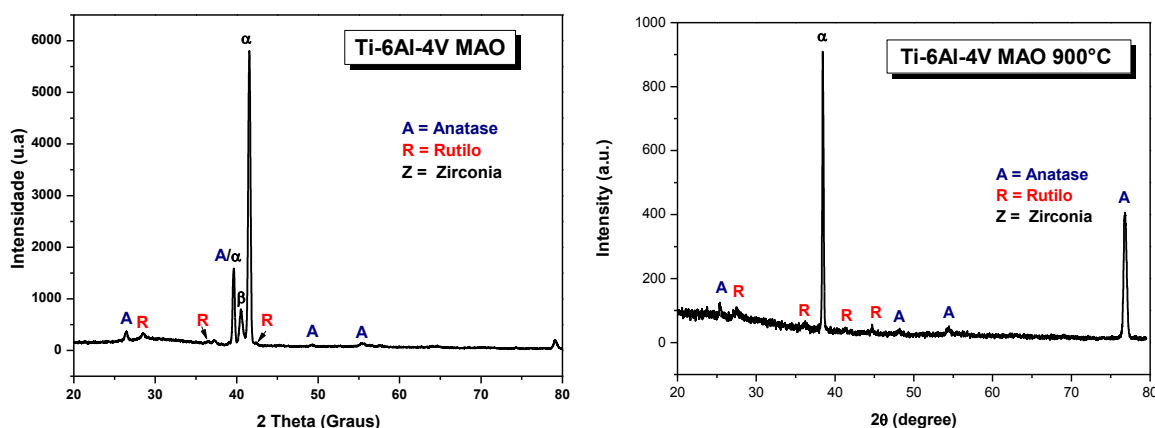


Figura 11: Espectro de DRX da amostra Ti-6Al-4V anodizada.

O aparecimento de faíscas de alta energia na superfície do filme faz com que os poros fiquem maiores, elevando a temperatura e a pressão gerada localmente, favorecendo a formação preferencial da fase rutilo, em torno destes poros maiores.

A solidificação do filme após o surgimento de faíscas interfere na formação de sua estrutura (OLIVEIRA et al., 2015).

Os espectros de raios X, apesar de não quantificados, apresentam picos de anatase e rutilo de intensidades semelhantes, assim podemos dizer que o tratamento de MAO levou a criação de um filme óxido composto pelas duas fases e também óxidos de elementos presentes no substrato das ligas.

4.2.3. Composição química dos filmes anódicos

4.2.3.1. EDS

Os filmes anódicos nas amostras brutas de fusão e nas que passaram por tratamento térmico, foram analisados por medidas de EDS. Os gráficos obtidos para as ligas Ti-15Zr-xMo e Ti-6Al-4V são apresentados na figura 12.

Analisando inicialmente as amostras brutas de fusão anodizadas, temos que o espectro da liga Ti-15Zr apresenta picos referentes aos elementos Ti, Zr, Ca, O, Mg, P. Estes picos evidenciam a presença dos elementos bioativos (Ca, P, Mg) presentes no eletrólito foram incorporados no filme óxido criado, assim como a presença de elementos constituintes da liga Ti, Zr, ainda é constatada a presença de oxigênio proveniente do filme óxido criado. As ligas Ti-15Zr-5Mo e Ti-15Zr-15Mo apresentam os mesmos picos da liga Ti-15Zr e mais um pico referente ao Mo, elemento constituinte da liga. Para a liga Ti-6Al-4V são observados os picos dos elementos que estavam presentes no eletrólito e de Ti, os elementos V e Al não foram identificados.

Para as amostras tratadas termicamente e anodizadas, nota-se que nas ligas Ti-15Zr-XMo a presença de picos referentes aos elementos bioativos (Ca e Mg) e também a presença dos picos de Ti e Zr. Picos de Mo não são evidenciados. As ligas Ti-6Al-4V apresentaram os picos dos elementos bioativos e também do Ti e Al, não evidenciando o V no filme.

