

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PARANÁ**  
**KARLA MIRIAM REYES LEIVA**

**ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM FLUIDO CORPÓREO E  
CARACTERIZAÇÃO DA LIGA BIOMÉDICA Ti-40Nb**

**CURITIBA**

**2015**

---

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PARANÁ**

**KARLA MIRIAM REYES LEIVA**

**ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM FLUIDO CORPÓREO E  
CARACTERIZAÇÃO DA LIGA BIOMÉDICA Ti-40Nb.**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre ao Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia (PIPE), Área de Concentração de Engenharia e Ciência dos Materiais, Setor de Tecnologia, Universidade Federal de Paraná.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Cláudia Eliana Bruno Marino

Co-Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Neide Kazue Kuromoto

**CURITIBA**

**2015**



---

L533e

Leiva, Karla Miriam Reyes

Estudo da resistência à corrosão em fluido corpóreo e caracterização da liga biomédica Ti-40Nb/ Karla Miriam Reyes Leiva. – Curitiba, 2015.  
113 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia,  
Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PIPE),  
2015.

Orientador: Cláudia Eliana Bruno Marino – Co-orientador: Neide Kazue  
Kuromoto.

Bibliografia: p. 100-113.

1. Ligas metálicas. 2. Titânio. 3. Nióbio. 4. Biocompatibilidade. 5. Materiais  
resistentes à corrosão. I. Universidade Federal do Paraná. II. Marino, Cláudia  
Eliana Bruno. III. Kuromoto, Neide Kazue. IV. Título.

CDD: 669.967322

---



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE  
Setor de Tecnologia

### RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos dois dias do mês de dezembro de 2015, na Sala de vídeo-conferência CCE - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pela Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Sofia C. M. D'Oliveira, coordenadora do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a trecentésima quarta defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cláudia Eliana B. Marino (UFPR), Sérgio Luiz Henke (UFPR), Ana Paula Rosifini Alves Claro (UNESP). Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **KARLA MIRIAM REYES LEIVA** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada **“ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM FLUIDO CORPÓREO E CARACTERIZAÇÃO DA LIGA BIOMÉDICA Ti-40Nb.”** O referido trabalho teve a co-orientação da Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Neide Kazue Kuromoto. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO da candidata, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 02 de dezembro de 2015.

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cláudia Eliana B. Marino  
Orientadora

Prof. Dr. Sérgio Luiz Henke  
Examinador

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Paula Rosifini Alves Claro  
Examinador

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Sofia C. M. D' Oliveira  
Coordenadora do PIPE



## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao pai do universo que sempre me acompanha, a minha família meu grande exemplo de superação, a minha amada pátria Honduras e, a todas as mulheres brilhantes na ciência que pouco a pouco vão rompendo os paradigmas sociais.



## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar agradeço a Deus por criai-me a sua imagem e semelhança e me permitir conquistar os meus sonhos na sua vontade.

À minha orientadora, Profa. Dra. Cláudia Eliana Bruno Marino. Por sua extrema dedicação e auxílio, sempre com profissionalismo e muito carinho. Obrigada pelas discussões, os ensinamentos, os conselhos, a sua paciência e sobre todo por confiar em mim. Sem ela esse trabalho seria impossível.

À minha co-orientadora, Profa. Dra. Neide Kazue Kuromoto. Por sua orientação e acompanhamento no desenvolvimento dessa pesquisa, pelas discussões, a confiança o carinho que sempre demonstrou para mim.

Aos meus pais Pedro e Cristina, quem juntos são a luz que ilumina o meu caminho, meu grande exemplo de amor, dedicação e trabalho que apesar da distancia, sempre incentivaram e acompanharam meus estudos com muito amor e carinho, amo vocês.

Aos meus irmãos Dilcia, Pedro, Ana e Andrea que me apoiaram cada um com especial carinho e confiaram na minha capacidade para realizar esse mestrado obrigada por todo, queridos irmãos essa conquista é toda nossa.

Ao Prof. Dr. Sergio Luiz Henke, pela metalografia realizada no Laboratório de engenharia de Superfícies, pelas valiosas discussões e sugestões no desenvolvimento dessa pesquisa e pela sua participação no exame de qualificação.

Ao Prof. Dr. Carlos Mauricio Lepienski pelas valiosas discussões, ensinados e sugestões e pela sua participação na banca de qualificação.

A Rosângela Borges, Aline Rosseto, Igor Martynetz e Lucas Lima pelo auxílio em diferentes ensaios e valiosas discussões.

Aos colegas do laboratório de Biomateriais e Eletroquímica Lucas Amorim, Ricardo Namur, Mariana Rossi, Mariana Portella, Fabiano Thomazi, Débora Leal, Kayam Hamdar, Bruno Borges Raquel Vichessi e Eliziane Camargo por todos os momentos que passamos juntos, pelo apoio no desenvolvimento dessa pesquisa e pelas valiosas discussões.



À Organização dos Estados Americanos e ao grupo Coimbra de Universidades brasileiras pelo apoio financeiro.

Aos meus amigos Daniela, Maria Fernanda, Cristina e Ronald por se tornar a família longe de casa, por toda ajuda, apoio moral, pela parceria, o tempo e o carinho dispensado nessa aventura acadêmica no Brasil,

Aos meus amigos Ivón, Marcela Fredy, Ramón e Gerson pela força infinita, o apoio moral, as orações e o carinho enviado desde Honduras no transcurso deste mestrado.



## RESUMO

As ligas de Titânio-Nióbio são bastante pesquisadas para aplicações biomédicas por apresentarem alta biocompatibilidade e excelentes propriedades mecânicas para aplicações biomédicas. Estudos em ligas de Ti-Nb com variação no teor de Nióbio (~5-35 m/m%) mostraram uma tendência ao aumento da dureza e diminuição do módulo de elasticidade ao se aumentar o teor de Nióbio nas ligas. No que diz respeito à estabilidade físico-química, as ligas Ti-Nb costumam manter as propriedades do metal Titânio, o qual é altamente resistente à corrosão em meios agressivos devido ao óxido estável espontâneo ( $\text{TiO}_2$ ) formado na superfície. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a resistência à corrosão e caracterização superficial dos biomateriais Ti e Nb comercialmente puros e da liga metalúrgica Ti-40Nb em solução de sangue artificial. A microestrutura dos biomateriais foi analisada utilizando-se microscópio óptico e pela técnica de difração de raios X. Nanoidentação instrumentada e dureza *Vickers* foram utilizadas para avaliar as propriedades mecânicas. Para se estudar a estabilidade termodinâmica dos biomateriais foi utilizada a técnica de potencial de circuito aberto e a resistência à corrosão por medidas potenciodinâmicas e de espectroscopia de impedância eletroquímica. As imagens de microscopia óptica e os difratogramas de raios X mostraram a presença das fases  $\alpha''$  (ortorrômbica),  $\beta$  (cúbica de corpo centrado) e  $\omega$  (hexagonal) na liga Ti-40Nb. Já os resultados eletroquímicos indicaram que a liga Ti-40Nb possui resistência à corrosão elevada, boa estabilidade termodinâmica sendo o potencial de circuito aberto em torno de -485 mV (Ti: -131 mV). A liga se manteve eletroquimicamente estável em condições potenciodinâmicas com potenciais inicial e final de -1,0 a +2,0 V(SCE), respectivamente, sob baixas densidades de corrente ( $\sim \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) e sem apresentar histerese, o que caracteriza um processo de dissolução/corrosão. Quanto às propriedades mecânicas, a liga apresentou microdureza em torno de 157 HV (Ti: 177 HV) e módulo de elasticidade de  $\sim 78$  GPa (Ti: 110 GPa). Os resultados obtidos mostraram que esta liga específica tem potencial para ser usada em aplicações biomédicas.



## ABSTRACT

The Ti-Nb alloys are widely studied for biomedical applications due to their high biocompatibility and excellent mechanical properties for biomedical applications. Studies of Ti-Nb alloy with variation in the Nb content (~5-35 m/m.%) demonstrated a tendency of increase of hardness and decrease of elastic modulus with increasing Nb content. Regarding the physical-chemical stability, Ti-Nb alloy maintains the properties of Ti metal which is highly resistant to corrosion in aggressive média due to a spontaneous stable oxide ( $\text{TiO}_2$ ) formed on the surface. The objective of this study was the analysis of corrosion resistance and surface characterization of commercially pure Ti biomaterial and metallic Ti-40Nb alloy in artificial blood. The microstructures of biomaterials were analysed using optical microscope and by X-ray diffraction technique. Instrumented nanoindentation and *Vickers* hardness were used to evaluate the mechanical properties. To study the thermodynamic stability it was used the open circuit potential technique and the corrosion resistance by potentiodynamic measure and electrochemical impedance spectroscopy. The optical microscopy images and X-ray spectra showed the presence of  $\alpha''$  (orthorhombic),  $\beta$  (body centered cubic) and  $\omega$  (hexagonal) phases in the Ti-40Nb alloy. The electrochemical results indicated that the Ti-40Nb alloy has high corrosion resistance and good thermodynamic stability with open circuit potential of around -485 mV (Ti: -131 mV) and the alloy remained electrochemically stable in potentiodynamic conditions with initial and final potentials of -1.0 V to +2.0 Vsce, respectively in low current densities ( $\sim\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) with absence of hysteresis, wich characterize a corrosion/dissolution process. About the mechanical properties, the Ti-Nb alloy hardness was around 157 HV (Ti: 176HV) and the elastic modulus  $\sim 78$  GPa (Ti: 100 GPa). The results obtained showed that this specific alloy has potential to be used in biomedical applications.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química do Titânio comercialmente puro [ASTM, 2012]. .....	23
Tabela 2. Ligas de Titânio para aplicações biomédicas [GUEETHA <i>et al.</i> , 2007] .....	25
Tabela 3. Propriedades Mecânicas do Titânio e suas ligas, Nióbio e Osso Natural [GUEETHA <i>et al.</i> , 2009]. .....	31
Tabela 4. Composição química dos reagentes a) Kroll e b) ASTM 160 utilizados na etapa de ataque químico para revelação de grãos na microestrutura...57	
Tabela 5. Resultados semi quantitativos da análise por fluorescência de raios X na liga Ti-40Nb .....	69
Tabela 6. Resultados obtidos a partir da curva de difração de raios X da Figura 24, relacionando-se as fases encontradas e as suas respectivas microestruturas. ....	77
Tabela 7. Valores medidos das diagonais identadas e magnitude de durezas obtidas para o Ti, Nb e a liga Ti-40Nb. ....	81
Tabela 8. Valores de Potencial de circuito aberto para os biomateriais Ti, Nb e a liga Ti-40Nb em solução de sangue artificial a temperatura ambiente, pH ~7,4.....	85
Tabela 9. Resultados dos parâmetros elétricos para (a) Titânio (b) Nióbio e (c) Ti-40Nb em 0, 30 e 60 dias em sangue artificial a temperatura ambiente, pH ~7,4 num potencial AC de 10 mV e num potencial DC igual ao potencial de circuito aberto. ....	94

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. (a) Implante de quadril desenvolvido pelo Dr. Charney (Cr-Co e PTFE) e (b) Comercial Ti-6Al-4V [RATNER, 2007].....	18
Figura 2. Representação esquemática do sistema cristalino hexagonal compacto, representação de esferas rígidas [CALLISTER & RETHWISCH, 2010].....	23
Figura 3. Representação esquemática do sistema cristalino cúbico de corpo centrado, representação de esferas rígidas [CALLISTER & RETHWISCH, 2010].....	26
Figura 4. Diagrama de fases para a liga Ti-Nb [ASM – American Society for Metals Handbook. Alloy Phase Diagrams. v.3. 1990]. ....	29
Figura 5. Diagrama de Pourbaix para o Ti em meio aquoso: representação dos potenciais de equilíbrio (E) em relação ao pH [POURBAIX, 1963]. ....	35
Figura 6. Diagrama de Pourbaix para o Nb em meio aquoso: representação dos potenciais de equilíbrio (E) em relação ao pH. [ASM HANDBOOK, 2005] 36	
Figura 7. Amostras utilizadas (a) Titânio comercialmente puro (b) Nióbio comercialmente puro (c) Liga metálica Ti-40Nb. ....	49
Figura 8. Desenho esquemático da célula eletroquímica de três eletrodos. ....	49
Figura 9. Desenho esquemático dos eletrodos a) Eletrodo de Calomelano Saturado (ER) e b) Eletrodo de Platina (CE) .....	50
Figura 10. Curva corrente/potencial voltametria cíclica a) perturbação b) resposta.....	52
Figura 11. Esquema da montagem do sistema eletroquímico utilizado para realizar voltametria cíclica e varredura linear de potenciais.....	53
Figura 12. Esquema da montagem do sistema utilizado para medição do potencial de circuito aberto.....	54
Figura 13. Imagem dos indentações realizadas para obtenção do módulo de elasticidade e micro dureza da liga Ti-40Nb.....	58
Figura 14. Microscópio eletrônico de varredura TESCAN VEGA3 LMU dentro do Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR (CME-UFPR), utilizado para a análise morfológica dos biomateriais.....	59
Figura 15. A) Micrografias da superfície do Nb obtida por MEV (1) Aumento 1000x (2) Aumento 3000x. B) Perfil de rugosidade da superfície do Nb lixado, com 18.000 pontos em 1 nm de largura.....	64



Figura 16. A) Micrografias da superfície do Ti obtida por MEV (1) Aumento 1000x (2) Aumento 3000x. B) Perfil de rugosidade da superfície do Ti lixado, com 18.000 pontos em 1 nm de largura.....	65
Figura 17. A) Micrografias da superfície da liga Ti-40Nb obtida por MEV (1) Aumento 1000x (2) Aumento 3000x. B) Perfil de rugosidade da superfície da liga Ti-40Nb lixada, com 18.000 pontos em 1 nm de largura.....	66
Figura 18. Espectro de EDS da superfície da liga Ti-40Nb.....	67
Figura 19. Imagem da distribuição superficial de todos os elementos presentes na da amostra de Ti-40Nb aumento 800x a) Titânio b) Nióbio c) Oxigênio	68
Figura 20. Imagem de microscopia óptica da superfície do Titânio CP atacada quimicamente com reagente Kroll, aumento 500x.....	70
Figura 21. Imagem fotográfica da superfície do Nióbio atacado quimicamente com reagente especial para Nióbio e suas ligas (ASTM 160). ....	71
Figura 22. Imagem de microscopia óptica da superfície da liga Ti-40Nb atacada quimicamente com reagente especial para Nióbio e suas ligas (ASTM 160), aumento 200x.....	73
Figura 23. Imagem de microscopia óptica da superfície da liga Ti-40Nb atacada quimicamente com reagente especial para Nióbio e suas ligas (ASTM 160), aumento 100x.....	73
Figura 24. Espectro de difração de Raios X da liga Ti-40Nb. Velocidade de varredura para análise de 0,2° por minuto.....	76
Figura 25. Espectro de difração de Raios X dos biomateriais a) Ti-40Nb, b) Nióbio e c) Titânio. Velocidade de varredura para análises de 0,2° por minuto.....	76
Figura 26. Gráfico do módulo de elasticidade <i>versus</i> profundidade de contato para a amostra polida de Ti-40Nb. ....	79
Figura 27. Potencial de circuito aberto dos biomateriais Ti-40Nb, Titânio e Nióbio em sangue artificial a temperatura ambiente, (pH ~7,4).....	83
Figura 28. Curvas potenciodinâmicas do Nb, Ti e a liga Ti-40Nb em solução de sangue artificial numa velocidade de 1 mV/s a temperatura ambiente.....	86
Figura 29. Voltamograma cíclico do biomaterial Nióbio, em sangue artificial com $E_i -1,0$ V e $E_f 2,0$ V, numa velocidade de varredura de 1 mV/s.....	88



