



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102014004074-9 A2

(22) Data do Depósito: 21/02/2014

(43) Data da Publicação: 08/12/2015

(RPI 2344)



(54) Título: MÉTODO DE MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE LIGAS DE TITÂNIO E PRODUTO OBTIDO

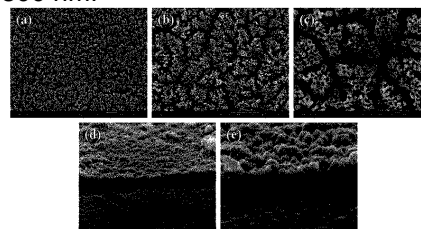
(51) Int. Cl.: C23C 22/48; A61L 27/06

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JULIO DE MESQUITA FILHO

(72) Inventor(es): ANA PAULA ROSIFINI ALVES CLARO, ANA LÚCIA DO AMARAL ESCADA, PATRÍCIA CAPELLATO, KETUL CHANDRAKANT POPAT

(74) Procurador(es): FABÍOLA DE MORAES SPIANDORELLO

(57) Resumo: RESUMO MÃTODODO DE MODIFICAÃÃO DA SUPERFÃCIE DE LIGAS DE TITÃNIO E PRODUTO OBTIDO Ã descrita a invenÃ§ÃÃŁo de um mÃŁtodo de modificaÃ§ÃÃŁo da superfÃ-cie de ligas de titÃŁcio empregando a oxidaÃ§ÃÃŁo anÃŁdica em ligas de Ti-30Ta e Ti-7,5Mo para a obtenÃ§ÃÃŁo de nanotubos perpendiculares ao substrato com diÃŁmetro de 80-120 nm e comprimento de 100 nm-500 nm.



MÉTODO DE MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE LIGAS DE TITÂNIO E PRODUTO OBTIDO

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção descreve um método de modificação da
5 superfície de ligas de titânio e produto obtido. Mais especificamente
compreende um método de modificação de superfície empregando a
oxidação anódica em ligas de Ti-30Ta e Ti-7,5Mo.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Ligas metálicas destinadas a implantes têm sido cada vez mais
10 pesquisadas quanto às suas propriedades microestruturais,
mecânicas e de biocompatibilidade.

Apesar do surgimento de inúmeros materiais poliméricos que
poderiam realizar essas funções, o titânio e suas ligas representam
ainda a grande gama de aplicações na fabricação de implantes, dental
15 e ortopédicos, em função da excelente biocompatibilidade, resistência
mecânica e à corrosão, e relativa baixa densidade desses materiais.

O biomaterial para uso intra-ósseo deve apresentar
biocompatibilidade e propriedades mecânicas similares ao osso
humano (ZHOU, Y.-L.; NIINOMI, M. Microstructures and mechanical
20 properties of Ti-50 mass% Ta alloy for biomedical applications. *Journal
of Alloys and Compounds*, v. 466, n. 1-2, p. 535-542, 2008), devendo
apresentar propriedades mecânicas comparáveis ao do tecido natural
onde ele é inserido para que não ocorra tensão adicional ao tecido
circundante (KURELLA, A.; DAHOTRE, N. B. Review paper: Surface
25 Modification for Bioimplants: The Role of Laser Surface Engineering.
Journal of Biomaterials Applications, v. 20, n. 1, p. 5-50, July 1, 2005).
O tecido ósseo humano apresenta propriedades mecânicas como alta
resistência à fadiga, ductilidade, baixo módulo de elasticidade,