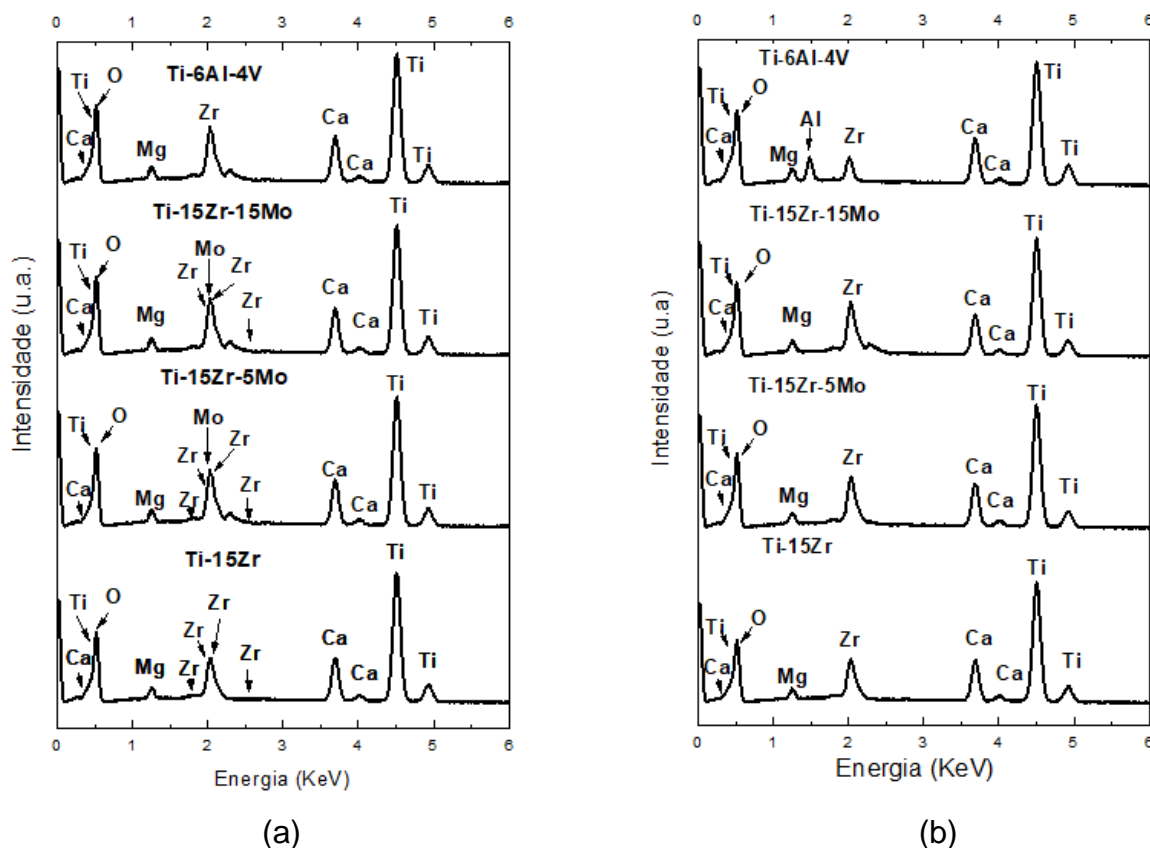


Figura 12: Espectros de EDS para as ligas (a) bruta de fusão anodizadas e (b) Tratada termicamente e anodizada.

O tratamento térmico realizado inibiu a presença de Mo nas análises. Assim como na liga Ti-15Zr o Zr foi inibido pelo tratamento térmico, para as outras ligas os tratamentos térmicos não causaram alterações, pois apesar de não serem detectados nos espectros de EDS, os difratogramas e análises de XPS (apresentados na seção seguinte) mostram picos referentes à formação de zircônia nos filmes. Nas ligas Ti-15Zr-XMo, os elementos bioativos presentes no eletrólito foram incorporados no filme das ligas bruta de fusão e tratadas termicamente. Para a liga Ti-6Al-4V a amostra tratada termicamente apresenta além dos picos dos elementos Ca, P, Mg e Ti o pico de Al, que não foi identificado na amostra bruta de fusão. Apesar de presente no EDS o óxido de Al não apareceu nos difratogramas da liga.

A tabela 2 apresenta os valores em porcentagem de peso dos elementos detectados no filme por EDS nas ligas bruta de fusão anodizadas. O aumento da concentração de Mo na liga é refletido no aumento da concentração de Mo nos

filmes para as ligas Ti-15Zr-XMo e a diminuição de Ti. A figura 13 ilustra a porcentagem de peso dos elementos bioativos no filme óxido. A porcentagem de P é questionável nos filmes, pois o EDS pode não conseguir distingui-lo do Zr, ambos apresentam valores de energia muito próximos um do outro.

%peso	Ti-15Zr	Ti-15Zr-5Mo	Ti-15Zr-15Mo	Ti-6Al-4V
Ti	40,01 ± 0,2	39,65 ± 0,2	36,45 ± 0,2	41,26 ± 0,2
Zr	6,91 ± 0,2	7,85 ± 0,2	7,83 ± 0,2	—
Mo	—	0,86 ± 0,2	2,43 ± 0,2	—
Ca	7,93 ± 0,2	7,60 ± 0,2	7,46 ± 0,2	8,37 ± 0,2
P	2,14 ± 0,2	2,29 ± 0,2	2,34 ± 0,2	4,14 ± 0,2
Mg	1,14 ± 0,2	1,05 ± 0,2	1,13 ± 0,2	1,30 ± 0,2
O	41,87 ± 0,2	40,70 ± 0,2	42,36 ± 0,2	44,93 ± 0,2
Al	—	—	—	—
V	—	—	—	—

Tabela 2: Valores em porcentagem de peso dos elementos pertencentes as ligas as cast anodizadas.

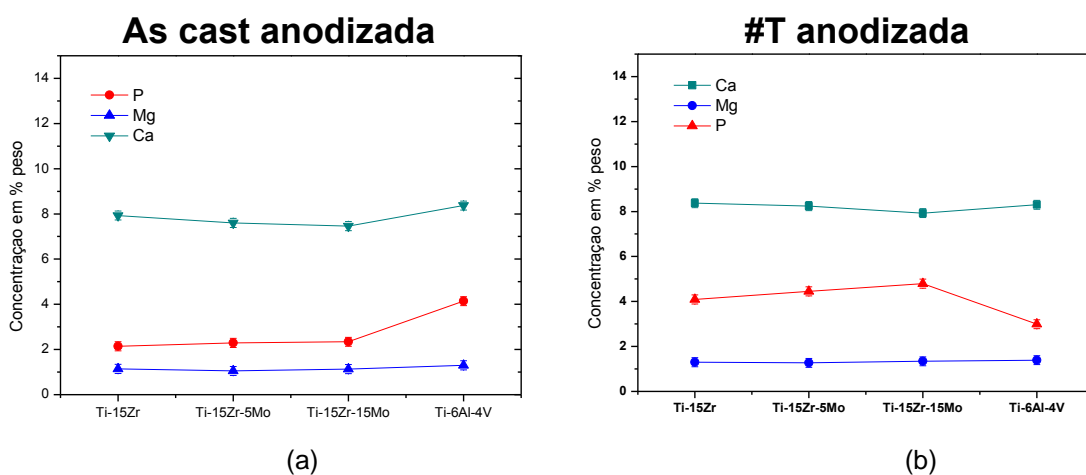


Figura 13: Concentração em % peso dos elementos CA, P e Mg (a) nas amostras as cast anodizadas e (b) nas tratadas termicamente anodizadas (#T anodizadas)

Na tabela 3 são representados os valores em porcentagem de peso dos elementos presentes nos filmes óxidos criados sobre as superfícies das ligas tratadas termicamente e anodizada.