- Figura 30. Voltamograma cíclico do biomaterial Titânio em sangue artificial com  $E_i$  -1,0 V e  $E_f$  2,0 V, numa velocidade de varredura de 1 mV/s a temperatura ambiente..... 90
- Figura 31. Voltamograma cíclico da liga Ti-40Nb (verde) e o biomaterial Titânio (vermelho) e em sangue artificial com  $E_i$  -1,0 V e  $E_f$  2,0 V, numa velocidade de varredura de 1 mV/s a temperatura ambiente. .... 90
- Figura 32. Diagrama de Bode para (a) Nióbio (b) Titânio e (c) a liga Ti-40Nb em 0, 30 e 60 dias em sangue artificial a temperatura ambiente, pH ~7,4 num potencial AC de 10 mV e num potencial DC igual ao potencial de circuito aberto..... 93
- Figura 33. Diagrama de Nyquist para o Titânio, Nióbio e a liga Ti-40Nb em sangue artificial a temperatura ambiente, pH ~7,4 num potencial AC de 10 mV e num potencial DC igual ao potencial de circuito aberto..... 96



## SUMÁRIO

Capítulo I.....	16
Capítulo II.....	22
2.1 Biomateriais.....	22
2.1.1 Titânio e suas ligas.....	22
2.1.2 Nióbio e suas ligas.....	26
2.1.3 Principais propriedades em implantes.....	29
2.1.3.1 Resistência mecânica em biomateriais.....	30
2.1.3.2 Resistência à corrosão e estabilidade termodinâmica em implantes.....	33
2.1.3.2.1 Tipos de corrosão em implantes e meios corrosivos.....	37
2.1.4 Estudo de estabilidade e caracterização por métodos eletroquímicos.....	39
2.2 Cenário científico: estudos de estabilidade eletroquímica e resistência à corrosão.....	40
2.2.1 Titânio e Nióbio.....	40
2.2.2 Estudos sobre ligas de Ti-Nb.....	42
Capítulo III.....	47
3. Objetivos.....	47
3.1 Objetivo geral.....	47
3.2 Objetivos específicos.....	47
Capítulo IV.....	48
4. Materiais e métodos.....	48
4.1 Materiais.....	48
4.2 Célula eletroquímica.....	49
4.3 Eletrodos.....	50
4.4 Eletrólitos.....	50
4.5 Preparo das amostras.....	51
4.6 Métodos eletroquímicos.....	51
4.6.1 Voltametria cíclica (VC) e Varredura linear de potenciais (VLP).....	51
4.6.2 Potencial de circuito aberto.....	53
4.6.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	54
4.7 Métodos de caracterização.....	55
4.7.1 Caracterização microestrutural.....	55



4.7.2	Nanoidentação: Módulo de elasticidade .....	57
4.7.3	MEV – EDS: Morfologia e elementos.....	58
4.7.4	Dureza Vickers.....	60
4.7.5	Difração de raios X .....	60
Capítulo V.....		62
5.	Resultados e Discussão .....	63
5.1	Caracterização superficial dos biomateriais .....	63
5.1.1	Morfologia e Topografia do Ti, Nb e a liga Ti-40Nb. ....	63
5.1.2	Composição química: elementos.....	67
5.2	Caracterização microestrutural .....	70
5.2.1	Metalografia .....	70
5.2.2	Estrutura Cristalina .....	75
5.3	Propriedades Mecânicas.....	79
5.3.1	Nanoidentação.....	79
5.3.2	Dureza Vickers.....	80
5.4	Estabilidade e resistência à corrosão.....	82
5.4.1	Estabilidade termodinâmica: Potencial de circuito aberto .....	82
5.4.2	Estabilidade Eletroquímica: Perfil de polarização .....	85
5.4.2.1	Varredura linear de potenciais e Voltametria cíclica .....	85
Capítulo VI.....		98
6.	Conclusões .....	98
Capítulo VII.....		100
7.	Sugestões para trabalhos futuros .....	100
Capítulo VIII.....		101
8.	Referências.....	101

# Capítulo I

## 1. Introdução

Um biomaterial é definido como “toda substância ou combinação de substâncias, exceto fármacos, de origem natural ou sintética, que podem ser usadas durante qualquer período de tempo, como parte ou como sistemas que tratam, aumentam ou substituem quaisquer tecidos, órgãos ou funções do corpo” [WILLIAMS, 1987]. Assim, pelas funções antes mencionadas, os biomateriais contribuem para a qualidade e longevidade da vida humana.

Embora seja um termo conhecido oficialmente há menos de 60 anos, há indícios da utilização de biomateriais no corpo humano há mais de 5000 anos [ZANDPARSA, 2014], onde tal uso sempre teve como objetivo suprir necessidades de saúde e bem estar físico que não podiam ser satisfeitas biologicamente. O uso desses materiais cresceu rapidamente nas últimas décadas permanecendo até os dias de hoje devido principalmente ao aumento da expectativa de vida [HENCH & POLAK, 2002].

Normalmente, o desenvolvimento dos biomateriais está relacionado com eventos históricos importantes. Entre eles está o uso de partículas de carbono na prática de tatuagem na civilização egípcia [CHANG & ZHOV, 2001] e o uso de nácar na reconstrução e decoração dental na cultura maia, de onde se pôde comprovar a tolerância do corpo humano a objetos estranhos, atualmente denominada “Biocompatibilidade”.

A biocompatibilidade é definida como “a capacidade de um biomaterial desempenhar a sua função desejada no que diz respeito à uma terapia médica sem causar um efeito local ou sistêmico indesejável no receptor ou do beneficiário da terapia, mas gerar a resposta celular e do tecido adequada e vantajosa para a situação específica, e também aperfeiçoar o desempenho de terapia clínica relevante” [WILLIAMS, 1999].

Existem também indícios da utilização de materiais como linho, ouro e prata para realizar suturas médicas entre os séculos I e III, além da introdução e criação da primeira lente de contato entre os anos 1508 e 1860. Na primeira etapa de estudos de biomateriais, marcada historicamente antes da segunda guerra mundial, estão, por exemplo, os primeiros experimentos *in vivo* realizados

por Levert em cães com materiais como Ouro, Prata, Chumbo e Platina [BERGMAN & STUMPT, 2013].

Em 1924, o cientista Zerold publica um estudo realizado em cães sobre a reação dos tecidos a materiais como Ferro, Aço, Cobre, Magnésio, e outros metais onde descobre que a liga Cromo-Cobalto foi bem tolerada pelos tecidos receptores. O cientista viria a ser o criador de Stellite<sup>®</sup>, uma liga a base de Cobalto, Cromo e Molibdênio, que naquele momento apresentou os melhores resultados de compatibilidade biológica [DAVIS, 2009; RATNER, 2007].

Large mostrou que um aço inoxidável contendo Molibdênio poderia ser inerte e não reagir com os tecidos corpóreos. Já em 1929 se desenvolve a liga Vitallium<sup>®</sup> por Strocck, que continha 65%Co 30%Cr 5%Mo e que passou a ser usada na odontologia. Ainda assim, é apenas em 1947, no Reino Unido, que Cotton discute a possibilidade do uso de Titânio e suas ligas em implantes médicos [DAVIS, 2009; RATNER, 2007].

Na ortopedia, depois de vários estudos realizados entre 1920 e 1956 para criar uma prótese de quadril completa e totalmente funcional, finalmente o cientista inglês Jonh Charney desenvolveu o primeiro implante de articulação de quadril em 1958. Assim, Dr. Charney introduziu o conceito de artroplastia de baixa fricção, utilizando inicialmente uma peça acetabular de Teflon (PTFE) e posteriormente Polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE), o qual prevalece como o material mais utilizado para esta função até o momento [PEZZOTTI & YAMAMOTO, 2013]. Na Figura 1 estão apresentados implantes de quadril.

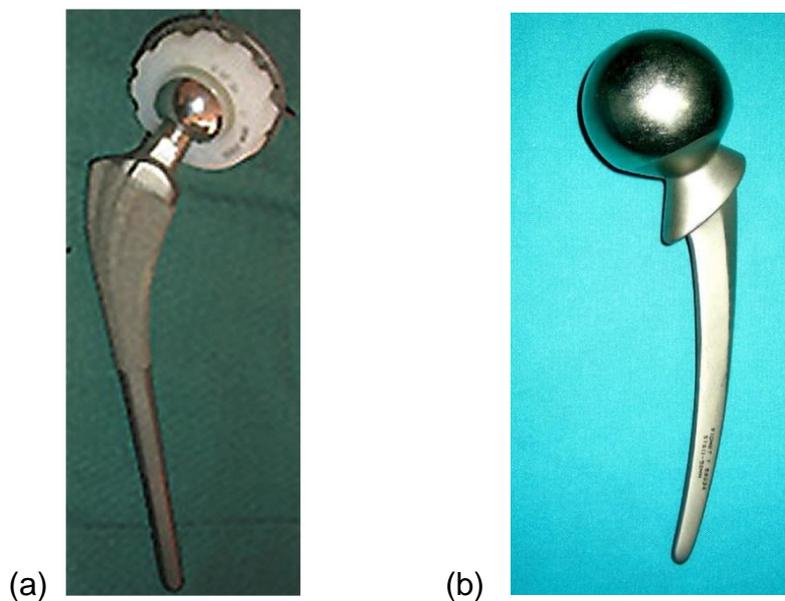


Figura 1. (a) Implante de quadril desenvolvido pelo Dr. Charney (Cr-Co e PTFE) e (b) Comercial Ti-6Al-4V [RATNER, 2007].

Depois no ano de 1964, outro evento importante marcou a história dos biomateriais, quando o Dr. Per Ingvar Brånemark, cirurgião ortopédico da Universidade de Lund (Suécia), após observar em seus estudos a integração de um implante de titânio no osso de um rato, cria o conceito de “osseointegração”. Este termo significa o estabelecimento de ligações químicas do implante com o tecido ósseo e a partir de então, o cientista investiga as aplicações de titânio em procedimentos cirúrgicos e dentários [RATNER, 2004].

Finalmente em 1969, a área de Biomateriais foi reconhecida oficialmente como um campo de estudo no estado da Carolina do Sul nos Estados Unidos, onde ocorreu o primeiro encontro oficial de discussão de biomateriais na Universidade de Clemson [SINGH *et al.*, 2009].

Em 2012, a indústria de biomateriais gerou 44 bilhões de dólares, havendo expectativa de que no ano de 2017, a área movimentará 88,4 bilhões de dólares. Grande parte desse valor (57,9 bilhões) devido à utilização de biomateriais em próteses e implantes ortopédicos, ou seja, cerca de 1,5 milhões de próteses utilizadas anualmente ao redor do mundo [HOLZAPFEL *et al.*, 2013; BIOMAT MARKET, 2013].



Apenas metais específicos são utilizados neste tipo de indústria. Estes metais devem ser capazes de permanecer como implante por um longo período de tempo no corpo.

Atualmente, os metais são utilizados em diferentes práticas médicas, como na ortopedia (implantes de quadril e joelho), na cirurgia dentária e maxilofacial (com implantes dentários, parafusos e placas craniofaciais), em cirurgias cardiovasculares (como partes de marca-passos, próteses de válvulas cardíacas e *stents*), também aparecem no mercado médico na instrumentação cirúrgica, instrumentação ortodôntica, agulhas, grampos e dispositivos implantáveis de drogas [DAVIS, 2009].

Dentre tais metais e suas respectivas ligas, estão os Aços Inoxidáveis, as ligas a base de Cobalto-Cromo, as ligas a base de Titânio e o Titânio comercialmente puro (Ti cp), as ligas com efeito de memória de forma (a base do sistema binário Titânio - Níquel), as ligas de Zircônio, Tântalo e Nióbio [DAVIS, 2003].

As ligas de titânio surgiram rapidamente como a principal opção para diversas aplicações devido às suas características de biocompatibilidade, dentre elas estão o transplante coclear, transplante de ossos e articulações (quadril e joelho), implantes dentários, aparatos de fixação de ossos como joelhos, placas, dentes, válvulas do coração e instrumentos cirúrgicos e marca-passos [PATEL & GOHIL, 2012].

A resistência à corrosão é uma das propriedades mais importantes quando se considera um material como implantável no corpo humano. A biocompatibilidade de um material é associada à tendência à dissolução/corrosão [SOUZA *et al.*, 2008], pois é responsável da degradação gradual dos materiais através da liberação de íons metálicos nos ambientes corporais. Estes íons liberados podem gerar reações biológicas indesejáveis, como problemas inflamatórios e podem conduzir à falha do implante [STARIKOV *et al.*, 2007].

O Titânio é um material bastante adequado para ser utilizado em aplicações biomédicas além da biocompatibilidade, possui propriedades mecânicas apropriadas como ser baixo módulo de elasticidade e alta dureza,



além disso, é comprovadamente um elemento altamente resistente à corrosão em ambientes agressivos (ambientes que contém ácidos). Esta propriedade se deve à formação de um filme passivo de  $\text{TiO}_2$  bastante estável em sua superfície. Este filme forma-se espontaneamente e é biocompatível [DE SOUZA & ROBIN, 2002; MAJUMDAR, SINGH & CHAKRABORTY, 2010].

Atualmente, diversos pesquisadores [MATLAKHOVA *et al.*, 2007; CREMASCO *et al.*, 2008; GRIZA *et al.*, 2010; GUO *et al.*, 2013; KARRE *et al.*, 2015] têm estudado as ligas Titânio-Nióbio por serem extremamente promissoras para a obtenção de ligas biomédicas com baixo custo, por possuir módulo de elasticidade próximo ao do osso e devido à alta resistência à corrosão que estes materiais apresentam em meios fisiológicos. Esta última propriedade se deve à formação de um filme superficial passivo bastante estável que cresce na superfície dos metais Titânio e Nióbio. Devido a sua natureza química, este filme é espontâneo e biocompatível. Assim, baseado na literatura científica das ligas Titânio-Nióbio, esta pesquisa tem como objetivo a análise da resistência à corrosão e estabilidade eletroquímica dos biomateriais titânio e nióbio comercialmente puros e da liga Ti-40Nb em meios contendo íons de cloreto empregando técnicas eletroquímicas e determinação da dureza e do módulo de elasticidade dos biomateriais.

Para uma melhor apresentação e discussão dos resultados obtidos, esta dissertação esta subdividada nos seguintes capítulos:

Capítulo II, onde é apresentado todo o contexto da escolha da liga biomédica Ti-40Nb e onde são baseia-os os estudos realizados;

Capítulo III, onde são apresentados os objetivos gerais e específicos da pesquisa;

Capítulo IV, onde são descritos os materiais e metodologia utilizados nas diferentes etapas deste trabalho;

Capítulo V que contém os resultados obtidos nesta pesquisa incluído gráficos, espectros, tabelas e micrografias, além da interpretação e discussões dos mesmos;

Capítulo VI, que contém um resumo das principais conclusões obtidas nesta pesquisa;



Capítulo VII, onde são sugeridos trabalhos futuros em base aos resultados obtidos e as conclusões nessa pesquisa;

Finalmente capítulo VIII onde são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas nesta dissertação.