- resistência ao desgaste e à corrosão [(BANNON, B. P. M., E E Ed. Titanium Alloys in Surgical Implants. Titanium Alloys for Biomaterial Application: an Overview. Phoenix, Ariz; U.S.A, p.pp. 7-15, *Titanium Alloys for Biomaterial Application: an Overviewed*. 1983); (GALANTE, J. O. *et al.* The biologic effects of implant materials. *Journal of Orthopaedic Research*, v. 9, n. 5, p. 760-775, 1991. ISSN 1554-527X); (KOKUBO, T.; KIM, H.-M.; KAWASHITA, M. Novel bioactive materials with different mechanical properties. *Biomaterials*, v. 24, n. 13, p. 2161-2175, 2003. ISSN 0142-9612); (OH, K.-T.; SHIM, H.-M.; KIM, K.-N. Properties of titanium–silver alloys for dental application. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, v. 74B, n. 1, p. 649-658, 2005); (RUCKH, T. *et al.* Nanostructured tantalum as a template for enhanced osseointegration. *Nanotechnology*, v. 20, n. 4, p. 045102, 2009); (HABIBOVIC, P. *et al.* Osteoinduction by biomaterials - Physicochemical and structural influences. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, v. 77A, n. 4, p. 747-762, 2006) e (NIINOMI, M. Recent metallic materials for biomedical applications. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 33, n. 3, p. 477-486, 2002)].
- 20 Pesquisas com o Ti CP (titânio comercialmente puro) e titânio e suas ligas vêm sendo realizadas com o objetivo de ser alcançado o biomaterial ideal para uso em implante dentário, sendo a liga Ti6Al4V a mais empregada. No entanto, a baixa resistência mecânica do titânio CP e os efeitos citotóxicos atribuídos à utilização da liga
- 25 Ti6Al4V como, por exemplo, doença de Alzheimer [(BALAZIC, M.*et al.* Review: titanium and titanium alloy applications in medicine. *International Journal of Nano and Biomaterials*, v. 1, n. 1, p. 3-34, 2007); (BOZIC, K. *et al.* The Epidemiology of Revision Total Knee

Arthroplasty in the United States. *Clinical Orthopaedics and Related Research*®, v. 468, n. 1, p. 45-51, 2010);(BOZKUS, I.; GERMECCAKAN, D.; ARUN, T. Evaluation of Metal Concentrations in Hair and Nail After Orthognathic Surgery. *Journal of Craniofacial Surgery*, v. 22, n. 1, p. 68-72 10.1097/SCS.0b013e3181f6c456, 2011);(ELLINGSEN, J. E.; THOMSEN, P.; LYGSTADAAS, S. P. Advances in dental implant materials and tissue regeneration. *Periodontology 2000*, v. 41, n. 1, p. 136-156, 2006); (LIU, X.; CHU, P. K.; DING, C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, v. 47, n. 3-4, p. 49-121, 2004); (MJÖBERG, B.*et al.*Aluminum, Alzheimer's disease and bone fragility. *Acta Orthopaedica*, v. 68, n. 6, p. 511-514, 1997); (WANG, K. The use of titanium for medical applications in the USA. *Materials Science and Engineering: A*, v. 213, n. 1-2, p. 134-137, 1996);(ZAFFE, D.; BERTOLDI, C.; CONSOLO, U. Accumulation of aluminium in lamellar bone after implantation of titanium plates, Ti-6Al-4V screws, hydroxyapatite granules. *Biomaterials*, v. 25, n. 17, p. 3837-3844, 2004)] têm levado ao desenvolvimento de metais com a adição de elementos de ligas não-tóxicos como, por exemplo, tântalo (Ta), zircônio (Zr), nióbio (Nb), háfnio (Hf), molibdênio (Mo) e estanho (Sn) [(EISENBARTH, E. *et al.*Biocompatibility of [beta]-stabilizing elements of titanium alloys. *Biomaterials*, v. 25, n. 26, p. 5705-5713, 2004); (JIANTING, G.; RANUCCI, D.; GHERARDI, F. Precipitation of β phase in the γ' particles of nickel-base superalloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 15, n. 7, p. 1331-1334, 1984); (MARECI, D. *et al.*Comparative corrosion study of Ti-Ta alloys for dental applications. *Acta Biomaterialia*, v. 5, n. 9, p. 3625-3639, 2009); (MIYAZAKI, T. *et*