%peso	Ti-15Zr	Ti-15Zr-5Mo	Ti-15Zr-15Mo	Ti-6Al-4V
Ti	41,53 ± 0,2	39,19 ± 0,2	38,62 ± 0,2	39,36 ± 0,2
Zr	—	—	—	—
Mo	—	—	—	—
Ca	8,37 ± 0,2	8,24 ± 0,2	7,93 ± 0,2	8,30 ± 0,2
P	4,09 ± 0,2	4,45 ± 0,2	4,79 ± 0,2	2,99 ± 0,2
Mg	1,30 ± 0,2	1,27 ± 0,2	1,34 ± 0,2	1,39 ± 0,2
O	44,70 ± 0,2	46,85 ± 0,2	47,32 ± 0,2	45,78 ± 0,2
Al	—	—	—	2,19 ± 0,2
V	—	—	—	—

Tabela 3: Valores em porcentagem de peso dos elementos pertencentes as ligas as Tratadas termicamente e anodizadas.

Analisando a figura 13 e as tabelas 2 e 3, pode-se dizer que a microestrutura da liga não afetou na composição química do filme óxido formado na superfície da liga. Os elementos P, Ca e Mg mantiveram-se próximos aos valores encontrados para as ligas as cast. Nas ligas as cast o filme apresenta Mo no filme, enquanto as tratadas termicamente e anodizadas não. Os valores encontrados de Ca e Mg no filme estão próximos aos valores encontrados por Oliveira e Colaboradores (OLIVEIRA et al., 2015) para o Ti-Cp. A razão Ca/P, elementos bioativos mais abundantes no filme revelam valores de aproximadamente $3,40 \pm 0,20$ para as ligas as bruta de fusão anodizadas, valor próximo ao encontrado por Alves e Colaboradores (ALVES et al., 2017b) e $1,85 \pm 0,13$ para as ligas tratadas termicamente e anodizadas.

4.2.3.2. XPS

A composição química dos filmes das ligas as cast anodizadas também foram analisadas por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Uma comparação entre os espectros *survey* das ligas Ti-15Zr-XMo e Ti-6AL-4V é apresentado na figura 14.

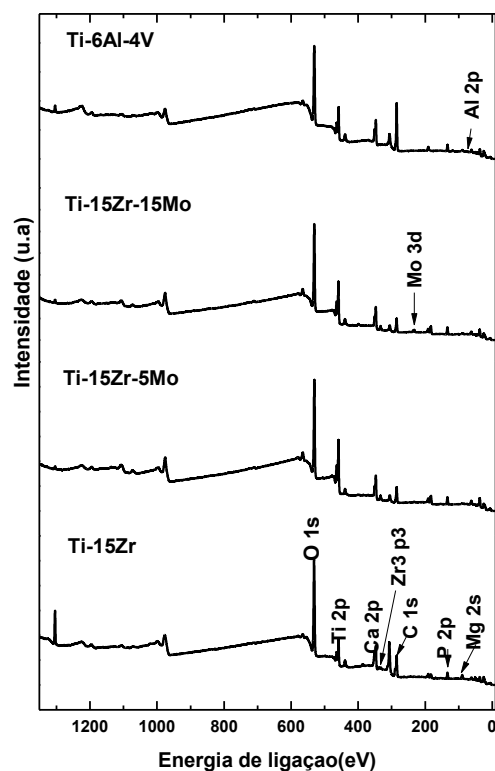


Figura 14: Comparação entre os espectros survey obtidos por XPS.

Os espectros indicam que os elementos propostos a incorporar no filme estão presentes, assim como também a presença dos elementos que compõem o bulk, o pico do vanádio não é visível, provavelmente por estar sobreposto ao pico do oxigênio 1s, ou eventualmente não estar presente como foi indicado nas medidas de EDS. A tabela 4 apresenta a quantificação dos elementos presentes nos filmes em percentual atômico, essa quantificação foi obtida através da análise dos espectros survey utilizando o programa CASAXPS®.

%At	Ti-15Zr	Ti-15Zr-5Mo	Ti-15Zr-15Mo	Ti-6Al-4V
Ti 2p	8,40 ± 1,00	12,09 ± 0,09	9,73 ± 0,26	6,28 ± 0,17
Zr 3d	0,92 ± 0,14	1,19 ± 0,05	1,11 ± 0,01	—
Mo 3d	—	0,12 ± 0,04	0,52 ± 0,06	—
Ca 2p	10,63 ± 0,32	9,62 ± 0,30	9,42 ± 0,04	8,82 ± 0,14
P 2p	7,71 ± 0,70	8,90 ± 0,12	8,51 ± 0,14	6,92 ± 0,32
Mg 1s	5,59 ± 0,90	6,06 ± 0,07	5,11 ± 0,13	3,49 ± 0,15
C 1s	17,82 ± 3,18	9,18 ± 3,40	15,37 ± 0,80	33,01 ± 4,1

O 1s	48,94 ± 1,67	52,85 ± 0,9	50,22 ± 0,56	39,29 ± 0,14
Al 2p	—	—	—	2,29 ± 0,07
V 2p	—	—	—	0,48 ± 0,02

Tabela 4: Quantificação (porcentagem atômica) dos elementos obtidos por XPS para todas as ligas.