## Capítulo II

### 2.1 Biomateriais

Os biomateriais em geral, de acordo com a reação biológica que produzem, podem ser classificados em quatro grandes grupos: biotoleráveis, bioinertes, bioativos e bioabsorvíveis [BATH, 2002].

Os materiais biotoleráveis são aqueles que não geram nenhuma reação alérgica ao entrar em contato com os tecidos, incluindo principalmente os polímeros sintéticos e metais. Os implantes bioinertes, por sua vez, não reagem quimicamente com o tecido circundante, exemplo de tais materiais são a Alumina, Zircônia, Platina, Tântalo, Nióbio e Carbono [BERGMAN & STUMPT, 2013]. Já os materiais bioativos geram reação entre o implante e o tecido ósseo, interferindo na osteogênese, com a parte mineral do osso unindo-se ao implante, promovendo a osteocondução, que é um processo onde o implante funciona de estrutura base para o crescimento de osso. Entre os materiais estão os compostos a base de Cálcio-fosfato, Vitro-cerâmicos e a Hidroxiapatita. Por fim, são chamados materiais bioabsorvíveis aqueles que após um período de tempo em contato com os tecidos, se degradam, dissolvem-se e são eliminados pelo próprio corpo, os mais representativos desta classe são o Fosfato Tricálcico (TCP) e o PLLA Poli (Ácido láctico) [PARK & LAKES, 2007; SHI, 2004].

#### 2.1.1 Titânio e suas ligas

O titânio apresenta em sua forma natural, uma estrutura cristalina hexagonal compacta ( $\alpha$ ) (Figura 2) com uma temperatura de fusão de  $1668 \pm 10$  °C que pode se transformar em uma estrutura cúbica de corpo centrado ( $\beta$ ) a uma temperatura de transição de 882,5 °C [CALLISTER & RETHWISCH, 2010]. O Titânio possui propriedades específicas que o tornam um material adequado para o uso na área biomédica: é um elemento de baixa densidade ( $4,51 \text{ g/cm}^3$ ) em comparação a metais como o Cromo ( $7,14 \text{ g/cm}^3$ ) e o Tântalo ( $16,65 \text{ g/cm}^3$ ). Também é um material atrativo por sua dureza (170 HV) que é próxima ao aço inoxidável (200 HV), também usado na indústria biomédica [EISENBARTH *et al.*, 2004].

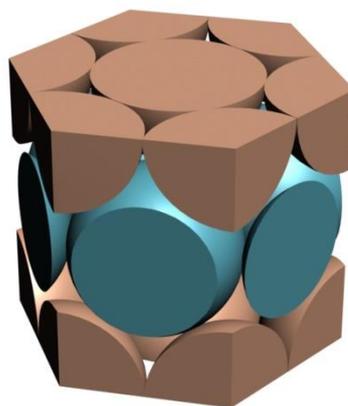


Figura 2. Representação esquemática do sistema cristalino hexagonal compacto, representação de esferas rígidas [CALLISTER & RETHWISCH, 2010].

Existem quatro graus de titânio comercialmente puro (Ti cp) classificados para implantes cirúrgicos, de acordo com o nível de elementos em posições intersticiais na estrutura cristalina. Na Tabela 1 estão apresentados os 4 graus de pureza do Ti cp segundo a norma ASTM F67-13.

Tabela 1. Composição química do Titânio comercialmente puro [ASTM, 2013].

<b>Elemento intersticial</b>	<b>Grau 1</b>	<b>Grau 2</b>	<b>Grau 3</b>	<b>Grau 4</b>
	Composição máxima (%massa)			
<b>Nitrogênio</b>	0,03	0,03	0,05	0,05
<b>Hidrogênio</b>	0,015	0,015	0,015	0,015
<b>Ferro</b>	0,20	0,30	0,30	0,50
<b>Carbono</b>	0,08	0,08	0,08	0,08
<b>Oxigênio</b>	0,18	0,25	0,35	0,40

A presença destes intersticiais interfere em suas propriedades mecânicas e corrosivas. O Ti grau 1 comparado com o Ti grau 4 apresenta maior resistência à corrosão devido a menor quantidade de oxigênio intersticial, porém o Ti grau 4 possui maior resistência mecânica. O Titânio puro grau 2 é o mais utilizado na área médica, especificamente na aplicação dentária por ser mais resistente

mecanicamente que o Ti grau 1 e possuir semelhante resistência à corrosão [DAVIS, 2003; RACK & QAZI, 2005].

As ligas de titânio podem ser classificadas em três grupos conforme sua estrutura cristalina; ligas  $\alpha$  (hexagonal), ligas  $\alpha + \beta$  e ligas  $\beta$  (cúbica de corpo centrado). A respeito disso os elementos de liga se dividem em três categorias: estabilizadores de fase  $\alpha$ , como Alumínio, Oxigênio, Nitrogênio e Carbono; ligas com estabilizadores de fase  $\beta$ , como Molibdênio, Vanádio, Nióbio, Tântalo, Ferro, Tungstênio, Cromo, Silício, Níquel, Cobalto, Magnésio e Hidrogênio e ligas neutras, como Zircônio e Estanho. Estes elementos de ligas neutras, não têm efeito significativo sobre a estabilidade das fases, mas formam soluções sólidas com titânio.

Os elementos estabilizadores produzem efeitos sob as propriedades mecânicas do metal base e também sob as propriedades físico-químicas. As ligas  $\alpha$  exibem resistência à corrosão superior, mas a sua aplicação como biomateriais é limitada por causa de sua resistência mecânica à temperatura ambiente. As ligas  $\alpha + \beta$  exibem maior resistência mecânica por causa da presença de ambas as fases, onde suas propriedades dependem além da composição, das proporções de cada fase, dos tratamentos térmicos prévios e das condições termoquímicas do processamento. Já as ligas de titânio  $\beta$  se caracterizam por apresentar além de boa resistência mecânica (dureza e ductilidade) a relação de alta resistência à corrosão combinado com baixo módulo de elasticidade [LONG & RACK, 1999].

Na Tabela 2 estão apresentados os tipos de ligas de titânio e suas estruturas cristalinas segundo a norma ASTM.

Tabela 2. Ligas de Titânio para aplicações biomédicas [GUEETHA *et al.*, 2007]

Material	Tipo de Liga
<b>Primeira geração (1950 - 1990)</b>	
<b>Ti comercialmente puro</b>	$\alpha$
<b>Ti – 6Al – 4V</b>	$\alpha + \beta$
<b>Ti – 6Al – 7Nb</b>	$\alpha + \beta$
<b>Segunda Geração (1990 até hoje)</b>	
<b>Ti – 13Nb – 12Zr (TNZ)</b>	Metaestável $\beta$
<b>Ti – 12Mo – 6Zr – 2Fe (TMZF)</b>	$\beta$
<b>Ti – 35Nb – 7Zr – 5Ta (TNZT)</b>	$\beta$
<b>Ti – 15Mo – 5Zr – 3Al</b>	$\beta$
<b>Ti – Mo</b>	$\alpha + \beta$

O Titânio comercialmente puro e a liga Ti-6Al-4V são as ligas mais comumente usadas na odontologia e ortopedia, respectivamente [STARIKOV *et al.*, 2007; TRILLO *et al.*, 2010; MAJUMDAR, SINGH & CHAKRABORTY, 2011]. No entanto, para ortopedia há outras ligas de Titânio que vêm sendo desenvolvidas, apresentadas como segunda geração na Tabela 2. Estas ligas foram criadas com a intenção de melhorar as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão das ligas de Titânio da primeira geração, mais especificamente a liga comercial Ti-6Al-4V [RACK & QAZI, 2006; LONG *et al.*, 2007; GHETTA *et al.*, 2007].

Estudos mostram a necessidade de desenvolver novas ligas sem Alumínio e Vanádio, pois os íons destes metais, quando são liberados da liga Ti-6Al-4V no processo corrosivo, podem estar relacionados a problemas de saúde em longo prazo [GUEETHA *et al.*, 2009]. Estudos apresentados na literatura de pesquisadores como Niinomi e colaboradores [2002] e Alfonso e colaboradores [2007] mostram que os elementos de liga mais apropriados por suas

características não tóxicas, são o Nióbio, o Tântalo, o Zircônio e o Molibdênio, a maioria elementos estabilizadores da fase  $\beta$  [MONTEIRO *et al.*, 2012].

### 2.1.2 Nióbio e suas ligas

O Nióbio foi considerado para uso em bioimplantes por ser um material não tóxico, não alergênico [JOHANSSON, HANSON & ALBREKTSSON, 1989] e por apresentar alta biocompatibilidade [O'BRIEN, STINSON & CARROLL, 2008]. Este material apresenta uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) (Figura 3) com uma temperatura de fusão de 2468 °C [BARTLETT, 1998]. Quando ligado ao Titânio, o Nióbio exerce uma estabilização da fase CCC em sua estrutura [GRIZA *et al.*, 2013].

O Nióbio também tem sido utilizado para substituir o Vanádio em ligas de Titânio de segunda geração, porém é um metal que possui densidade igual a 8,57 g/cm<sup>3</sup>, onde este valor é maior do que a densidade do Vanádio que é 6,11 g/cm<sup>3</sup> [NUNES *et al.*, 2010].

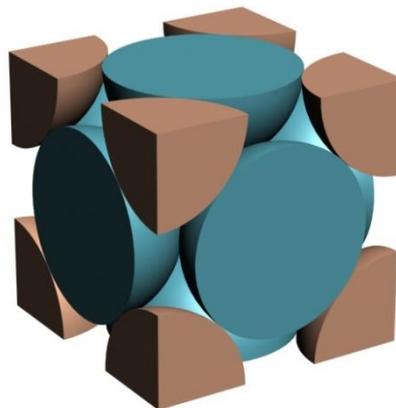


Figura 3. Representação esquemática do sistema cristalino cúbico de corpo centrado, representação de esferas rígidas [CALLISTER & RETHWISCH, 2010].

No que se refere à produção de matéria-prima do Nióbio, o Brasil é líder das reservas mundiais (98,53%), seguido pelo Canadá (1,01%) e Austrália (0,46%), sendo também o maior produtor mundial representando 97,2% do total mundial [ANGLO AMERICAN COMUNIDADES, 2013]. O Estado de Minas Gerais é o maior produtor com 83,6%, seguido pelo Estado de Goiás (15,3%) e Amazonas (1,1%). Em Minas Gerais, o município de Araxá detém uma reserva lavrável de 194.149.376 toneladas de pirocloro [(Na,Ca)<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(OH,F)] com teor

médio de 1,31% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Também em Minas, no município de Nazareno, existe uma pequena quantidade de Nióbio da columbita/tantalita (441 toneladas de Nióbio contido). No Amazonas existem reservas em São Gabriel da Cachoeira e em Presidente Figueiredo, sendo que nesta última, cidade há uma reserva de 135.101.790 toneladas de columbita/tantalita, com teor médio de 0,21% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Em Goiás, no município de Ouidor, há uma reserva lavrável de 99.998.335 toneladas de pirocloro com teor médio de 0,4% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , e em Catalão há uma reserva de 4.735.921 toneladas de pirocloro com teor médio de 1,25% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  contido [MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA MME, 2010].

O Nióbio também apresenta uma boa dureza (~100 HV) e ductilidade [SANKAR, BALIGIDAD & GOKHALE, 2012]. Outra propriedade importante pela qual o Nióbio é considerado um material promissor para uso em biomateriais é a sua resistência e estabilidade em meios corrosivos [ROBIN, 1997; JOHANSSON, HANSON & ALBREKTSSON, 1989; WANG & ALFANTAZI, 2013].

Na literatura científica, ainda não estão descritos trabalhos com ligas a base de Nióbio normatizadas pela ASTM para uso biomédico como no caso do Titânio. Porém, existem ligas comerciais que contêm Nióbio como elemento de liga, exemplo Ti-13Nb-13Zr e Ti-35Nb-5Ta-7Zr, utilizadas como ligas ortopédicas devido a seu baixo módulo de elasticidade (88 e 55 GPa respectivamente).

O Nióbio como base, tem sido normatizado para outras aplicações, das quais cabe enfatizar as ligas supercondutoras a base de Nióbio: a liga principal é a Nb-46,5Ti utilizada em aplicações físicas de alta energia (HEP), em supercondutores de armazenamento magnético de energia e em ressonância magnética, onde são requeridas as propriedades de elevada ductilidade, alta capacidade de transporte de corrente elétrica e baixo custo da liga [KREILICK, 1992].

As ligas de metais refratários, a base de Nióbio tem aplicações em diferentes indústrias. As principais ligas são a liga Nb-Ti e a C-103 (Nb-10Hf-1Ti), utilizadas na indústria aeroespacial, e também a liga Nb-1Zr utilizada na indústria de processos. Nesta área de ligas de metais refratários, o Nióbio é um dos elementos de liga principal, pois possui propriedades tais como alta

resistência à corrosão, baixo módulo de elasticidade (necessário só em algumas aplicações específicas) e alta resistência à tração [LAMBERT, 1992].

Na literatura, se encontram descritos estudos das ligas de Ti-Nb para aplicações biomédicas, onde é analisada a influência do teor de Nióbio nas propriedades mecânicas. No ano 2007, Matlakhova e colaboradores fizeram um análise do módulo de elasticidade das ligas de Ti-xNb-2Al ( $x = 15$  a 40%) em temperaturas variáveis de até 800°C. Para os experimentos realizados a temperaturas entre 0 e 100°C, apresentou-se um baixo módulo de elasticidade em todas as ligas, o qual variou entre 60 e 80 GPa. No entanto, a liga que continha maior teor de Nióbio (Ti-40Nb-2Al) apresentou o valor mais baixo nessa condição de temperatura, sendo de 60 GPa (osso cortical 30 GPa).

Além do Alumínio, o Estanho é um elemento que se associa também às ligas de Ti-Nb pesquisadas para uso na biomedicina. No ano 2013, se realizou um estudo das propriedades das ligas de Ti-xNb e Ti-xNb-2Sn, ( $x = 8,34$  e 25,57 at.%). O módulo de elasticidade foi analisado empregando medições ultrassônicas nas ligas em diferentes etapas de tratamento térmico. Nos resultados, a liga que apresentou menor módulo de elasticidade foi a liga que continha, novamente, maior teor de Nióbio (Ti-25,57Nb), sendo este valor de 60 GPa. Esta magnitude foi ainda menor do que o valor do módulo de elasticidade da liga Ti-25,57Nb-2Sn, a qual apresentou 69 GPa sob as mesmas condições. Conclui-se com estes estudos, que o Nióbio efetivamente produz uma redução do módulo de elasticidade nas ligas a base de Titânio [GUO *et al.*, 2013].

No que diz respeito à resistência à corrosão, Atapour e colaboradores [2010] estudaram o comportamento eletroquímico de algumas ligas de Titânio utilizadas em implantes ortopédicos pelas técnicas de potencial de circuito aberto e polarização potenciodinâmica em meios NaCl e HCl. As curvas de potencial de circuito aberto indicaram que a liga que continha Nióbio apresentou valores de potencial mais positivos. Por outro lado a liga comercial Ti-6Al-4V apresentou valores de potencial mais negativos, indicando uma maior susceptibilidade à dissolução/corrosão. As curvas de polarização também evidenciaram que a liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta destaca-se com relação à resistência à corrosão quando comparada com as ligas comerciais Ti-6Al-4V e Ti-13Mo-7Zr-3Fe. As densidades de corrente passiva das três ligas mantiveram-se da ordem de

$\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , o que indica que são bastante resistentes à corrosão, porém a liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta exibiu o potencial de corrosão mais nobre (-292 mV), além da mais baixa densidade de corrente, em torno de  $12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . A liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta contém 35% Nb e a sua microestrutura é metaestável  $\beta$ , assim apresenta um módulo de elasticidade de  $\sim 55 \text{ GPa}$  o que evidencia a boa influência do Nióbio como elemento de liga para o Titânio.