al. Bioactive tantalum metal prepared by NaOH treatment. *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 50, n. 1, p. 35-42, 2000); (MIYAZAKI, T. *et al.* Effect of thermal treatment on apatite-forming ability of NaOH-treated tantalum metal. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 12, n. 8, p. 683-687, 2001); (MIYAZAKI, T. *et al.* Enhancement of bonding strength by graded structure at interface between apatite layer and bioactive tantalum metal. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 13, n. 7, p. 651-655, 2002);(NIINOMI, M. Recent metallic materials for biomedical applications. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 33, n. 3, p. 477-486, 2002); (TAKAO, H. Recent development of new alloys for biomedical use. *Trans Tech,Stafa-Zurich, SUISSE Materials science forum*. 512, p. 243-248, 2006); (VARIOLA, F. *et al.* Improving Biocompatibility of Implantable Metals by Nanoscale Modification of Surfaces: An Overview of Strategies, Fabrication Methods, and Challenges. *Small*, v. 5, n. 9, p. 996-1006, 2009); (ZHOU, Y.-L.; NIINOMI, M. Microstructures and mechanical properties of Ti-50 mass% Ta alloy for biomedical applications. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 466, n. 1-2, p. 535-542, 2008);(ZHOU, Y.-L.; NIINOMI, M. Ti-25Ta alloy with the best mechanical compatibility in Ti-Ta alloys for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: C*, v. 29, n. 3, p. 1061-1065, 2009);(ZHOU, Y. L.; NIINOMI, M.; AKAHORI, T. Effects of Ta content on Young's modulus and tensile properties of binary Ti-Ta alloys for biomedical applications. *Materials Science and Engineering A*, v. 371, n. 1-2, p. 283-290, 2004b);(YAO, Q.*et al.* Influence of Nb and Mo contents on phase stability and elastic property of [beta]-type Ti-X alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 17, n. 6, p. 1417-1421, 2007) e (WEI, D. *et al.*

Structure of calcium titanate/titania bioceramic composite coatings on titanium alloy and apatite deposition on their surfaces in a simulated body fluid. *Surface and Coatings Technology*, v. 201, n. 21, p. 8715-8722, 2007)].

- 5 Pesquisas recentes têm investigado o sistema binário Ti-Ta e Ti-Mo para descobrir a proporção ideal de acréscimo de tântalo e molibdênio para obter melhor propriedades mecânicas e de biocompatibilidade.

Além de estabelecer propriedades físicas compatíveis, a interface
 10 favorável implante/tecido é também determinante para o sucesso em longo prazo de dispositivos ósseos implantáveis. Modificação na morfologia da superfície de um biomaterial tem demonstrado melhorar as interações celulares e estimular a formação de tecido saudável (SHIMOJO, N. *et al.* Cytotoxicity analysis of a novel titanium alloy in
 15 vitro: Adhesion, spreading, and proliferation of human gingival fibroblasts. *Bio-Medical Materials and Engineering*, v. 17, n. 2, p. 127-135, 2007) e (ALLAM, N. K.; FENG, X. J.; GRIMES, C. A. Self-Assembled Fabrication of Vertically Oriented Ta₂O₅ Nanotube Arrays, and Membranes Thereof, by One-Step Tantalum Anodization.
 20 *Chemistry of Materials*, v. 20, n. 20, p. 6477-6481, 2008).

Diferentes técnicas de modificação de superfície para biomateriais metálicos foram propostas nos últimos anos buscando uma melhor resposta biológica após a sua implantação. Abordagens de modificação de superfície incluem técnicas como anodização
 25 [LLAM, N. K.; FENG, X. J.; GRIMES, C. A. Self-Assembled Fabrication of Vertically Oriented Ta₂O₅ Nanotube Arrays, and Membranes Thereof, by One-Step Tantalum Anodization. *Chemistry of Materials*, v. 20, n. 20, p. 6477-6481, 2008) e (WANG, K. The use of titanium for

medical applications in the USA. *Materials Science and Engineering: A*, v. 213, n. 1-2, p. 134-137, 1996).

As técnicas empregadas para modificação de superfície podem ser classificadas em mecânicas, físicas e químicas, de acordo com o mecanismo de formação da camada modificada na superfície do material (BURAKOWSKI, T., WIERZCHON, T. *Surface Engineering of Metals, Principles, Equipment, Technology*. CRC Series in Materials Science and Technology, 1999). Os diversos tratamentos superficiais em implantes de titânio e suas ligas são mostrados na Tabela 1.

TABELA1: Métodos de tratamentos superficiais em implantes de titânio e suas ligas (Adaptado de LIU, X.; CHU, P. K.; DING, C. *Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. Materials Science and Engineering: R: Reports*, v. 47, n. 3-4, p. 49-121, 2004).