Em comparação aos valores encontrados nas medidas de EDS, as medidas de XPS apresentam uma maior concentração dos elementos bioativos Ca, P e Mg no filme, no entanto os valores de titânio estão bem abaixo, esse valor de Ti menor pode ser pelo fato de que no XPS foi quantificada a quantidade de carbono presente no filme e no EDS não.

O tratamento térmico não alterou significativamente a composição dos filmes, como foi observado com as medidas de EDS. As medidas de XPS foram realizadas apenas nas amostras sem tratamento térmico. Os espectros de alta resolução do Ti 2p, Zr 3d, Ca 2p, P 2p, Mg 1s e Mo 3d, foram deconvolvidos e são mostrados na figura 21 a seguir.

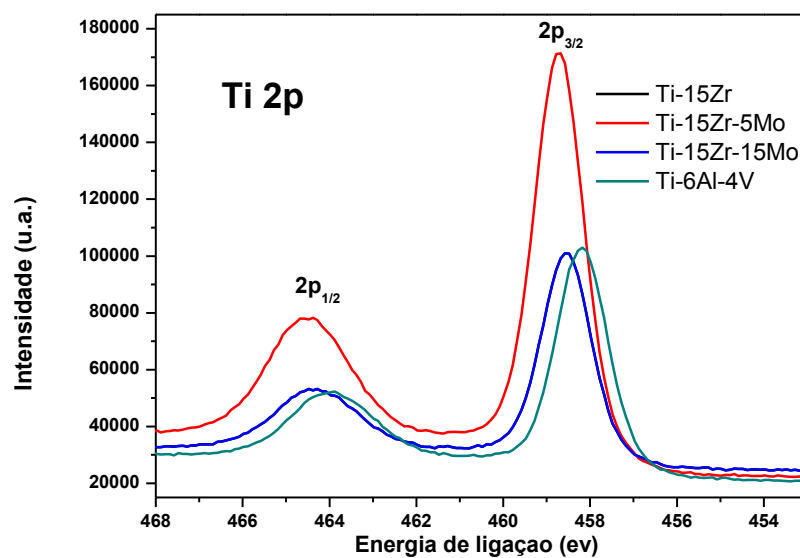


Figura 15: Espectros de alta resolução do Ti2p.

Os espectros de alta resolução do Ti 2p, figura 15 mostram-se tipicamente composto por um duplete $Ti2p_{3/2}-Ti2p_{1/2}$. Os picos de Ti 2p revelaram duas componentes para todas as ligas. Os valores dos picos do Ti $2p_{3/2}$ e Ti $2p_{1/2}$, respectivamente foram de (458,5 e 464,3) para a Ti-15Zr, (458,7 e 464,5 eV) para a

Ti-15Zr-5Mo, (458,72 e 464,54 eV) para a Ti 15Zr-15Mo e (458,15 e 464,1 eV) para a liga Ti-6Al-4V. Isto indica que todos os valores de pico de Ti $2p_{3/2}$ correspondem que o titânio encontrado na superfície está majoritariamente na forma de TiO_2 (CHOI et al., 2017). Além da formação de TiO_2 na superfície podemos ter na liga com Ti-15Zr a formação de $ZrTiO_2$ (CHOI et al., 2017).

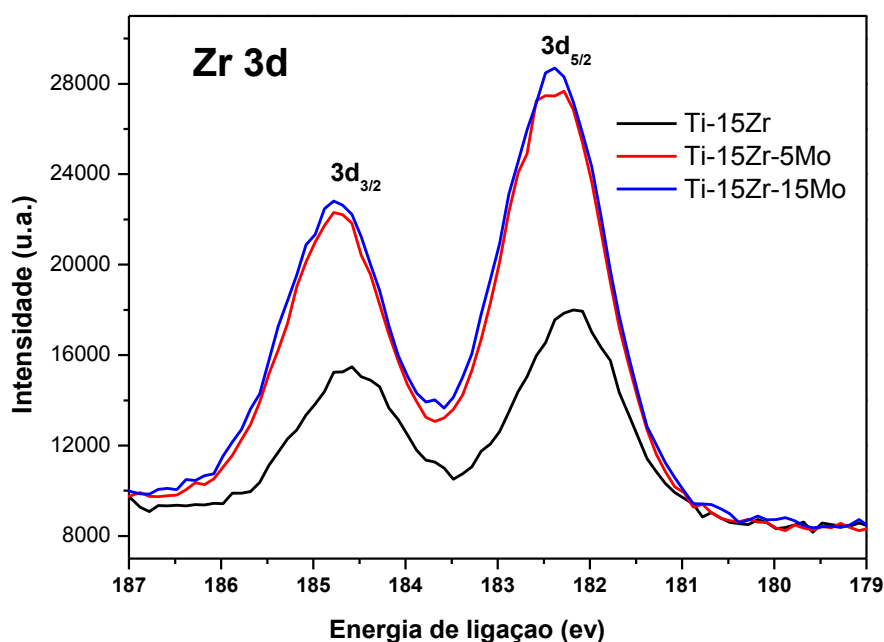


Figura 16: Espectros de alta resolução do Zr 3d.