Segundo o diagrama de fases esquemático para ligas de Titânio-Nióbio (Figura 4), há somente três fases estáveis no sistema binário Ti-Nb, mas, no entanto a transformação  $\beta \rightarrow \alpha$  é lenta, permitindo que ocorram algumas transformações metaestáveis. A fase  $\beta$  sofre dois tipos de transformação martensítica durante o resfriamento rápido,  $\alpha'$  hexagonal e  $\alpha''$  ortorrômbica. A fase  $\omega$  hexagonal é causada pela instabilidade da fase  $\beta$ , decorrente do processo de resfriamento. Muitas vezes é uma fase em transição da fase  $\beta$  para a fase  $\alpha$  que pode ocorrer devido a tratamentos térmicos [ZHANG, LIU & ZHANPEN, 2001].

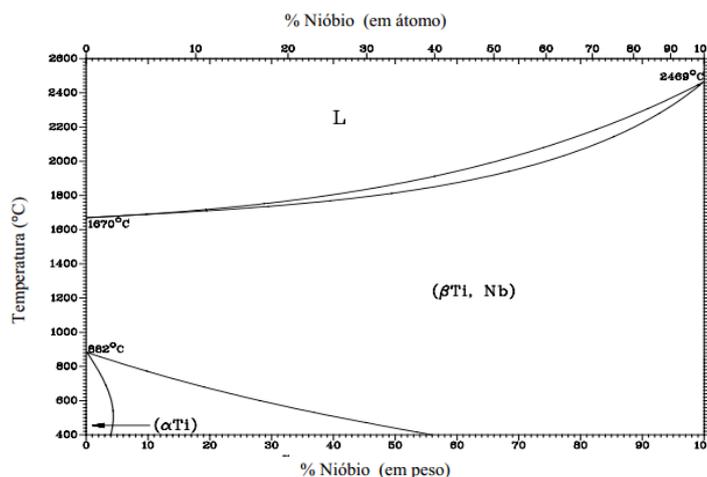


Figura 4. Diagrama de fases para a liga Ti-Nb [ASM – American Society for Metals Handbook. Alloy Phase Diagrams. v.3. 1990].

### 2.1.3 Principais propriedades em implantes

Os materiais usados para aplicações intracorporais devem levar em consideração primeiramente a biocompatibilidade, não serem tóxicos e nem cancerígenos e, causar a menor reação alérgica possível aos tecidos hospedeiros. Além disso, devem ser quimicamente estáveis e possuir elevada resistência à corrosão, pois serão submetidos a ambientes agressivos. Além disso, devem ser resistentes à deformação plástica, mas ao mesmo tempo

possuir baixo módulo de elasticidade, combinando resistência ao desgaste e à fadiga para suportar diversas tensões no meio corrosivo do corpo humano [DAVIS, 2003; SUN, CHANG & HUANG, 2012].

### 2.1.3.1 Resistência mecânica em biomateriais

A definição do tipo de material que poderá ser utilizado em uma aplicação específica são as propriedades mecânicas deste material. Para o uso em implantes, algumas das propriedades de grande importância são a dureza, resistência à tração, ductilidade, módulo de elasticidade e fadiga [DAVIS, 2003; CHANG & HUANG, 2012].

A dureza é uma medida da resistência de um material à deformação plástica localizada. A resistência à tração se toma como o ponto máximo do nível de *stress* na curva tensão-deformação, que representa a tensão de tração máxima que pode ser suportada por uma amostra.

Já a ductilidade representa uma medida do grau de deformação plástica que foi suportado até o momento de fratura de um material. Finalmente a resistência à fadiga é a resistência à ruptura progressiva de materiais sujeitos a ciclos repetidos de tensão ou deformação, essa propriedade determina o sucesso em longo prazo do implante submetido à carga cíclica [GUO *et al.*, 2013].

O módulo de elasticidade também chamado módulo de Young, resulta de uma tensão aplicada e a deformação elástica do material. O comportamento elástico segue a Lei de Hooke apresentada abaixo, onde o módulo de elasticidade pode ser considerado como a resistência de um material à deformação elástica.

$$\sigma = E \times \epsilon \quad [1]$$

Onde: **E**= Módulo de Elasticidade; **ε**= Deformação e **σ**= Tensão Aplicada.

Cabe ressaltar que, o módulo de elasticidade do osso varia entre 4 e 30 GPa, dependendo do tipo de osso, a sua localização no corpo e a sua função fisiológica. Esta propriedade é particularmente importante para a substituição de tecido rígido [NIISUMI, 2007].



Quando o conjunto osso-implante é submetido a tensões; como no implante de quadril, pode ocorrer o fenômeno de “*stress shielding*”, onde há a reabsorção do osso natural e o desligamento do implante a longo prazo é devido à diferença do módulo de elasticidade entre o osso natural e o implante metálico. Este fenômeno é uma das causas primárias que requerem revisão cirúrgica [RACK & QAZI, 2006].

Os Aços Inoxidáveis e as ligas de Cromo-Cobalto apresentam módulos de elasticidade entre 205 e 240 GPa, já o Titânio e suas ligas ortopédicas possuem um módulo de elasticidade menor, podendo variar entre 55-125 GPa [LONG & RACK, 1998]. Os materiais que possuem uma maior diferença de valores do módulo de elasticidade quando comparados com o osso (10-40 GPa), geram maior efeito de “*stress shielding*” nos implantes.

Tabela 3. Propriedades Mecânicas do Titânio e suas ligas, Nióbio e Osso Natural [GUEETHA *et al.*, 2009].

<b>Material</b>	<b>Limite Elástico (MPa)</b>	<b>Resistência à tração (MPa)</b>	<b>Alongamento %</b>	<b>Módulo de elasticidade (GPa)</b>
<b>Osso</b>	30-70	70-150		~30
<b>Titânio grau 1</b>	170	240	24	~100
<b>Titânio grau 2</b>	280	340	20	
<b>Titânio grau 3</b>	380	450	18	
<b>Titânio grau 4</b>	480	550	15	
<b>Nióbio</b>	105	195	25	~110
<b>Ligas de Titânio</b>	896	965	10 – 15	~130

Pelos dados apresentados na Tabela 3 referentes ao limite elástico, alongamento e resistência a tração do Titânio e Nióbio em comparação com o osso, é possível observar que o limite elástico das ligas de Titânio é



aproximadamente 3x maior quando comparado com o Titânio puro e 12x maior que o osso. O limite elástico é um indicativo da tensão que um material pode suportar antes de sofrer deformação plástica e então, as ligas de titânio são superiores nessa propriedade, bem como na resistência à tração.

Como mencionado anteriormente, as ligas a base de Ti-Nb são uma opção importante para uso em implantes utilizados na substituição de tecidos duros, devido, principalmente, ao módulo de elasticidade, que é baixo quando comparado com outros biomateriais. A fim de obter um módulo de elasticidade ainda menor do que apresenta a liga Ti-40Nb, Calin e pesquisadores estudaram a influência da adição de Índio (In) na liga de Titânio com teor de 40% de Nióbio. Através da análise de curvas de tensão x deformação, obtiveram o valor do módulo de Young, tensão máxima de ruptura e outros parâmetros. A partir dos resultados, observaram uma diminuição do módulo de elasticidade de 69 GPa para 49 GPa com a adição de 5 m/m.% In na liga. Porém, a tensão máxima de ruptura manteve-se maior na liga Ti-40Nb do que na liga Ti-40Nb-5In, sendo este limite de 0,616 GPa e 0,511 GPa, respectivamente. Estes resultados indicam que o módulo de elasticidade da liga Ti-40Nb pode ser reduzido com a adição de um terceiro elemento de liga como o Índio, mas outras propriedades mecânicas, também necessárias na aplicação biomédica, podem ser comprometidas. Observou-se neste estudo, um valor de módulo de elasticidade para a liga Ti-40Nb de 69 GPa à temperatura ambiente, o qual pode ser considerado muito adequado quando comparado com as ligas comerciais mencionadas neste estudo [CALIN *et al.*, 2011].

A melhora nas propriedades mecânicas da liga contendo Nióbio, desenvolvida para aplicações biomédicas, Ti-24Nb-4Zr-8Sn através de processos de conformação mecânica a quente foi pesquisada por Hao e colaboradores. Também, mediante as curvas de tensão x deformação foram obtidos valores de tensão de ruptura de aproximadamente 1150 MPa para amostras sujeitas à laminação e 800 MPa para amostras sujeitas ao forjamento à quente. Com relação à dureza, as amostras conformadas por laminação e forjamento a quente também apresentaram melhorias, sendo que as amostras laminadas apresentaram dureza de 265 HV, e as amostras forjadas a quente apresentaram uma dureza de 215 HV. Já nestas medidas do módulo de

elasticidade, observou-se apenas uma pequena variação de 52 a 56 GPa nas amostras. Vale ressaltar que os valores de dureza e módulo de elasticidade apresentados por esta liga, são comparáveis às ligas comerciais. E, além disso, como este estudo demonstra, estas propriedades podem ser melhoradas por processos de conformação à quente [HAO *et al.*, 2011].

O Nióbio quando está ligado ao Titânio, além de resultar numa redução do módulo de elasticidade, pode aumentar a resistência à corrosão desta liga devido às mudanças na microestrutura. [DA SILVA *et al.*, 2012 ; GRIZA *et al.*, 2013; GUO *et al.*, 2013].

### **2.1.3.2 Resistência à corrosão e estabilidade termodinâmica em implantes.**

O Nióbio pertence à família de metais de tipo válvula juntamente com o Tântalo, Titânio, Zircônio, Háfnio, Alumínio, Molibdênio e Tungstênio. Estes metais possuem a característica comum que é a formação de uma camada de óxido passiva do tipo barreira, geralmente amorfa, onde esta camada aumenta a resistência à corrosão destes metais e suas ligas [MARDARE *et al.*, 2014; STARIKOV *et al.*, 2007]. Se houver a dissolução desta película passiva na superfície do implante, pode ocorrer também a liberação de íons metálicos. Essa é a razão principal pela qual é necessário que os implantes permaneçam estáveis no corpo humano [DAVIS, 2009].

Os óxidos de tipo barreira que são formados normalmente sobre o metal Titânio é o dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) e sobre o metal Nióbio é o pentóxido de nióbio ( $Nb_2O_5$ ) [ASM AMERICAN SOCIETY FOR METALS HANDBOOK COMMITTEE, 1992].

Starikov e colaboradores [2007] realizaram um estudo comparativo da passivação das superfícies do Titânio e Nióbio, onde foi observado que o filme passivo reduz os efeitos de corrosão desses metais em meios ácidos. Concluiu-se também que a melhor forma de se obter esta passivação é por oxidação anódica por métodos eletroquímicos.

O crescimento anódico de películas de óxidos em meios aquosos obedece as condições do Modelo de Alto Campo (*High Field Model* – HFM), onde

é pressuposto que a espessura da película de óxido possui um crescimento linear com o aumento do potencial aplicado. Esse modelo é representado pela seguinte expressão:

$$j = A \exp (B\varepsilon) \quad \varepsilon = E/l \quad [4]$$

Onde:  $j$ = densidade de corrente em  $A/cm^2$ , responsável pela formação do filme óxido;  $\varepsilon$ = campo elétrico, da ordem de  $10^6$  V/cm;  $E$ = potencial aplicado;  $l$ = espessura do filme e  $A$ ,  $B$  = constantes (parâmetros dependentes da temperatura).

A morfologia dos óxidos formados anodicamente sobre metais válvula, tem sido descrita como uma estrutura de óxido de dupla camada. A estrutura do óxido de dupla camada é composta da seguinte maneira: uma camada interna de óxido compacto e uma camada externa de óxido poroso. A camada compacta interna é responsável pela passivação do óxido e também pela queda de potencial através da película de óxido [ASM AMERICAN SOCIETY OF METALS HANDBOOK COMMITTEE, 1992].

O dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) é a forma mais estável dos óxidos de Titânio e pode ser obtido anodicamente segundo a reação:



Já o pentóxido de Nióbio ( $Nb_2O_5$ ), mais estável, obedece à reação anódica em meio aquoso:



Quando se estuda a estabilidade de metais, um diagrama muito usado é o de Pourbaix. Nestes diagramas, que representam a variação do potencial termodinâmico em relação ao pH do meio aquoso, é possível conhecer as regiões de corrosão, imunidade e passivação de um metal [POURBAIX, 1984]. O diagrama de Pourbaix para o Titânio, apresentado na Figura 5, mostra as regiões de potencial e pH onde o óxido deste metal mantém-se termodinamicamente estável. Cabe mencionar que não há informações cinéticas neste tipo de diagrama.

O diagrama apresenta a estabilidade termodinâmica das várias fases químicas, como metais, íons metálicos e óxidos, em função do potencial de eletrodo e do pH do eletrólito. A seção de imunidade corresponde à seção de estabilidade do Ti, a região de passividade corresponde à região de estabilidade dos óxidos  $TiO$ ,  $TiO_2$  e  $TiO_3$ , conforme a Figura 4 [MARINO, 2001].

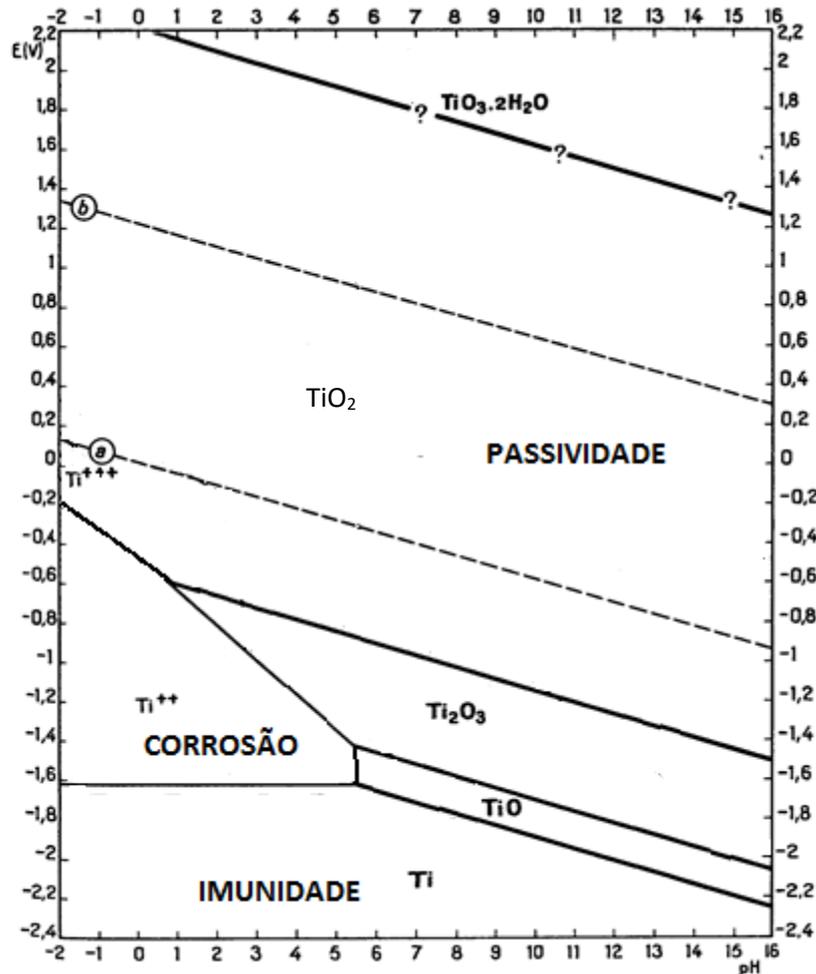


Figura 5. Diagrama de Pourbaix para o Ti em meio aquoso: representação dos potenciais de equilíbrio (E) em relação ao pH [POURBAIX, 1963].