Tratamentos superficiais	Camadas modificadas	Objetivo
Métodos Mecânicos Usinagem Moagem Polimento Moldagem	Superfícies ásperas ou lisas formadas por processos de subtração	Obter topografias / rugosidade superficial específicas; remover contaminação da superfície; melhorar a aderência
Métodos Físicos Aspersão térmica Spray de chama Plasma Spray HVOF Deposição física a vapor (PVD) Evaporação Revestimento iônico Sputtering Beam-line ionImplantação Tratamento por descarga de plasma	Recobrimentos com filmes de HA, Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ e TiO ₂ como feitos em titânio (≈ 30 µm a 200 µm). Filmes finos (≈ 1 µm). TiN, TiC e TiCN, diamante e carbono diamante ≈ 10 µm de camada superficial modificada ou ≈ 1 µm de filme fino ≈ 1 nm a 100 nm de camada superficial modificada	Melhora resistência à corrosão, ao desgaste e propriedades biológicas. Resistência a corrosão, ao desgaste e biocompatibilidade sanguínea. Modificação da composição superficial, melhora resistência à corrosão e ao desgaste. Limpa e esteriliza superfícies. Remove camada de óxido

5	Métodos Químicos Tratamento químico Tratamento ácido Tratamento alcalino Tratamento com peróxido de hidrogênio <i>Sol-gel</i> Oxidação anódica Deposição química a vapor (CVD) Modificações bioquímicas	Camada superficial de óxido (<10 nm) Gel de titanato de sódio (≈ 5 μm) Camada de óxido (≈ 5 nm) Internamente densa Externamente porosa Filmes fino (≈ 10 μm). Fosfato de cálcio, sílica ou TiO ₂ Camada de 10 μm a 40 nm. Incorporação e deposição de íons elétricos Filmes finos (≈ 1 μm). TiN, TiC e TiCN, diamante e carbono diamante Modificação fotoquímica, resistência a proteínas e auto- montagem de monocamadas	Remoção de camadas óxidas Melhora da biocompatibilidade, bioatividade e condutividade óssea. Melhora da biocompatibilidade, bioatividade e condutividade óssea. Melhora da biocompatibilidade, bioatividade e condutividade óssea. Produz topografias específicas; melhora a resistência a corrosão. Resistência a corrosão, ao desgaste e biocompatibilidade sanguínea. Indução de resposta celular específica imobilizando peptídeos, proteínas e fatores de crescimento.
10			

No mercado estão disponíveis implantes dentários confeccionados a partir de titânio comercialmente puro e Ti6Al4V com tratamentos superficiais em micro-escala. No entanto, em longo prazo, esses revestimentos apresentam alguns inconvenientes que podem levar a perda do implante.

A topografia da superfície do implante influencia efetivamente a resposta celular do tecido ao redor do implante. Dessa forma, novas tecnologias que proporcionem a partir da modificação da superfície uma melhor interação na interface metal/osso são alvo de diversas pesquisas.

BARTON (BARTON, J. E. *et al.* Structural control of anodized tantalum oxide nanotubes. *Journal of Materials Chemistry*, v. 19, n. 28, p. 4896-4898, 2009) investigou o processo de anodização do tântalo CP com eletrólitos H₂SO₄+HF 3% (30V, 20min), H₂SO₄+HF 1% (55V, 20min) e H₂SO₄+HF 2% (25V, 20 min), com calcinação de 750°C por 12 horas.

EL-SAYED (EL-SAYED, H. A.; BIRSS, V. I. Controlled growth and monitoring of tantalum oxide nanostructures. *Nanoscale*, v. 2, n. 5, p. 793-798, 2010) investigou o processo de anodização do tântalo CP com eletrólito $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$, 14,5V, entre 5s a 60min.

- 5 ALLAM *et al.* (ALLAM, N. K.; FENG, X. J.; GRIMES, C. A. Self-Assembled Fabrication of Vertically Oriented Ta_2O_5 Nanotube Arrays, and Membranes Thereof, by One-Step Tantalum Anodization. *Chemistry of Materials*, v. 20, n. 20, p. 6477-6481, 2008) investigou o processo de anodização do tântalo CP com
10 eletrólito $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$ + etilenoglicol, 15V, 20min, com calcinação de 300°C por 1 hora.

- SIEBER (SIEBER, I.; KANNAN, B.; SCHMUKI, P. Self-Assembled Porous Tantalum Oxide Prepared in $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HF}$ Electrolytes. *Electrochemical and Solid-State Letters*, v. 8, n. 3, p. J10-J12, 2005)
15 investigou o processo de anodização do tântalo CP com eletrólito $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$, 20 V por 1 a 4 horas.