Os espectros de alta resolução do zircônio figura 16, mostram dubletos compostos por duas componentes a $3d_{5/2}$ e a $3d_{3/2}$. A análise dos espectros indicam que para todas as ligas, o pico de Zr $3d_{5/2}$ teve valor mínimo de 182,12 eV e máximo de 182,39 eV, valores estes que correspondem a ligação de Zr-O, formando o ZrO_2 (CHOI et al., 2017; CUETO et al., 2005; TSAI et al., 2016).

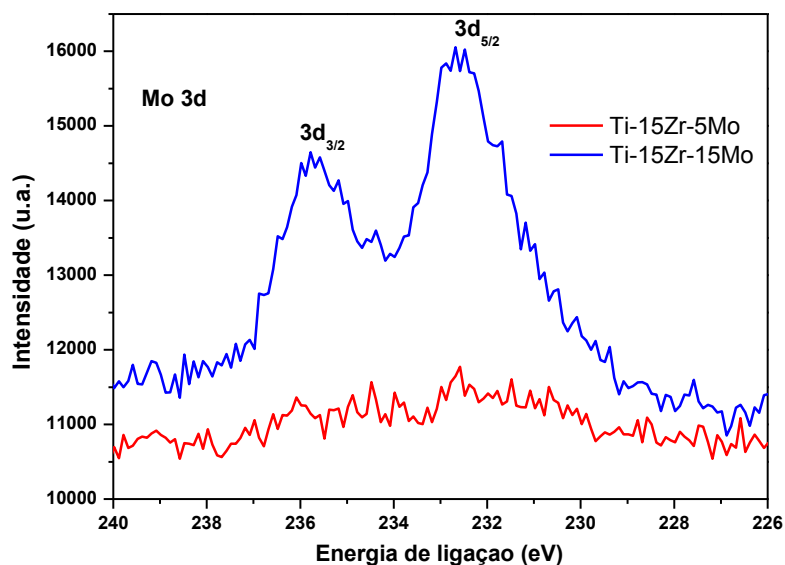


Figura 17: Espectros de alta resolução do Mo 3d.

A deconvolução dos espectros de XPS de alta resolução do Mo 3d, são apresentadas na figura 17, nota-se que a quantidade de Mo no filme da liga Ti-15Zr-5Mo é comprovadamente baixo como mostrado na tabela 2. Desta maneira, temos uma deconvolução não tão precisa do espectro. A análises indicam que os picos $3d_{5/2}$ do Mo, estão em 231,06 eV para Ti-15Zr-5Mo e 232,40 para Ti-15Zr-15Mo, estes valores estão próximos a indicar para uma ligação entre Mo e O, resultando MoO_3 (BALTRUSAITIS et al., 2015).

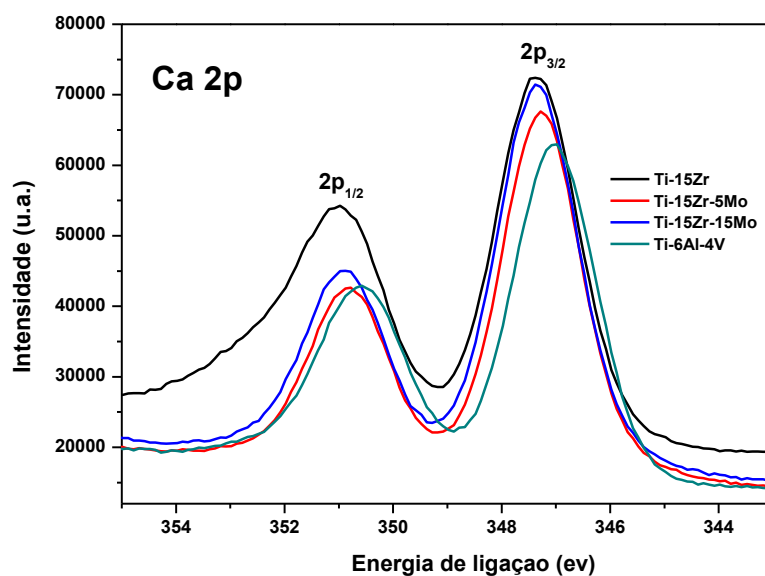


Figura 18: Espectros de alta resolução do Ca 2p.

Os espectros de Ca de alta resolução, figura 18 não apresentam variações significativas nas intensidades dos picos. Os espectros são apresentados em doubletos, compostos por $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$. Os valores dos picos de $2p_{3/2}$ ficaram entre 346,9 e 347,3 eV, a partir destes valores é possível identificar que a presença de cálcio no óxido dá-se por meio do composto CaCO_3 (HANAWA; OTA, 1992). Também é possível verificar que o cálcio foi incorporado no óxido, alcançando um dos objetivos do trabalho.