Nos diagramas de Pourbaix, as linhas (a) e (b) representam o equilíbrio de decomposição água com evolução de hidrogênio e oxigênio, respectivamente. A região entre as duas linhas representa uma área onde a molécula de água é estável no que diz respeito ao oxigênio e hidrogênio. Acima da linha de (b) (condições de oxidação), a água decompõe oxigênio em forma de gás. Abaixo da linha (a) (condições redutoras), a água decompõe-se em forma de hidrogênio gasoso.

Na Figura 6, está apresentado o diagrama do equilíbrio de potencial e pH para um sistema de Nióbio em água a 25°C. A Figura apresenta as condições termodinâmicas de imunidade e passividade do Nióbio. A região onde se forma o monóxido de Nióbio (NbO) é termodinamicamente instável em qualquer valor de pH (entre as linhas 1 e 2), nestas condições o NbO mudará seu estado de oxidação. Na região onde se forma o dióxido de Nióbio (NbO<sub>2</sub>), o componente também é termodinamicamente instável na presença de água e soluções aquosas em qualquer valor de pH. Então, o NbO<sub>2</sub> se transformará a pentóxido de Nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), que é a forma termodinamicamente mais estável em presença de água e soluções ácidas, alcalinas e neutras [POURBAIX, 1963].

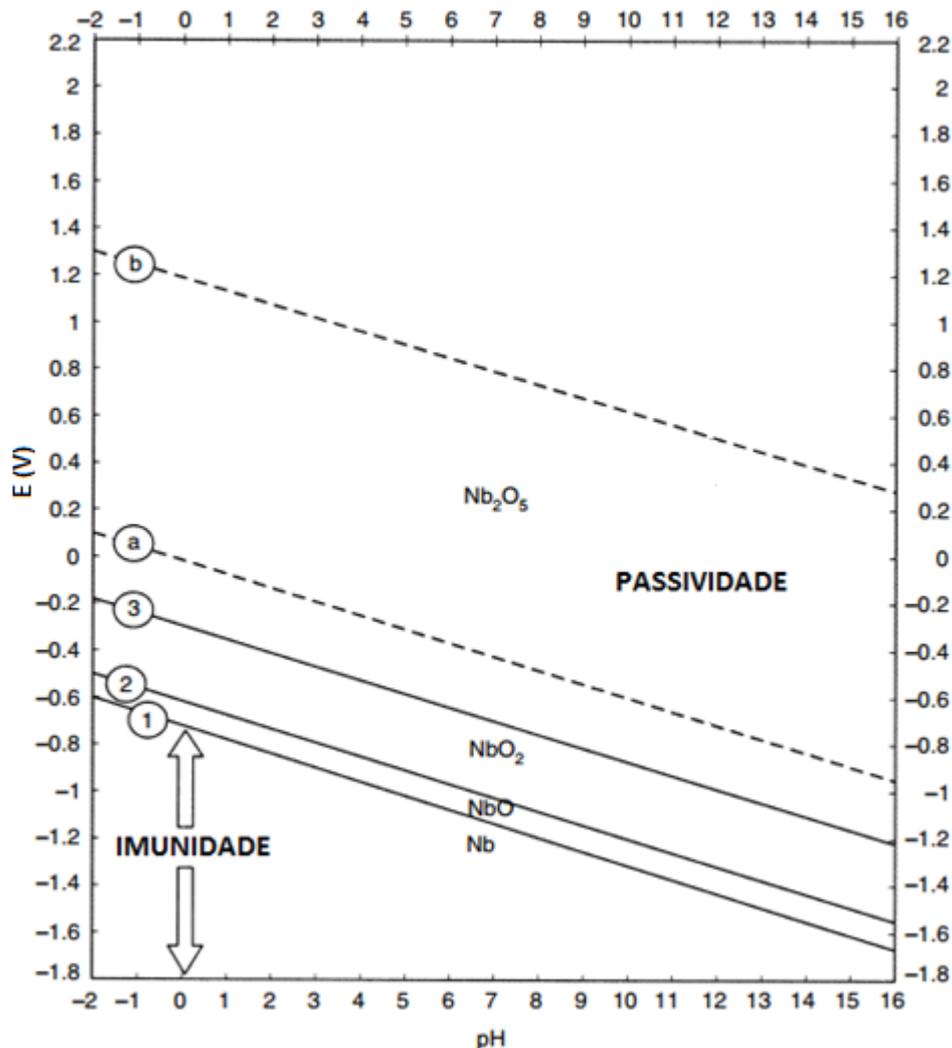


Figura 6. Diagrama de Pourbaix para o Nb em meio aquoso: representação dos potenciais de equilíbrio (E) em relação ao pH [ASM HANDBOOK, 2005].

### 2.1.3.2.1 Tipos de corrosão em implantes e meios corrosivos

Os tipos de corrosão que se apresentam em ligas utilizadas para aplicações biomédicas são comumente: Corrosão por pites, corrosão sob fadiga, corrosão sob tensão e corrosão galvânica. A corrosão por pites é uma forma de ataque corrosivo localizado, resultando em danos ao implante, uma vez que leva à liberação de íons metálicos. Isso ocorre quando a película de óxido de proteção é danificada em contato com determinados meios e libera os íons metálicos aos meios como fluidos corpóreos. Este tipo de corrosão não pode ser tolerado nos implantes médicos [ASM AMERICAN SOCIETY FOR METALS HANDBOOK COMMITTEE, 1992; DAVIS J. , 2003; CALLISTER & RETHWISCH, 2010].

Já a corrosão sob fadiga ocorre devido à combinação de danos mecânicos associado a movimentos cíclicos com as reações eletroquímicas que levam à ruptura ou falha do metal. Na escolha de um material para implante de suporte de carga e aplicações de movimentos cíclicos, a resistência à corrosão sobre fadiga deve ser analisada. O ataque corrosivo é influenciado eletroquimicamente pelo tipo de solução, o pH da solução, o teor de oxigênio e de temperatura sendo que o dano mecânico, ocorre pela frequência do *stress* cíclico. Estudos da resistência à corrosão empregando o teste de corrosão sob fadiga de torção reversível, apresentados na literatura, indicaram que a liga de Ti-6Al-4V possui resistência superior à corrosão sob fadiga em relação ao Aço inoxidável 316L e às ligas de Cobalto-Cromo. Este teste foi realizado em um meio fisiológico de Hanks a 37°C, simulando a temperatura e os fluidos corpóreos [ASM AMERICAN SOCIETY FOR METALS HANDBOOK COMMITTEE, 1992; DAVIS J. , 2003; CALLISTER & RETHWISCH, 2010].

Já a corrosão sob tensão é causada quando um metal está sujeito constantemente à tensão de tração num ambiente corrosivo. Este tipo de corrosão difere da corrosão sobre fadiga quando ao *stress* submetido e na forma da fissuração produzida. As trincas da corrosão sobre tensão são muitas vezes ramificadas e as fissuras na corrosão sob fadiga seguem uma única direção [ASM AMERICAN SOCIETY FOR METALS HANDBOOK COMMITTEE, 1992; DAVIS J. , 2003; CALLISTER & RETHWISCH, 2010].

Por fim, a corrosão galvânica se refere à uma reação entre metais distintos, onde as diferenças de potencial entre os vários metais ou ligas estabelecem um fluxo de elétrons, quando os mesmos estão ligados eletricamente numa solução condutora. A direção do fluxo, e conseqüentemente, o comportamento galvânico, depende do qual metal é mais ativo, então o metal menos nobre torna-se o ânodo e o metal mais nobre o cátodo [ASM AMERICAN SOCIETY FOR METALS HANDBOOK COMMITTEE, 1992: DAVIS J. , 2003: CALLISTER & RETHWISCH, 2010].

Medições eletroquímicas *in vitro* podem ser realizadas em ambientes controlados como as condições de temperatura (36-37 °C) e de concentração de íons de hidrogênio no corpo humano (pH 7,4). Para essas técnicas, são necessárias soluções aquosas semelhantes aos fluidos corpóreos, sendo que as soluções mais comumente utilizadas são a solução de Hank's e Ringer, que são eletrólitos contendo íons cloreto em torno de 0,9% em massa [DAVIS, 2003; RATNER, 2004].

O análise da resistência à corrosão usando a solução de Hanks e meios aquosos contendo íons cloreto, foi avaliada nos estudos de alguns autores tais como Yangtao, Yand & Tandong [2008] em ligas de TiNi, Wang & Zheng [2009] em liga de Ti-Nb e Marino e colaboradores [2006] na liga comercial Ti-6Al-4V.

No ano 2008, Yangtao e colaboradores usaram a solução de Hanks com pH de 5,5, 7,2 e 9,0 para estudar o coeficiente de fricção entre uma liga de TiNi e o osso humano. Como esta liga de memória de forma é conhecida por possuir características especiais para ser utilizada em implantes, se analisou o coeficiente que determina o mecanismo de desgaste da liga em um meio aquoso que simula o ambiente do corpo humano. Neste estudo se concluiu que o coeficiente de fricção é menor (0,3) na solução de Hanks ácida que na solução de Hanks alcalina (0,7) nas amplitudes testadas (0 até 300 D/ $\mu\text{m}$ ), o que pode indicar que a magnitude do coeficiente de fricção pode ser intermediária no corpo humano, que é um ambiente neutro (pH 7,4).

Outro exemplo da importância da utilização de meios que simulam fluidos corpóreos foi apresentado no estudo da resistência à corrosão das superfícies da liga Ti-16Nb e Ti cp realizado por Wang & Zeng no ano 2009. Neste trabalho foram comparadas ambas as ligas mediante análise das curvas de polarização



anódica na região de -0,5 a 2,5 V. O filme passivo indicou ser estável e por meio de um estudo de XPS (Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios x) foi possível observar que possuía óxidos da forma  $TiO_2$  e  $Nb_2O_5$ . Então, foi concluído que a liga de TiNb apresentava maior resistência à corrosão e estabilidade do filme passivo, além da boa biocompatibilidade, tanto como o Ti cp mediante análise de citotoxicidade. Neste estudo a solução de Hanks foi utilizada com um pH de 7,4.

Em trabalhos já realizados por este grupo de pesquisa, Marino e seus colaboradores [2006], utilizaram um meio contendo íons de cloreto (sangue artificial) para analisar a estabilidade do filme anódico da liga Ti-6Al-4V e Ti cp. Neste estudo, os óxidos anódicos foram obtidos potenciodinamicamente e, concluiu-se que os filmes passivos sobre a liga eram estáveis até 5,0 V a 37°C e 6,0 V a 25°C protegendo o material contra o processo corrosivo. Já com potenciais mais altos, em torno de 8,0 V, a corrosão localizada se estabelecia.

#### **2.1.4 Estudo de estabilidade e caracterização por métodos eletroquímicos**

Os materiais biomédicos podem ser analisados por métodos eletroquímicos, onde esta caracterização prevê a reação base da corrosão dos metais e a sua estabilidade em meios que simulam condições fisiológicas. Estas técnicas são necessárias para prever o comportamento da corrosão dos materiais e para simular a utilização dos materiais em aplicações cirúrgicas [CALDERÓN, MATTOS & BARCIA, 2006].

Vários estudos têm sido realizados para avaliar a resistência à corrosão e estabilidade eletroquímica dos biomateriais mediante técnicas eletroquímicas. Por exemplo, a liga comercial Ti-6Al-4V que é utilizada em muitos estudos como uma referência, foi comparada com a liga Ti-40Ta após tratamentos térmicos, em um estudo realizado no ano 2010, por Trillo e pesquisadores. Neste estudo da resistência à corrosão, as curvas potenciodinâmicas foram analisadas a 0,17 mV/s em meio de Plasmalyte™ (solução aquosa que simula fluídos corpóreos). Este estudo mostrou que a liga Ti-40Ta é mais resistente em meios corrosivos que a liga comercial Ti-6Al-4V visto que o filme passivo que se forma na liga se mantém mais estável em baixas densidades de corrente.

Por métodos eletroquímicos é possível analisar a estabilidade dos filmes passivos formados na superfície dos biomateriais. Nam & Kim [2010], realizaram um estudo do efeito da adição do Nióbio nas propriedades eletroquímicas das ligas de aço. Neste estudo foram obtidas as curvas potenciodinâmicas e potencioestáticas e os espectros de Espectroscopia por Impedância Eletroquímica (EIS) a fim de se avaliar a resistência à corrosão e estabilidade dos filmes superficiais. Para realizar estas medições, foi utilizada uma solução de ácido sulfúrico (10 m/m.% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e as curvas potenciodinâmicas indicaram que a presença do Nióbio diminuía o valor da densidade de corrente no ambiente corrosivo. Já a análise por EIS permitiu a caracterização da melhor resistência à corrosão nas ligas com o aumento do teor de Nióbio. Por XPS analisou-se a composição química das superfícies e foi detectado a presença dos óxidos de Nióbio que formaram um filme protetor na superfície do aço inoxidável austenítico, o qual inibia o ataque corrosivo.

## 2.2 Cenário científico: estudos de estabilidade eletroquímica e resistência à corrosão

### 2.2.1 Titânio e Nióbio

Vários estudos têm sido realizados para avaliar a resistência à corrosão do Titânio puro, porém em busca da melhora desta propriedade, encontram-se descritos na literatura alguns estudos do Titânio ligado a elementos como Zircônio [FERREIRA *et al.*, 2010], Níquel [MCMAHON *et al.*, 2012] e Nióbio [GUNZE *et al.*, 1999; SOWA *et al.*, 2014].

A estabilidade eletroquímica do filme de óxido superficial e a resistência à corrosão do Titânio ligado ao Zircônio (Ti-50Zr) foram analisadas por Ferreira e colaboradores em 2010. Neste estudo empregou-se a técnica de potencial de circuito aberto (Eca). Os óxidos foram obtidos potenciodinamicamente até 8,0 V em meio fisiológico de Ringer e outros meios ácidos para comparação dos resultados. Comprovou-se neste trabalho, o favorecimento da resistência à corrosão pela presença do Zircônio, devido a obtenção de óxidos anódicos mais estáveis do que no Titânio puro tanto na solução de Ringer, como nas outras soluções ácidas (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H, e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>).



Já na pesquisa de Gunzel e colaboradores realizada em 1999, se aplicaram as técnicas potenciodinâmicas para investigar a resistência à corrosão do Titânio cp e a liga comercial Ti-6Al-4V, agora, com a deposição de filmes finos de Nióbio mediante a técnica de *sputtering*. A deposição de Nióbio foi feita para melhorar a estabilidade eletroquímica da superfície do Titânio cp e da liga comercial, e então, melhorar a sua resistência à corrosão. Neste estudo foi utilizado ácido clorídrico, o qual simula as condições fisiológicas do ambiente dentário. Concluiu-se pelas curvas potenciodinâmicas, que o filme superficial de Nióbio quando depositado, aumentava a resistência à corrosão da superfície do Ti cp e a liga Ti-6Al-4V.