- EL-SAYED (EL-SAYED, H. A.; BIRSS, V. I. Controlled Interconversion of Nanoarray of Ta Dimples and High Aspect Ratio Ta Oxide Nanotubes. *Nano Letters*, v. 9, n. 4, p. 1350-1355, 2009)
20 investigou o processo de anodização do tântalo CP com eletrólito $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$, 15V, entre 5, 10, 20, 60, 90 e 120 s.

- TSUCHIYA (TSUCHIYA, H. *et al.* Anodic oxide nanotube layers on Ti-Ta alloys: Substrate composition, microstructure and self-organization on two-size scales. *Corrosion Science*, v. 51, n. 7, p. 1528-1533, 2009) investigou o processo de anodização do sistema
25 binário Titânio-Tântalo, sendo o binário Ti-xTa , onde $X=13,25, 50$ e 80%, utilizando como eletrólito $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}$, a uma tensão de 20V entre 12000 segundos a 200 minutos.

JHA *et al.* (JHA, H.; HAHN, R.; SCHMUKI, P. Ultrafast oxide nanotube formation on TiNb, TiZr and TiTa alloys by rapid breakdown anodization. *Electrochimica Acta*, v. 55, n. 28, p. 8883-8887, 2010) investigou o processo de anodização do sistema binário Titânio-
5 Tântalo, sendo o binário Ti-35Ta, utilizando como eletrólito $\text{NaClO}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ uma tensão de 40V, por 2 minutos, com calcinação de 700°C por 3 horas.

O documento CN101773413 descreve um método de preparação de implante dentário de titânio que envolve o processo de oxidação
10 anódica, sem citar a utilização da liga de Ti-30Ta.

Dessa forma, é objeto da presente invenção um método de modificação da superfície de ligas de titânio Ti-30Ta e Ti-7,5Mo que emprega a oxidação anódica, substituindo o titânio comercialmente puro (TI CP) por uma liga com propriedades superiores em volume e
15 com superfície que proporcione melhor interação com as células ósseas.

SUMÁRIO

A invenção provê um método de modificação de superfície de ligas de titânio que associa o emprego da oxidação anódica a liga de
20 titânio, ainda não empregada comercialmente na área odontológica.

A invenção provê um método de modificação de superfície de ligas de titânio que reduz os riscos de falha na ósseo-integração osso/metal.

A invenção provê um método de modificação de superfície de
25 ligas de titânio com potencial aplicação em revestimentos para implantes dentários, próteses ortopédicas e cardíacas.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

A figura 1 apresenta imagens de micrografia obtida em MEV-FEG

para a liga Ti-30Ta após anodização em eletrólito $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (1:9) + 5%DMSO-35V-40 min e calcinação a 530 °C por 3 horas.

A figura 2 apresenta imagens de micrografia obtida em MEV-FEG para a liga Ti-30Ta após anodização em eletrólito Glicerol + NH_4F –
5 30V-4 horas e calcinação a 530 °C por 3 horas.

A figura 3 apresenta imagens de micrografia obtida em MEV-FEG para a liga Ti-30Ta após anodização em eletrólito Glicerol + NH_4F –
30V – 6 horas e calcinação a 530 °C por 3 horas.

A figura 4 apresenta imagens de micrografia obtida em MEV-FEG
10 para a liga Ti-75Mo após anodização em eletrólito glicerol+ NH_4F , sendo (a) 20V – 34 horas e (b) 20V, 48 horas e calcinação a 450 °C por 1 hora.

A figura 5 apresenta imagens de micrografia obtida em MEV-FEG para a liga Ti-75Mo após anodização em eletrólito glicerol + NH_4F ,
15 onde (a) 30 V, 24 horas e (b) 30 V, 48 horas e calcinação a 450 °C por 1 hora.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

O método de modificação da superfície de ligas de titânio Ti-30Ta e Ti-7,5Mo compreende em uma primeira etapa a oxidação anódica
20 da superfície da liga, com a criação de um filme óxido em um metal por meio de imersão em um meio eletrolítico.

A Tabela 2 apresenta as ligas, eletrólitos, tempo, voltagem e temperatura de calcinação empregadas no processo de anodização para obtenção do nanotubo.