Assim como o cálcio, temos nos espectros de alta resolução do fósforo, a comprovação da presença deste elemento no óxido. A intensidade dos picos aumenta com o incremento de Mo na liga. Os valores dos picos $2p_{3/2}$ ficaram entre 132,99 e 133,5 eV. A energia de ligação do pico $2p_{3/2}$ foi em média menor em 325,3 eV que a do pico Ti $2p_{3/2}$. Esta diferença está de acordo com a previamente determinada para os fosfatos de cálcio em TiO_2 , que varia entre 325,2-325,4 eV (HANAWA; OTA, 1991; SASAHARA; MURAKAMI; TOMITORI, 2018)

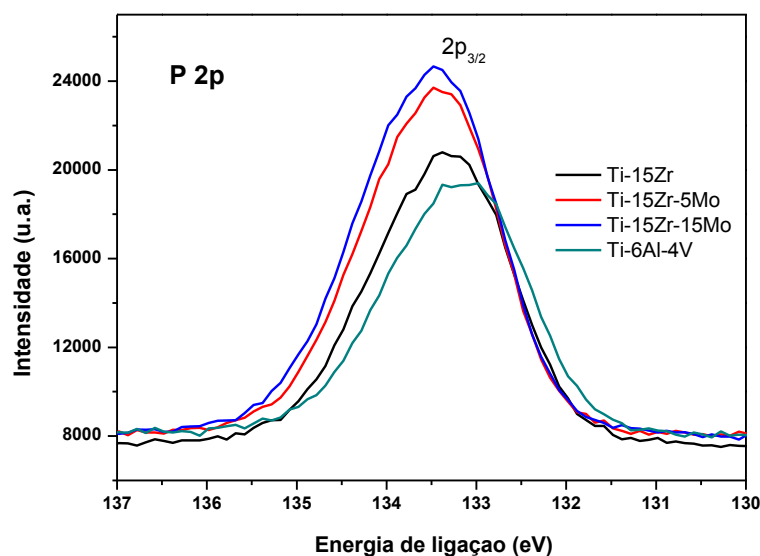


Figura 19: Espectros de alta resolução do P 2p.

Nota-se que a intensidade dos picos de fósforo variou nas ligas, principalmente na Ti-15Zr o valor foi bem acima dos demais, podendo estabelecer que a incorporação do fósforo é mais efetiva em ligas do tipo α .

Os valores dos picos de Mg, para todas as ligas foi de aproximadamente 1304,5 eV, indicando a para a ligação de um óxido de Mg nativo.

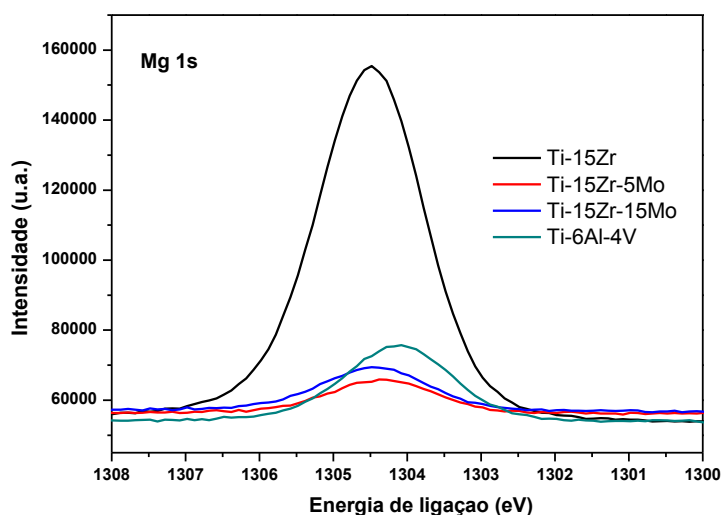


Figura 20: Espectros de alta resolução para o Mg 1s.

5. Conclusões

A partir das análises e resultados é possível concluir que:

O molibdênio teve influência na microestrutura das ligas, revelando sua ação beta estabilizadora, com seu acréscimo as ligas passaram da fase α , para $\alpha + \beta$ e inteiramente β . O zircônio mostrou-se um elemento β estabilizador na presença de Mo.

Os filmes óxidos apresentaram estrutura porosa com diferentes tamanhos de poro, sendo que o acréscimo de Mo na liga não acarretou em uma mudança significativa nos tamanhos de poros. Os tratamentos térmicos nas ligas levaram a uma diminuição dos tamanhos de poro, mais notável na liga Ti-15Zr-15Mo. A porosidade dos implantes podem favorecer a uma maior fixação e proliferação celular, levando há uma maior fixação do implante, assim como biocompatibilidade.

Em geral os filme óxidos foram compostos pela fase cristalina anatase e rutilo, com alguns pontos de formação de zircônia. A liga Ti-15Zr-15Mo as cast anodizada apresentou picos de fase α , apesar do bulk ser inteiramente β , além de que a mesma liga tratada termicamente e anodizada apresentou picos da fase α , pertencentes ao bulk.

Os elementos bioativos cálcio, fósforo e magnésio foram incorporados no filme óxido, a concentração de Mo nas ligas não alterou significativamente a quantidade de cada elemento no filme.

Os filmes óxidos foram predominantemente formados por TiO_2 , mas também foi constatado a presença de ZrO_2 , mas não é possível correlacionar o aumento na concentração de Mo da liga com o aumento da formação de algum óxido e na liga também foi verificado a presença em menor quantidade de MoO_3 que aumentou com o aumento de Mo na liga.

Este trabalho mostrou que é possível produzir filmes porosos em superfícies de ligas de Ti-15Zr-xMo, com incorporação de elementos bioativos que facilitam a osseointegração e amenizam os problemas de *stress shielding*. Além disso, foi possível verificar que a microestrutura das ligas podem afetar na morfologia dos filmes e isto pode ser bem relevante em estudos futuros para que seja possível estimar qual a morfologia do filme com base na microestrutura do substrato.