O efeito do Nióbio quando ligado com Titânio foi explicado por Sowa e colaboradores [2014] em um estudo da análise da resistência à corrosão do Nióbio puro, após ser submetido a passivação anódica em uma solução de ácido fosfórico. Neste estudo foi utilizada a análise de potencial de circuito aberto (Eca) para se avaliar a estabilidade da superfície do Nióbio cp em comparação com o Nióbio puro anodizado. Foi concluído que o Nióbio puro em, contato com uma solução aquosa, reage prontamente com as moléculas de água presentes as quais levam à formação de óxido de Nióbio pentavalente ( $Nb_2O_5$ ), que funciona como uma barreira protetora.

Em um trabalho dos pesquisadores Robin & Rosa [1999] foi avaliada a resistência à corrosão, ductilidade e densidade do Nióbio puro e a influência nestas propriedades, quando ligado ao Tântalo para fins médicos. Nestes estudos os testes de corrosão foram feitos em 5, 10, 15 e 30 m/m.% HCl e em 20, 40, 60 e 80 m/m.%  $H_3PO_4$  nas diferentes temperaturas: 100°C, 150°C e 200°C. Neste trabalho foi observado que a resistência à corrosão das ligas dependia da temperatura, da concentração dos eletrólitos utilizados e do teor Tântalo depositado, mesmo que o Nióbio já apresentasse baixas taxas de corrosão (4,4  $\mu\text{m}/\text{ano}$ ) em 70 m/m.% de  $H_3PO_4$  a 50°C por exemplo. A resistência à corrosão melhorou também com o aumento do teor de Tântalo onde na liga Nb-20Ta obteve-se a taxa de 0,3  $\mu\text{m}/\text{ano}$  nas mesmas condições.

Mesmo que a pesquisa antes mencionada foi realizada para aplicações biomédicas em geral, uma aplicação específica da utilização de Nióbio na biomedicina foi analisada alguns anos depois por O'Brien, Stinson & Carroll para



uso das ligas de Nióbio na criação de *stents* cardíacos. Nesta aplicação em específico, o Nióbio, o Tântalo e o Titânio são materiais requeridos por causa da baixa susceptibilidade magnética. Esta propriedade é importante nesta aplicação, pois a susceptibilidade magnética pode interferir quando se realizam exames de ressonância magnética, os quais são muito necessários em pacientes com patologias cardíacas que utilizam *stents*. Nesta aplicação, é preciso analisar, além das propriedades anticorrosivas, as propriedades mecânicas de módulo de elasticidade, alongação e resistência a tração do material devido a função que realiza dentro do corpo humano. Assim, foi realizado um estudo comparativo da liga comercial Nb-1Zr utilizada em processos industriais com a liga Nb-28Ta-3,5W-1,3Zr que foi proposta por O'Brien e colaboradores como possível liga para fabricação de *stents* cardíacos, onde concluiu-se que a liga proposta apresentava resistência à tração mais alta (429 MPa) que a liga industrial (290 MPa), apresentando assim um maior limite elástico (350 MPa ao invés de 163 MPa). Além disso, um maior módulo de elasticidade, que foi 129 GPa para a liga Nb-28Ta-3,5W-1,3Zr e 102 GPa para a liga Ti-1Zr. Nesta aplicação específica, um valor alto de módulo de elasticidade é benéfico, porém, como mencionado anteriormente não é desejável em aplicações ortopédicas.

## 2.2.2 Estudos sobre ligas de Ti-Nb

Na literatura são descritos alguns estudos sobre a estabilidade eletroquímica do TiNb [READ, 1978; DA SILVA *et al.*, 2012; MCMAHON *et al.*, 2012] e das propriedades mecânicas geralmente ligadas à um terceiro elemento, como Estanho [GRIZA *et al.*, 2013; GUO *et al.*, 2013], Zircônio [MAJUMDAR, SING & CHAKRABORTY, 2011; TOKER *et al.*, 2011; NIE *et al.*, 2013], Alumínio [MATLAKHOVA, MATLAKHOV & MONTEIRO, 2007; MILOSEV, KOSEC & STREHBLOW, 2007], Cromo e [SLOKAR & MATKOVI 2011] Molibdênio [ALMEIDA *et al.*, 2014].

A relação entre a dureza e módulo de elasticidade (*strength to modulus ratio*) é utilizada para avaliar o desempenho dos biomateriais que exigem um baixo módulo de elasticidade e alta dureza. Esta relação foi pesquisada em ligas de Ti-xNb-9Zr, onde o teor de Nióbio variou entre 5, 10 e 15 m/m.%. Os efeitos da presença do Nióbio foram avaliados nas propriedades mecânicas de módulo

de elasticidade, microestrutura e dureza a fim de obter uma relação entre dureza e módulo, e compará-la com outras ligas utilizadas para aplicações biomédicas. No estudo da microestrutura, observou-se a fase hexagonal ( $\alpha'$ ) nas ligas que continham entre 5 e 10 m/m.% de Nióbio e pequena quantidade da fase ortorrômbica ( $\alpha''$ ) na liga Ti-15Nb-9Zr. A estrutura das ligas de Titânio-Nióbio varia com o teor de Nióbio adicionado e o processamento termomecânico na preparação metalúrgica, como será discutido mais adiante. A liga que apresentou o módulo de elasticidade mais baixo foi a liga Ti-15Nb-9Zr, onde o valor medido foi de 39 GPa, superando à liga Ti-10Nb-9Zr que apresentou um módulo de elasticidade de 67,2 GPa e a liga Ti-5Nb-9Zr (72,4 GPa). Neste estudo, a dureza foi medida somente na liga que apresentou menor módulo de elasticidade, obtendo-se um valor de 0,850 GPa. Assim foi possível obter uma relação entre a dureza e o módulo de elasticidade, sendo esta igual a 22. As ligas Ti-6Al-4V e o Ti grau 2 já foram estudadas por pesquisadores e apresentaram razões de 8 e 4, respectivamente [LIU *et al.*, 2013], o que representa que as ligas a base de Titânio e Nióbio com teores de Nióbio acima de 15% apresentam uma relação maior entre baixo módulo de elasticidade e alta dureza do que as ligas comerciais antes mencionadas.

Em 2012, foram comparadas a liga Ti-26Nb e a liga Ni-49,2Ti (já utilizada comercialmente em aplicações biomédicas como liga de memória de forma). O material contendo Nióbio foi proposto por McMahon e colaboradores como substituto da liga comercial, a qual apresentou limitações devido à liberação dos íons metálicos de Níquel, que poderiam ser muito tóxicos. Neste trabalho, os pesquisadores estudaram a resistência à corrosão das ligas e a sua citotoxicidade. Para avaliar a resistência à corrosão foram utilizadas medidas potenciodinâmicas em solução fisiológica de Hanks a 37°C, onde os potenciais variaram de desde -1000 mV até 1000 mV. Os resultados finais indicaram que a liga de Ti-26Nb poderia ser uma alternativa para as ligas TiNi já utilizadas comercialmente, visto que estas apresentaram maior resistência a corrosão. No caso do estudo potenciodinâmico, por exemplo, a liga de Titânio contendo Níquel, apresentou um potencial de *breakdown* de aproximadamente 400 mV, enquanto que a liga contendo Nióbio, apresentou passividade ainda até 1000 mV. A resposta foi correlacionada com os resultados dos testes de citotoxicidade, os

quais mostraram menor citotoxicidade da liga Ti-26Nb sob condições de cultura estática [MACMAHON, 2012].

A resistência à corrosão de ligas de Titânio-Nióbio também foi analisada por outros pesquisadores. No 2013, Biesiekierski e colaboradores, e Tavares e colaboradores realizaram estudos da resistência à corrosão das ligas de Ti-Nb com os elementos Rutênio e Silício, respectivamente. Biesiekierski analisou uma liga de Ti-20Nb-xRu, onde  $x = 0, 0,5, 1,0$  e  $1,5$  m/m.%, utilizando medidas de polarização potenciodinâmica. Em solução fisiológica de Hanks. A liga Ti-20Nb apresentou menor taxa de corrosão ( $0,3\pm 0,2$  mm/ano) que a liga comercial Ti-6Al-4V e o Ti cp ( $0,4\pm 0,2$  mm/ano para ambas) aqui utilizados como controle na pesquisa. Mas, quando ligado ao Rutênio, a taxa de corrosão diminuiu num máximo de 0,05 sendo que a liga Ti-20Nb-0,5Ru apresentou um valor de  $0,25\pm 0,07$  mm/ano [BIESIEKIERSKI, 2013]. Já Tavares e colaboradores avaliaram uma porcentagem ainda mais alta de Nb na liga, isto é, a liga Ti-35Nb-xSi onde  $x = 0, 0,15, 0,35$  e  $0,55$  at.%. Estas ligas foram estudadas empregando também a técnica de polarização potenciodinâmica, potencial de circuito aberto (Eca) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS). O estudo foi similar ao mencionado anteriormente, mas neste caso, utilizou-se a solução aquosa de cloreto de sódio ( $142$  mmol L<sup>-1</sup> NaCl). A taxa de corrosão da liga Ti-35Nb foi de  $0,49$  µm/ano, a qual diminuiu para um valor máximo de 0,05 na liga Ti-35Nb-0,35Si, que apresentou uma taxa de corrosão de  $0,44$  µm/ano. Em síntese, a liga Ti-35Nb apresentou taxas de corrosão consideravelmente baixas [TAVARES, 2013].

Com o mesmo teor de Nióbio, a liga Ti-35Nb associada a um terceiro elemento foi pesquisada por outro autor, neste caso para avaliar as propriedades mecânicas de módulo de elasticidade, ductilidade e resistência à tração. Griza e colaboradores [2010] adicionaram xSn na liga, onde  $x = 2,5, 5,9$  e  $7,5$  m/m.%. Empregando a técnica de nanoindentação, todas as ligas foram submetidas a tratamentos térmicos. Assim, a liga Ti-35Nb apresentou um módulo de elasticidade de  $73,9$  GPa porém a liga que apresentou o menor módulo de elasticidade foi a Ti-35Nb-2,5Sn, sendo este na magnitude de  $65,8$  GPa. Efetivamente uma pequena quantidade de Estanho, resultou num menor valor de módulo de elasticidade. Esta característica, como foi discutida nos tópicos anteriores, é requerida em possíveis biomateriais.



Estudo semelhante foi realizado por Majumdar e colaboradores [2011] ao analisar a presença do Zr na liga Ti-13Zr-13Nb destinada para uso biomédico de *load bearing* (suporte de carga). Neste trabalho foi observado que a presença de Zr aumenta a resistência à tração das ligas. A liga que apresentou melhores resultados foi a de Ti-13Zr-13Nb submetida a deformação a 800°C seguido por esfriamento com água. O módulo de elasticidade foi de 74 GPa, limite elástico de 924 MPa e resistência a tração de 1047 MPa. Nesta pesquisa, no entanto, o baixo módulo de elasticidade é atribuído à presença do Nióbio na liga, o qual variou de 66 a 92 GPa, dependendo do tratamento térmico aplicado. Esta propriedade também foi comprovada por pesquisadores como Read [1978], Da Silva e colaboradores [2012], Slokar e pesquisadores [2011], Toker e pesquisadores, [2011] Nie e colaboradores e [2013] Hayama e colaboradores [2014].

O comportamento de resistência à corrosão da liga de Ti-45Nb foi comparada ao comportamento da liga comercial Ti-11,3Mo-6,6Zr-4,3Sn para aplicações dentárias. A composição química e a microestrutura foram caracterizadas por Espectrometria de energia dispersiva (EDS), Microscópio óptico (MO) e de Difração de raios X (DRX). Para estudar a resistência à corrosão destas ligas realizaram-se as medidas do Potencial de circuito aberto (Eca) e Polarização potenciodinâmica. As medições foram realizadas em saliva artificial com adições de ácido láctico ou fluoreto de sódio, ou ácido láctico com fluoreto de sódio na temperatura de 37°C. Os valores do potencial de circuito aberto indicaram que a resistência à corrosão de ambas as ligas é bastante similar em saliva e saliva ácida, porém a liga Ti-Nb é mais resistente à corrosão em meios contendo fluoreto. A densidade de corrente passiva obtida nas curvas de Polarização potenciodinâmica foi de  $388 \pm 66.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  na liga Ti-Nb e  $1700 \pm 86 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  na liga Ti-Mo em saliva com ácido láctico e fluoreto de sódio, o que pode indicar que a liga Ti-45Nb é mais resistente à corrosão. Desta forma, Bai e colaboradores [2011] consideram a liga TiNb, pode ser usada em fios odontológicos, os quais, em diferentes procedimentos dentários estão expostos a fluoretos.

Com base nos estudos pesquisados na literatura e observando a tendência à melhora das propriedades mecânicas e de resistência à corrosão discutidas em decorrência da presença do Nióbio em teores entre 10-40% nas



ligas de Titânio analisadas, foi preparada para essa pesquisa e estudada a liga metalúrgica Ti-40Nb para a avaliação da estabilidade eletroquímica, resistência à corrosão, dureza e módulo de elasticidade como proposta de possível biomaterial para implantes em aplicações ortopédicas.

## Capítulo III

### 3. Objetivos

#### 3.1 Objetivo geral

Esta pesquisa tem como objetivo geral a análise da resistência à corrosão e caracterização superficial dos biomateriais Ti e Nb comercialmente puros e da liga Ti-40Nb em meio contendo íons de cloreto empregando técnicas eletroquímicas.

#### 3.2 Objetivos específicos

- Por meio da metalografia, caracterizar a microestrutura e distribuição das fases presentes no Ti grau 2, Nióbio comercialmente puro e da liga Ti-40Nb;
- Analisar as propriedades mecânicas de dureza e do módulo de elasticidade dos biomateriais Ti cp, Nb cp e Ti-40Nb por meio da técnica de nanoidentação e Dureza *Vickers*;
- Utilizando as técnicas de Potencial de circuito aberto, Voltametria cíclica e Varredura linear de potenciais, analisar os potenciais de resposta em condições de equilíbrio e em ensaios acelerados para se estudar a resistência à corrosão e estabilidade eletroquímica das superfícies dos biomateriais;
- Mediante a técnica de Espectroscopia de impedância eletroquímica, analisar os parâmetros elétricos de capacitância e resistência para avaliar a estabilidade e tendência à dissolução e corrosão das superfícies a base de Ti e Nb em meios contendo íons cloreto;
- Analisar a morfologia e identificar os elementos químicos presentes nas amostras sólidas para avaliar as condições superficiais dos biomateriais através da Microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia de energia dispersiva;

## Capítulo IV

### 1. Materiais e métodos

#### 4.1 Materiais

O estudo do comportamento eletroquímico e caracterização superficial dos biomateriais foram realizados em três materiais: Titânio comercialmente puro (grau 2) onde as amostras tinham forma geométrica de retângulo e possuíam dimensões 1 cm x 2 cm e 1 mm de espessura, o Titânio grau 2 contém 99,35% de pureza. Esse material foi fornecido pela companhia *Titanium do Brasil Ltda*, São Paulo, SP. O segundo material foi Nióbio comercialmente puro e as amostras tinham forma geométrica de retângulo e possuíam dimensões 1,5 cm x 2,5 cm e 2 mm de espessura, o Nióbio comercialmente puro contém 99,8% de pureza. Esse material foi fornecido pela *Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração CBMM*, Araxá-MG.