25 TABELA 2: ligas, eletrólito, tempo, voltagem e temperatura de calcinação empregadas no processo de anodização para obtenção do nanotubo.

liga	eletrólito	voltagem	tempo	calcinação
Ti-30Ta	HF e H ₂ SO ₄	35 V	40 min	530 °C/3 h
Ti-30Ta	NH ₄ F	30 V	4 h	530 °C/3 h
Ti-30Ta	NH ₄ F	30 V	6 h	530 °C/3 h
Ti-7,5Mo	NH ₄ F	20 V	24 h	450 °C/1 h
Ti-7,5Mo	NH ₄ F	20 V	48 h	450 °C/1 h
Ti-7,5Mo	NH ₄ F	30 V	24 h	450 °C/1 h
Ti-7,5Mo	NH ₄ F	30 V	48 h	450 °C/1 h

No processo de anodização foram utilizados como amostras discos 3 mm x13 mm. Antes do início da oxidação anódica, os discos foram imersos em acetona por 3 minutos, lavadas três vezes em álcool isopropílico e água, esfregados manualmente em sabão e água corrente, lavadas 3 vezes em água destilada e álcool isopropílico, submetidas a ultrassom por 7 minutos imersas em álcool isopropílico, lavadas 3 vezes em álcool isopropílico e secas com gás nitrogênio. Foi utilizado como contra-eletrodo platina e como eletrodo de trabalho a liga Ti-30Ta e a liga Ti-7,5Mo, mantendo-se uma distância constante entre os dois de 15 mm. Os eletrodos foram conectados a uma fonte de energia com limite máximo de 400 ma. O processo de anodização foi realizado dentro de uma capela de exaustão de gases devido à toxicidade do experimento. Na Figura 1 pode ser observado um modelo de célula eletroquímica utilizada no processo de anodização.

Liga Ti-30Ta

-Eletrólito HF e H₂SO₄

Foi utilizado o eletrólito HF concentrado (48%) e H₂SO₄ (98%), na proporção volumétrica 1:9, com a adição de 5% de dimetilsulfóxido (DMSO). Submetido a uma tensão de 35 V durante 40 minutos. O

experimento foi realizado a temperatura ambiente e durante a sua realização foi mantida uma barra magnética imersa no eletrólito com agitação de 250 rpm. Ao término do processo as amostras foram lavadas três vezes em álcool isopropílico e secas com ar comprimido
5 livre de óleo. Após a oxidação anódica as amostras foram calcinadas em forno resistivo a 530 °C (1 °C/min) por um período de 3 horas.

Eletrólito NH₄F

Foi utilizado como eletrólito glicerol e NH₄F 0,25%, submetido a uma tensão de 30 V durante 4 e 6 horas. O experimento foi realizado
10 a temperatura ambiente. Ao término do processo as amostras foram lavadas três vezes em álcool isopropílico e secas com ar comprimido livre de óleo. Após a oxidação anódica, as amostras foram calcinadas em forno resistivo a 530 °C (1 °C/min) por um período de 3 horas.

Liga Ti-7.5 Mo

15 Foi utilizado como eletrólito glicerol e NH₄F 0,25%, submetido a uma tensão de 20 V e 30 V durante 24 e 48 horas. O experimento foi realizado a temperatura ambiente. Ao término do processo as amostras foram lavadas três vezes em álcool isopropílico e secas com ar comprimido livre de óleo. Após a oxidação anódica, as amostras
20 foram calcinadas em forno resistivo a 450 °C (1 °C/min) por um período de 1 hora.

Em ambas as ligas, o processo de anodização resultou em nanotubos perpendiculares ao substrato com diâmetro de 80-120 nm e comprimento de 100 nm-500 nm, conforme imagens obtidas em
25 microscópio eletrônico de varredura e apresentadas nas figuras de 1 a 5.