6. Referências

- ALVES, A. C. et al. Tribocorrosion behaviour of anodic treated titanium surfaces intended for dental implants. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 46, n. 40, p. 404001, 2013.
- ALVES, A. C. et al. Corrosion mechanisms in titanium oxide-based films produced by anodic treatment. **Electrochimica Acta**, v. 234, p. 16–27, 2017a.
- ALVES, S. A. et al. Tribocorrosion Behavior of Calcium- and Phosphorous-Enriched Titanium Oxide Films and Study of Osteoblast Interactions for Dental Implants. **Journal of Bio- and Tribo-Corrosion**, v. 1, n. 3, 2015.
- ANTÔNIO, M. et al. Applied Surface Science Calcium carbonate hybrid coating promotes the formation of biomimetic hydroxyapatite on titanium surfaces. **Applied Surface Science**, v. 370, p. 459–468, 2016.
- ASM INTERNATIONAL. **ASM Handbook Volume 9: Metallography and Microstructures**. [s.l: s.n.]. v. 9
- BABILAS, D. et al. Plasma electrolytic oxidation of a Ti-15Mo alloy in silicate solutions. **Materials Letters**, v. 100, p. 252–256, 2013.
- BALTRUSAITIS, J. et al. Generalized molybdenum oxide surface chemical state XPS determination via informed amorphous sample model. **Applied Surface Science**, v. 326, p. 151–161, 2015.
- BANERJEE, D.; WILLIAMS, J. C. Perspectives on titanium science and technology. **Acta Materialia**, v. 61, n. 3, p. 844–879, 2013.
- BINYAMIN, G.; SHAFI, B. M.; MERY, C. M. Biomaterials: A primer for surgeons. **Seminars in Pediatric Surgery**, v. 15, n. 4, p. 276–283, 2006.

CALLISTER, WILLIAM D., RETHWISCH, D. G. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais**. [s.l.: s.n.].

CASTANHO, C. et al. Low temperature heat treatments on Ti-15Zr-xMo alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 727, p. 246–253, 2017.

CHEN, Q.; THOUAS, G. A. **Metallic implant biomaterials** **Materials Science and Engineering R: Reports**, 2015.

CHOI, J. W. et al. Synthesis of Zirconium–Titanium oxide mixed layers on Ti substrates by plasma electrolytic oxidation and plasma-enhanced electrophoresis. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 726, p. 930–938, 2017.

CORREA, D. R. N. et al. Effect of the substitutional elements on the microstructure of the Ti-15Mo-Zr and Ti-15Zr-Mo systems alloys. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 4, n. 2, p. 180–185, 2015a.

CORREA, D. R. N. et al. Effect of Heat Treatment in the Structure and Microstructure of Ti-15Zr-XMo Alloys. **Defect and Diffusion Forum**, v. 365, p. 305–310, 2015b.

CORREA, D. R. N. et al. Effect of the substitutional elements on the microstructure of the Ti-15Mo-Zr and Ti-15Zr-Mo systems alloys. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 4, n. 2, p. 180–185, 2015c.

CORREA, D. R. N. et al. **Tribocorrosion behavior of β -type Ti-15Zr-based alloys** **Materials Letters**, 2016.

CORREA, D. R. N. et al. Surface & Coatings Technology Growth mechanisms of Ca- and P-rich MAO films in Ti-15Zr-xMo alloys for osseointegrative implants. **Surface & Coatings Technology**, v. 344, n. September 2017, p. 373–382, 2018.

CORREA, D. R. N.; KURODA, P. A. B.; GRANDINI, C. R. Structure, Microstructure, and Selected Mechanical Properties of CORREA, D. R. N.; KURODA, P. A. B.; GRANDINI, C. R. Structure, Microstructure, and Selected Mechanical Properties of Ti-Zr-Mo Alloys for Biomedical Applications. **Advanced Materials Research**, v. 922, p. 75–80, 2014.

CUETO, L. F. et al. On the optical, structural, and morphological properties of ZrO₂ and TiO₂ dip-coated thin films supported on glass substrates. **Materials Characterization**, v. 55, n. 4–5, p. 263–271, 2005.

DE SOUZA, G. B. Caracterizações físicas, químicas e de bioatividade de superfícies de titânio modificadas para aplicação biomédica. **Dados**, p. 1–9, 2010.

DIOMIDIS, N. et al. A methodology for the assessment of the tribocorrosion of passivating metallic materials. **Lubrication Science**, v. 21, n. 2, p. 53–67, 2009.

GEETHA, M. et al. Effect of thermomechanical processing on evolution of various phases in Ti-Nb-Zr alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 384, n. 1–2, p. 131–144, 2004.

GEETHA, M. et al. **Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review** **Progress in Materials Science**, 2009.

GIORDANO, C. et al. Electrochemically induced anatase inhibits bacterial colonization on Titanium Grade 2 and Ti6Al4V alloy for dental and orthopedic devices. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 88, n. 2, p. 648–655, 2011.

HANAWA, T.; OTA, M. Calcium phosphate naturally formed on titanium in electrolyte solution. **Biomaterials**, v. 12, n. 8, p. 767–774, 1991.

HANAWA, T.; OTA, M. Characterization of surface film formed on titanium in electrolyte using XPS. **Applied Surface Science**, v. 55, n. 4, p. 269–276, 1992.

HO, W. F. et al. Structure, mechanical properties, and grindability of dental Ti-Zr alloys. **Journal of**

Materials Science: Materials in Medicine, v. 19, n. 10, p. 3179–3186, 2008.

HO, W. F. et al. Effects of molybdenum content on the structure and mechanical properties of as-cast Ti-10Zr-based alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 32, n. 3, p. 517–522, 2012.

HO, W. F.; JU, C. P.; CHERN LIN, J. H. Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys. **Biomaterials**, v. 20, n. 22, p. 2115–2122, 1999.