E finalmente a liga Ti-40Nb que no processo de preparação da liga, a amostra foi fundida em um forno a arco sob atmosfera de argônio, refundida 10 vezes para garantir homogeneidade. Após a fundição foi feito um tratamento térmico de homogeneização a 950°C por 24h e resfriamento ao forno. Após esta etapa a amostra foi forjada em forja rotativa a frio e então foi realizado um tratamento térmico de solubilização a 900°C por 2 horas para garantir homogeneidade, e finalmente, resfriada em água. A liga foi preparada no Departamento de Materiais e Tecnologia, Faculdade de Engenharia, UNESP – Univ. Estadual Paulista, SP, Brasil em colaboração e parceria científica com a Prof.<sup>a</sup>. Dra. Ana Paula R. Alves Claro.

Para padronização e obtenção de corpos de prova, a liga foi cortada com a técnica eletro-erosão a fio na empresa *Erosão a fio e usinagem ELFF* Curitiba, PR. Estas amostras tinham forma geométrica circular com diâmetro de 1 cm e 2mm de espessura. As amostras utilizadas em todas as etapas das dessa pesquisa são apresentadas na Figura 7.



Figura 7. Amostras utilizadas (a) Titânio comercialmente puro (b) Nióbio comercialmente puro (c) Liga metálica Ti-40Nb.

## 4.2 Célula eletroquímica

Os experimentos de potencial de circuito aberto (Eca) e voltametria cíclica (VC) foram realizados utilizando uma célula eletroquímica para três eletrodos. Esta célula confeccionada em acrílico (Figura 8) possuía (6 x 6 x 8) cm de dimensões e tinha capacidade de aproximadamente 200 ml de solução. Esta célula consiste em uma tampa a qual contém dois orifícios, onde estes eram destinados aos eletrodos de referência (ER) e ao contra eletrodo (CE) e um corpo volumétrico que continha um orifício destinado ao eletrodo de trabalho (ET) cuja área de exposição é de aproximadamente 0,28 cm<sup>2</sup>. Uma folha de aço inox 316-L foi usada para o contato elétrico do eletrodo de trabalho devido ao design da célula eletroquímica.

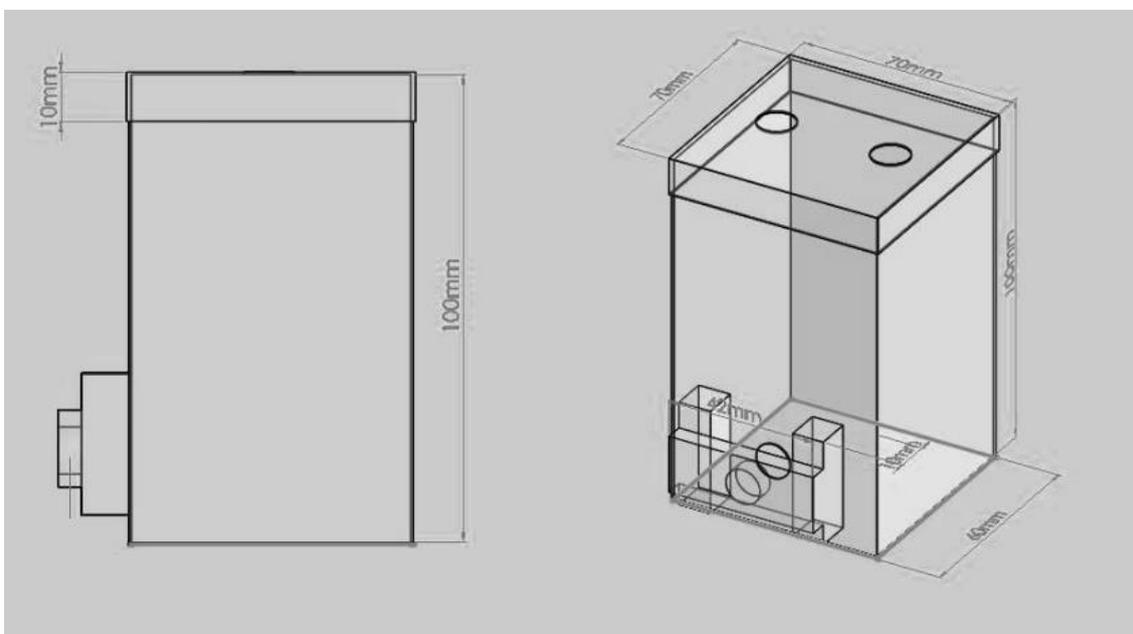


Figura 8. Desenho esquemático da célula eletroquímica de três eletrodos.



### 4.3 Eletrodos

O eletrodo de referência (ER) utilizado na voltametria cíclica (VC), varredura linear de potenciais (VLP) e potencial de circuito aberto (Eca) foi o eletrodo de calomelano saturado (ECS),  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{KCl}_{\text{sat.}}$ , construído em nosso próprio laboratório. Trata-se de um tubo de vidro de 4 mm de diâmetro interno, onde em uma extremidade é colocado uma gota de mercúrio em contato com um fio de Platina já soldado no vidro; sobre o mercúrio é colocado cloreto de mercurioso e finalmente é preenchida a extremidade do tubo com papel de filtro embebido em solução de KCl sat. Na outra extremidade do tubo, a conexão externa é feita soldando-se um fio de Cobre ao fio de Platina. Este é finalmente encaixado com uma junta esmerilhada 14/20 em outro tubo, de diâmetro 8 mm, com uma das extremidades concluída por uma placa de vidro porosa, a qual contém a solução de KCl saturado. O ECS tem um valor nominal de potencial de + 0,242 V com relação ao eletrodo normal de hidrogênio.

O eletrodo auxiliar ou contra eletrodo (CE) utilizado na Voltametria cíclica e Varredura linear de Potenciais foi um fio de platina em forma espiral (Figura 9).

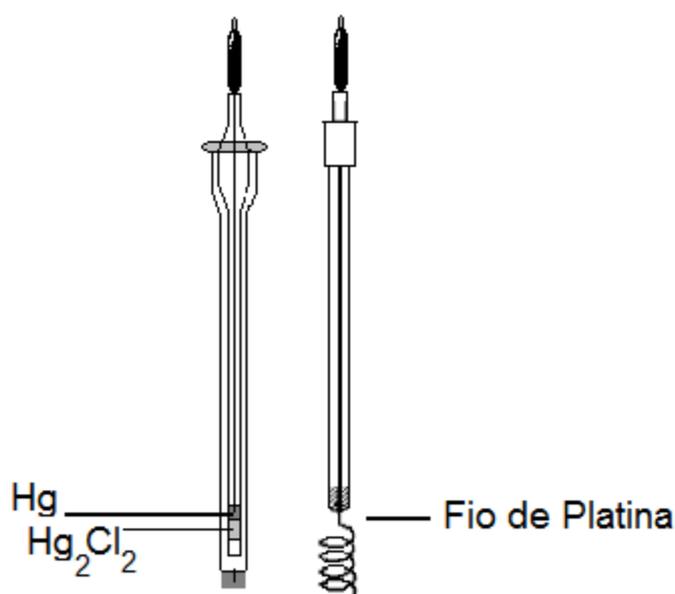


Figura 9. Desenho esquemático dos eletrodos a) Eletrodo de Calomelano Saturado (ER) e b) Eletrodo de Platina (CE)

### 4.4 Eletrólitos

Para o estudo da resistência à corrosão e estabilidade eletroquímica dos Biomateriais foi utilizado um meio contendo íons Cloreto (sangue artificial) de



acordo com a norma ASTM F-2129. O sangue artificial contém a seguinte composição química; NaCl 6,8 g L<sup>-1</sup>, KCl 0,4 g L<sup>-1</sup>, CaCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O 0,2 g L<sup>-1</sup>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O 0,026 g L<sup>-1</sup>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O 0,126 g L<sup>-1</sup>, MgSO<sub>4</sub> 0,1 g L<sup>-1</sup>, NaHCO<sub>3</sub> 2,2 g L<sup>-1</sup> com pH de 7,3.

## 4.5 Preparo das amostras

Para a preparação superficial dos corpos de prova, foi realizado lixamento com lixas de carbeto de silício da marca 3M nas granulometrias 280 e 600. Depois de lixadas, as amostras foram lavadas em banho ultrassônico em três etapas para evitar a presença de impurezas. Primeiramente, as amostras foram lavadas com acetona, depois com álcool isopropílico e em seguida com água destilada. O tempo de cada etapa de lavagem foi de 15 minutos, respectivamente. Esse procedimento foi repetido para todas as técnicas eletroquímicas empregadas e também para as análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva EDS. Para as técnicas de nanoidentificação, dureza *Vickers* e difração de raios-X (DRX) as amostras foram lixadas e polidas. O polimento mecânico foi realizado com suspensão de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de 1,0 e 0,3 μm para obter o acabamento especular.

## 4.6 Métodos eletroquímicos

### 4.6.1 Voltametria cíclica (VC) e Varredura linear de potenciais (VLP)

A voltametria cíclica é a técnica mais comumente usada para se obter informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos [PACHECO, 2013]. A voltametria cíclica e a varredura linear de potenciais é o estudo das relações corrente-potencial observado quando as espécies eletroativas numa solução são sujeitas à oxidação ou à redução (no caso da voltametria cíclica) nos eletrodos em condições controladas.

Esta técnica é caracterizada pela variação linear de potenciais entre o eletrodo de trabalho (ET) e o de referência (ER), obtendo-se como resposta a corrente que flui entre o eletrodo de trabalho (ET) e o auxiliar (CE), em função do potencial. Isto resulta na medida de ocorrência de reações de oxidação ou de redução das espécies. A curva de corrente-potencial resultante conhecida como voltamograma, apresenta um pico de resposta em forma sigmoide (onda) como



observado na Figura 10-b, na região de potencial em que a análise é submetida à reação de transferência de elétrons.

A magnitude da limitação de corrente (ou pico) é proporcional à concentração da substância a ser analisada e é utilizado para gerar uma informação quantitativa. A técnica é usada geralmente para a análise quantitativa e qualitativa dos metais e não-metais, investigações cinéticas, entre outras aplicações [CROW, 1992]. Na voltametria cíclica ocorre uma varredura de potenciais em sentido positivo  $E_i \rightarrow E_f$  onde é medida a corrente anódica, seguido por uma varredura no sentido inverso  $E_f \rightarrow E_i$ , onde é medida a corrente catódica (Figura 10-a). Já na Varredura linear de potenciais é avaliada explicitamente a reação de oxidação na varredura de potenciais em sentido positivo.

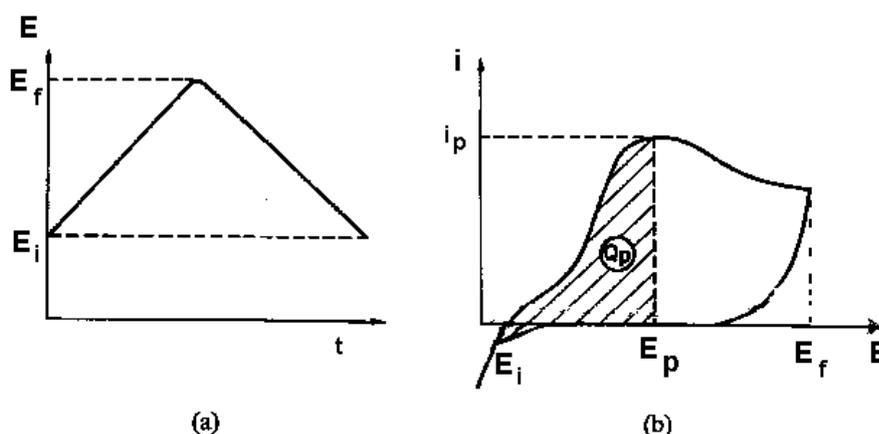


Figura 10. Curva corrente/potencial voltametria cíclica a) perturbação b) resposta.

Neste trabalho foi utilizada a voltametria cíclica e varredura linear de potenciais para o estudo da estabilidade eletroquímica e comportamento dos biomateriais. Os potenciais  $E_i$  e  $E_f$  foram  $-1,0$  e  $2,0$  V, respectivamente e a velocidade de varredura igual a  $1,0$  mV/s em solução de sangue artificial e temperatura ambiente. Estas condições experimentais já foram otimizadas no nosso grupo de pesquisa. O equipamento utilizado foi um Potenciostato-Galvanostato da marca Microquímica modelo MQPG-01. A Figura 11 mostra o experimento completo.

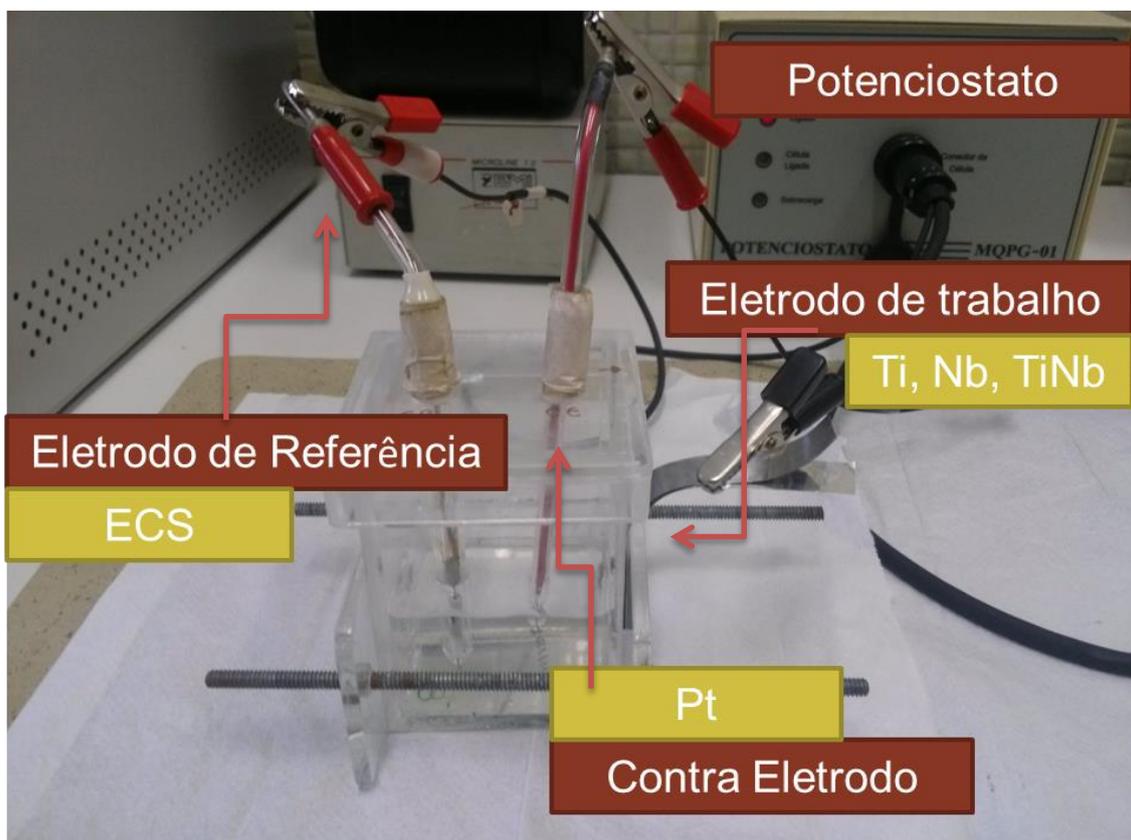


Figura 11. Esquema da montagem do sistema eletroquímico utilizado para realizar voltametria cíclica e varredura linear de potenciais.