REIVINDICAÇÕES

1. MÉTODO DE MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE LIGAS DE TITÂNIO caracterizado por compreender a oxidação anódica da superfície de ligas de titânio Ti-30Ta e Ti-7,5Mo.
- 5 2. MÉTODO DE MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE LIGA DE TITÂNIO Ti-30Ta, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de utilizar-se platina como contra-eletródo e a liga Ti-10Ta como eletródo de trabalho.
3. MÉTODO DE MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE LIGA DE
10 TITÂNIO Ti-30Ta, de acordo com a reivindicação 1 e 2, caracterizado pelo fato do eletrólito poder ser uma mistura de HF (48%) e H₂SO₄ (98%) na proporção volumétrica de 1:9, podendo haver adição de até 5% de dimetilsulfóxido.
4. MÉTODO DE MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE LIGA DE
15 TITÂNIO Ti-30Ta, de acordo com a reivindicação 1 e 2, caracterizado pelo fato do eletrólito poder ser, alternativamente à reivindicação 3, uma mistura de glicerol e NH₄F 0,25%.
5. MÉTODO DE MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE LIGA DE
20 TITÂNIO Ti-30Ta, de acordo com as reivindicações 1, 2 e 3, caracterizado pelo fato do processo de anodização ser realizado com a aplicação de uma tensão de 35V durante 40 minutos.
6. MÉTODO DE MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE LIGA DE
25 TITÂNIO Ti-30Ta, de acordo com as reivindicações 1, 2 e 4, caracterizado pelo fato do processo de anodização ser realizado com a aplicação de uma tensão de 30V por um período de 4 a 6 horas.
7. MÉTODO DE MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE LIGA DE TITÂNIO Ti-30Ta, de acordo com as reivindicações 1 a 6,

caracterizado pelo fato da calcinação da liga ser realizada a 530 °C durante 3 h.

8. MÉTODO DE MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE LIGA DE TITÂNIO Ti-7,5Mo, de acordo com a reivindicação 1,
5 caracterizado pelo fato de utilizar-se platina como contra-eletrodo e a liga Ti-7,5Mo como eletrodo de trabalho.
9. MÉTODO DE MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE LIGA DE TITÂNIO Ti-7,5Mo, de acordo com as reivindicações 1 e 8,
10 caracterizado pelo fato do eletrólito ser uma mistura de glicerol e NH₄F 0,25%.
10. MÉTODO DE MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE LIGA DE TITÂNIO Ti-7,5Mo, de acordo com as reivindicações 1, 8 e 9,
15 caracterizado pelo fato do processo de anodização ser realizado com a aplicação de uma tensão entre 20 e 30V durante 24 a 48 horas.
11. MÉTODO DE MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE LIGA DE TITÂNIO Ti-7,5Mo, de acordo com as reivindicações 1, 8, 9 e 10,
20 caracterizado pelo fato da calcinação da liga ser realizada a 450 °C durante 1 h.
12. PRODUTOS OBTIDOS mediante o processo reivindicado em 1,
caracterizado pelo fato de compreender nanotubos perpendiculares ao substrato com diâmetro de 80-120 nm e comprimento de 100 nm-500 nm.