KASEMO, B.; LAUSMAA, J. Biomaterial and Implant Surfaces: A Surface Science Approach. **International Journal of Oral Maxillofacial Implants**, v. 3, n. 4, p. 247–259, 1988.

KIM, K. et al. PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ANODIZED TITANIUM SURFACES AND THEIR EFFECT ON OSTEOBLAST RESPONSES. v. XXXII, 2006.

KLAPKIV, M. D.; POVSTYANA, N. Y.; NYKYFORCHYN, H. M. Production of conversion oxide-ceramic coatings on zirconium and titanium alloys. **Materials Science**, v. 42, n. 2, p. 277–286, 2006.

KURODA, P. A. B.; BUZALAF, M. A. R.; GRANDINI, C. R. Effect of molybdenum on structure, microstructure and mechanical properties of biomedical Ti-20Zr-Mo alloys. **Materials Science and Engineering C**, v. 67, p. 511–515, 2016a.

KURODA, P. A. B.; BUZALAF, M. A. R.; GRANDINI, C. R. Preparation, microstructural characterization, and selected mechanical properties of Ti-20Zr-2.5Mo and Ti-20Zr-7.5Mo used as biomaterial. **Materials Science Forum**, v. 869, p. 946–951, 2016b.

KUROMOTO, N. K.; SIMÃO, R. A.; SOARES, G. A. Titanium oxide films produced on commercially pure titanium by anodic oxidation with different voltages. **Materials Characterization**, v. 58, n. 2, p. 114–121, 2007.

LEE, K. et al. **Surface characteristics of hydroxyapatite films deposited on anodized titanium by an electrochemical method**. Thin Solid Films. **Anais...2013**

LETIC-GAVRILOVIC, A.; SCANDURRA, R.; KIMIO, A. Genetic Potential of Interfacial Guided Osteogenesis in Implant Devices. **Dental Materials Journal**, v. 19, n. 2, p. 99–132, 2000.

LI, C. et al. Study on the relationship between microstructure and mechanical property in a metastable β titanium alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 627, p. 222–230, 2015.

LI, Y. et al. **New developments of ti-based alloys for biomedical applications** **Materials**, 2014.

LUZ, A. R. et al. Applied Surface Science Characterization of the morphology, structure and wettability of phase dependent lamellar and nanotube oxides on anodized Ti-10Nb alloy. **Applied Surface Science**, v. 448, p. 30–40, 2018.

MAHAPATRO, A. Bio-functional nano-coatings on metallic biomaterials. **Materials Science and Engineering C**, v. 55, p. 227–251, 2015.

Moreira, Anderson Camargo. "Análise da influência da morfologia porosa de implantes de titânio no processo de crescimento ósseo." (2013).

NASAB, M. B.; HASSAN, M. R.; SAHARI, B. BIN. **Metallic biomaterials of knee and hip - A review** **Trends in Biomaterials and Artificial Organs**, 2010.

OLIVEIRA, F. G. et al. Applied Surface Science Understanding growth mechanisms and tribocorrosion behaviour of porous TiO₂ anodic films containing calcium, phosphorous and magnesium. **Applied Surface Science**, v. 341, n. 2015, p. 1–12, 2015.

OLIVEIRA, N. T. C. et al. Development of Ti-Mo alloys for biomedical applications: Microstructure and electrochemical characterization. **Materials Science and Engineering A**, v. 452–453, p. 727–731, 2007.

PIRES, A. L. R.; BIERHALZ, A. C. K.; MORAES, Â. M. **BIOMATERIALS: TYPES, APPLICATIONS,**

AND MARKET. **Química Nova**, v. 38, n. 7, p. 957–971, 2015.

SASAHARA, A.; MURAKAMI, T.; TOMITORI, M. XPS and STM study of TiO₂ (110)-(1 × 1) surfaces immersed in simulated body fluid. **Surface Science**, v. 668, n. 110, p. 61–67, 2018.

SILVA, M. P. et al. Biomateriais e suas atividades sobre proteínas quinases : características químicas e funcionais Biomaterials and their activities on protein kinases: chemical and functional characteristics. p. 16–23, 2016.

SILVA, T. S. et al. Effect of titanium surface roughness on human bone marrow cell proliferation and differentiation: an experimental study. **Acta Cir Bras**, v. 24, n. 3, p. 200–205, 2009.

SOLLAZZO, V. et al. Genetic effect of anatase on osteoblast-like cells. **Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials**, v. 85, n. 1, p. 29–36, 2008.

TOPTAN, F.; ROCHA, L. A. Tribocorrosion in metal matrix composites. **Processing Techniques and Tribological Behavior of Composite Materials**, p. 149–167, 2015.

TSAI, M. T. et al. Micro-arc oxidation treatment enhanced the biological performance of human osteosarcoma cell line and human skin fibroblasts cultured on titanium–zirconium films. **Surface and Coatings Technology**, v. 303, p. 268–276, 2016.

UCIA, A. et al. Are new TiNbZr alloys potential substitutes of the Ti6Al4V alloy for dental applications? An electrochemical corrosion study. **Biomed. Mater**, v. 8, p. 65005–11, 2013.

XAVIER, C. C. **ESTUDO DE TRATAMENTOS TÉRMICOS DA LIGA Ti-15Zr-xMo**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - UNESP/Bauru, 2016.

ZHAO, X. et al. Development of high Zr-containing Ti-based alloys with low Young's modulus for use in removable implants. **Materials Science and Engineering C**, v. 31, n. 7, p. 1436–1444, 2011.