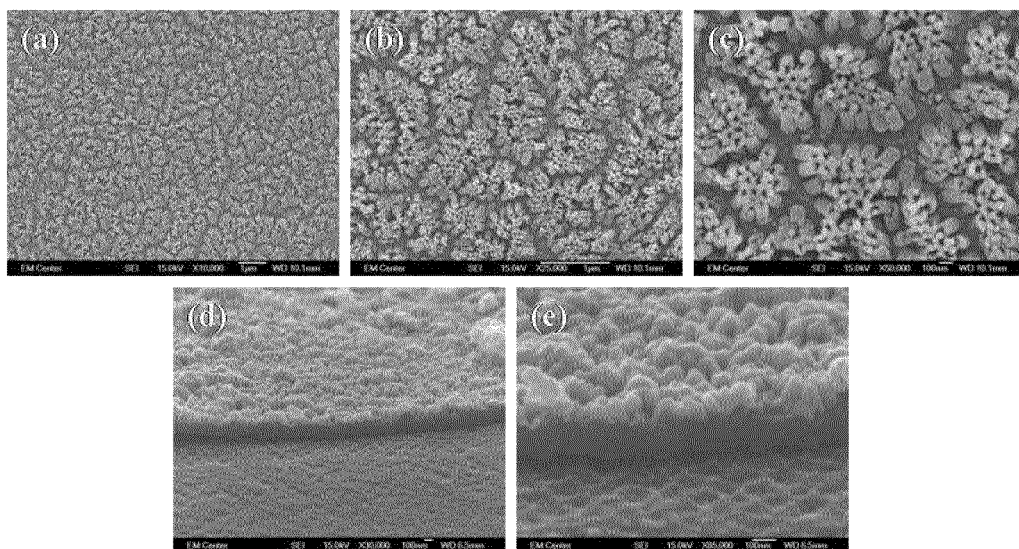


Figura 1

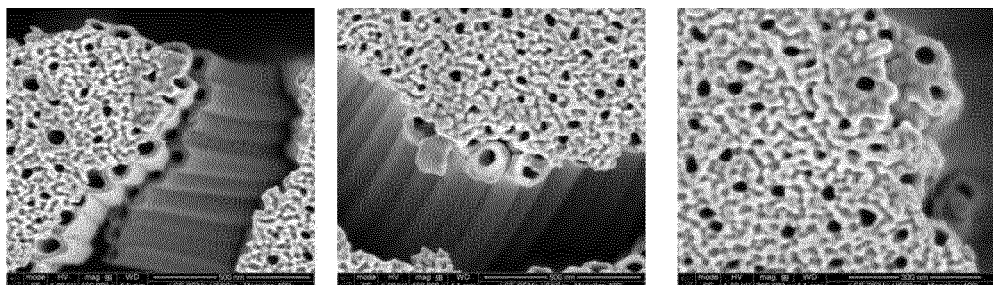


Figura 2

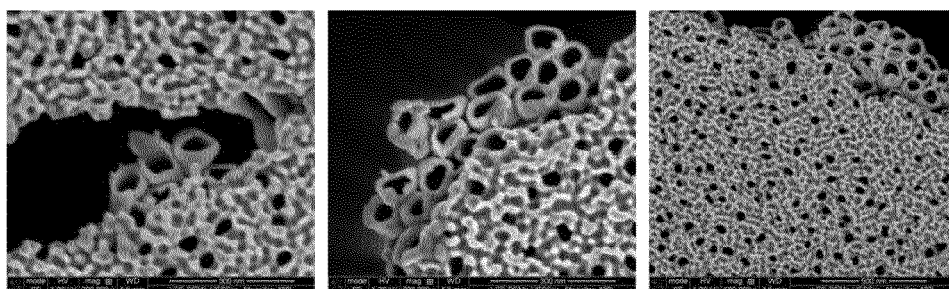


Figura 3

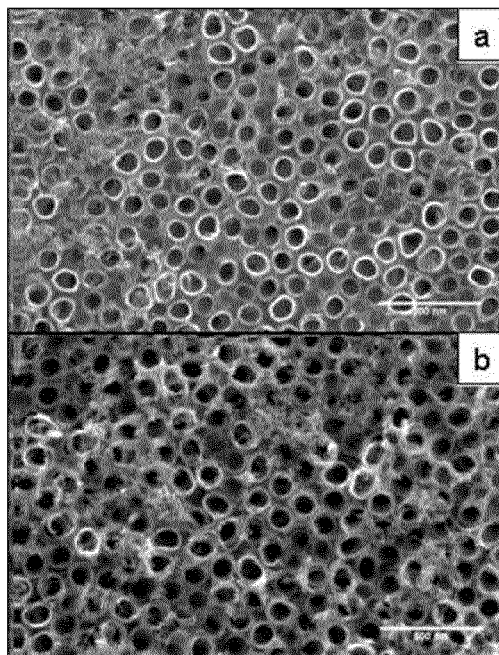


Figura 4

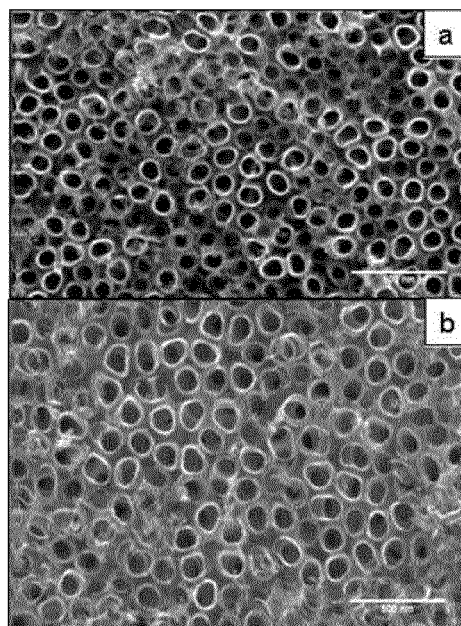


Figura 5

RESUMO

MÉTODO DE MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE LIGAS DE TITÂNIO E PRODUTO OBTIDO

É descrita a invenção de um método de modificação da superfície
5 de ligas de titânio empregando a oxidação anódica em ligas de Ti-
30Ta e Ti-7,5Mo para a obtenção de nanotubos perpendiculares ao
substrato com diâmetro de 80-120 nm e comprimento de 100 nm-500
nm.