#### 4.6.2 Potencial de circuito aberto

Quando um metal é exposto a uma solução eletrolítica, se estabelece uma interface, caracterizada por uma distribuição não homogênea de cargas. Em consequência, existe uma diferença de potencial entre o metal e a solução, conhecida como potencial de eletrodo que, medido em relação a um eletrodo de referência, recebe o nome de potencial de circuito aberto ( $E_{ca}$ ).

Na interface, além dos processos de transferência de carga, ocorrem fenômenos de superfície, definidos pela absorção de moléculas do solvente, íons do eletrólito e de outras moléculas presentes no mesmo. A uma temperatura constante, o  $E_{ca}$  depende da natureza das reações das superfícies envolvidas, bem como da natureza e composição do eletrólito [SOUZA *et al.*, 2005].

O estudo do potencial do metal é um método que se utiliza para demonstrar o equilíbrio entre as reações, ou seja, mostra a tendência a estabilidade do metal ou do óxido superficial. Se a reação anódica libera uma grande quantidade de elétrons no metal, este excesso de elétrons desloca o potencial do metal para mais negativo, que minimiza a reação anódica e acelera



a reação catódica [BARD & FALKNER, 2001]. A análise do Eca foi utilizada nesta pesquisa para o estudo termodinâmico e para análise da dissolução ou tendência à dissolução espontânea dos metais Ti, Nb e a liga Ti-40Nb. Foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto durante 120 min em cada experimento em solução de sangue artificial e temperatura ambiente, sendo observado o potencial de estabilidade de cada material e o tempo necessário para que o estado de estacionário ou equilíbrio eletroquímico fosse atingido. Como equipamento de medição foi utilizado um multímetro Minipa ET-2652. A Figura 12 mostra a montagem do sistema de medição.

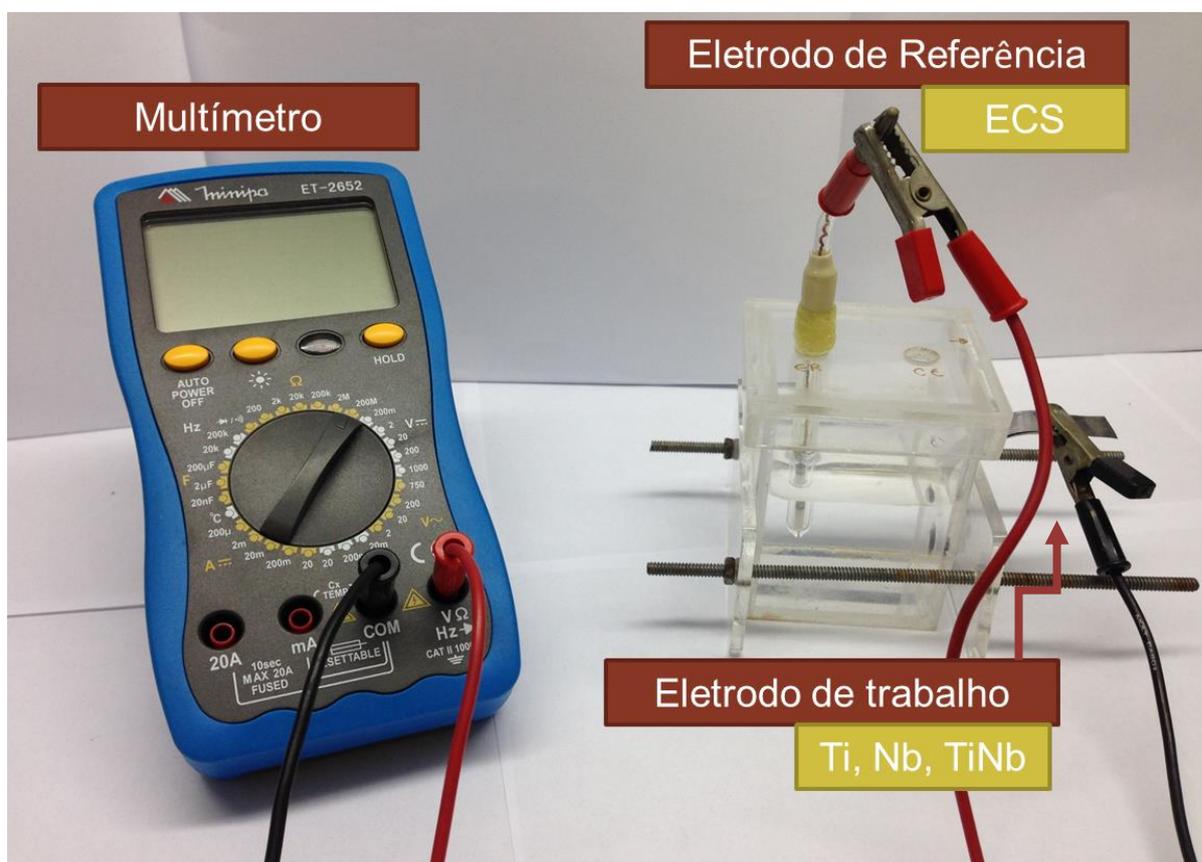


Figura 12. Esquema da montagem do sistema utilizado para medição do potencial de circuito aberto.

#### 4.6.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A técnica de espectroscopia de impedância é uma técnica de caracterização elétrica que consiste na análise da resposta de um determinado material diante da aplicação de um sinal de corrente alternada (AC), numa varredura de frequências [ORAZEM & TRIBOLLET, 2008]. Esta resposta AC dos sistemas eletroquímicos é diretamente dependente da frequência aplicada e

possibilita a obtenção de informações acerca dos processos cinéticos ocorridos na interface eletrodo-solução. Com isso, é possível estudar o comportamento geral de um sistema, pois exibe uma visão completa das características elétricas da interface eletrodo-solução e estas informações são de grande interesse no estudo de processos cinéticos eletroquímicos como, por exemplo, os sistemas de corrosão [CARVALHO *et al.*, 2006].

Esta técnica tem sido empregada em sistemas eletroquímicos, pois é um método não destrutivo. A impedância do sistema é a relação entre a perturbação e a resposta, que pode ser interpretada como a obstrução à passagem de corrente elétrica. Esta obstrução é proveniente da estrutura originada pelas moléculas, pelos íons e pela carga do eletrodo [BARSOUKOV & MACDONALD, 2005]. Nesta pesquisa a técnica de EIS foi utilizada para analisar os parâmetros elétricos de capacitância e resistência para a avaliação da estabilidade e tendência à dissolução e corrosão da liga Ti-40Nb e os biomateriais Ti e Nb com 0, 30 e 60 dias em sangue artificial.

As medições foram efetuadas com a aplicação de um sinal alternado de amplitude de 10 mV, com cinco pontos por década para um intervalo de frequência de 100 kHz a 100 MHz, em potencial de circuito aberto. Estas condições experimentais tem como base artigos de referência [CREMASCO *et al.*, 2008; IBRIS & MIRZA, 2002].

O ensaio foi realizado em um sistema eletroquímico da marca Ecochemie, modelo Autolab - PGSTAT-100, em interface com um computador para a aquisição e registro dos dados. Para iniciar as análises de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, as amostras com 0 dias em sangue artificial, permaneceram em imersão na solução fisiológica de sangue artificial pelo tempo de 15 minutos até que a condição estacionária fosse atingida, em temperatura ambiente.

## **4.7 Métodos de caracterização**

### **4.7.1 Caracterização microestrutural**

Pela metalografia é possível analisar e determinar as fases em um metal, pois é o estudo da constituição e da estrutura de metais e ligas. A maneira mais simples de realizar este estudo é examinar o metal a olho nu no estudo

macrográfico ou usando o microscópio com vários níveis de ampliação. Num estudo de micrografia é possível determinar o tamanho dos grãos, a forma e distribuição das diferentes fases e inclusões, características estas que têm um grande efeito sobre as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão do material. A microestrutura revela o tratamento mecânico e térmico de metais e pode prever como irão se comportar mecanicamente [ASM AMERICAN SOCIETY FOR METALS HANDBOOK COMMITTEE, 2004].

Para realizar a metalografia seguiu-se o procedimento típico de preparação de amostras. Primeiramente as amostras foram embutidas a quente utilizando uma prensa de embutimento, onde a amostra foi colocada em um cilindro de embutimento junto com de baquelite em pó. A seguir, as amostras embutidas passaram por um procedimento rigoroso de lixamento nas granulometrias de 240, 320, 400, 600, 800 e 1200. Depois de lixadas, as amostras foram polidas em suspensão de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de 1,0 e 0,3  $\mu\text{m}$ .

Em seguida, foi realizado o ataque químico. Para o Ti cp foi utilizado o reagente *Kroll*: reagente este utilizado para revelar as fases  $\alpha$  e  $\beta$  do Titânio e suas ligas, onde a amostra foi imersa nesta solução por dois minutos. Para o Nb cp e para a liga Ti-40Nb foi utilizado o ataque químico ASTM 160 utilizado para revelar fases do Nb e a suas ligas. Ambos os reagentes foram preparados em nosso laboratório e as suas composições químicas estão descritas na Tabela 4.

A liga Ti-40Nb foi imersa por 5 minutos segundo a norma, porém para o Nb foram necessários 7 minutos para o processo de revelação de grãos. Finalmente, foi realizada uma limpeza com água destilada. A obtenção das imagens se deu por meio de um microscópio óptico FV10i da marca Olympus.

Tabela 4. Composição química dos reagentes a) Kroll e b) ASTM 160 utilizados na etapa de ataque químico para revelação de grãos na microestrutura.

Reagente	Composição química
<b>A) Reagente Kroll</b>	1,5 mL HF
<b>(Ti e suas ligas)</b>	4 mL HNO <sub>3</sub> 94 mL H <sub>2</sub> O
<b>B) ASTM 160</b>	20 mL HF
<b>(Nb e suas ligas)</b>	15 mL H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5 mL HNO <sub>3</sub> 50 mL H <sub>2</sub> O

#### 4.7.2 Nanoidentação: Módulo de elasticidade

Pelo ensaio de nanoidentação é possível avaliar algumas propriedades mecânicas dos materiais. O ensaio consiste de um sistema mecânico que funciona pressionando a ponta piramidal de um penetrador sob a superfície da amostra com uma força progressiva, medindo continuamente o foco e a penetração resultante do nanoidentador na amostra. Este método permite medir as propriedades mecânicas dos materiais a partir dos dados gravados de nanoidentação, os quais são a carga e a profundidade de penetração. Nesta pesquisa, este método foi utilizado para obter o módulo de elasticidade da liga metálica a base de Titânio e Nióbio.

Para realizar estas medições utilizou-se o Nano Indenter XP, do fabricante MTS Instruments no Laboratório de Propriedades Nanomecânicas de Superfícies e Filmes Finos da UFPR. Este dispositivo é controlado mediante um programa no qual é utilizado o método padrão de Oliver e Pharr para calcular o módulo de elasticidade [GÓMEZ, 2005]. Assim foram realizadas 25 identações, (Figura 13), com carga máxima de carregamento de 40 gf (400mN), em 12 carregamentos/descarregamentos e distancia de 100 µm entre as identações, estas condições experimentais já foram otimizadas em nosso grupo de pesquisa.

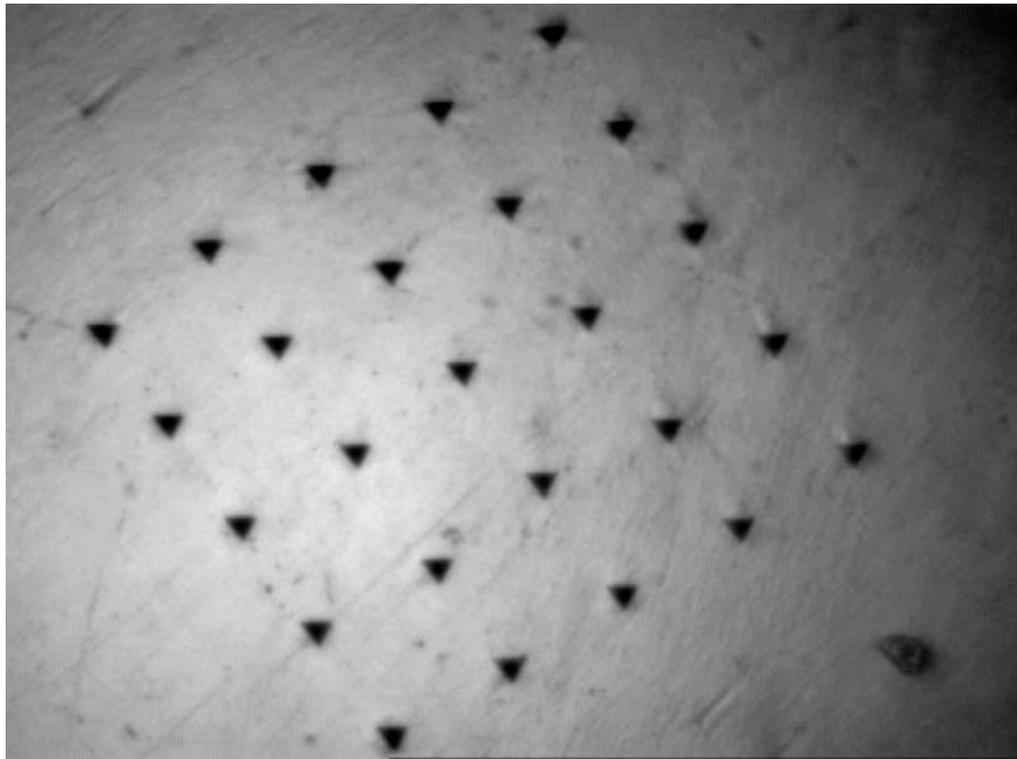


Figura 13. Imagem dos indentações realizadas para obtenção do módulo de elasticidade e micro dureza da liga Ti-40Nb.

#### 4.7.3 MEV – EDS: Morfologia e elementos

O Microscópio Eletrônico de Varredura é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise de características topográficas e morfológicas de materiais sólidos. O princípio de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector à uma tela catódica, cuja varredura está perfeitamente sincronizada com o feixe incidente. A principal razão de sua utilidade é a alta resolução (entre 2 e 4 nm) que pode ser obtida quando as amostras são analisadas. Outra característica importante do MEV é a aparência tridimensional da imagem das amostras, resultado este devido à grande profundidade de campo. Também permite a análise em pequenos aumentos e com grande profundidade de foco, o que é extremamente útil, pois a imagem eletrônica complementa a informação obtida por uma imagem óptica, por exemplo [CRUZ *et al.*, 2006; DEDAVID *et al.*, 2007]. Nesta pesquisa foi utilizado o MEV para caracterização superficial dos biomateriais e para a análise da morfologia das superfícies. O Microscópio Eletrônico de Varredura utilizado

foi o da marca TESCAN VEGA3 LMU (20,0 RV) apresentado na Figura 14, o qual encontra-se disponível no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR.



Figura 14. Microscópio eletrônico de varredura TESCAN VEGA3 LMU dentro do Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR (CME-UFPR), utilizado para a análise morfológica dos biomateriais.

A análise por EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva) é uma ferramenta complementar ao MEV para caracterizar materiais metálicos e semicondutores. Há interação de um feixe de elétrons com a superfície da amostra produzindo uma variedade de emissões, incluindo raios X. O detector de dispersão de energia (EDS) é usado para separar os raios X característicos dos diferentes elementos. Assim, a técnica EDS pode ser utilizada para determinar a composição química (elementos) da superfície dos materiais. Como resultado, um espectro típico de EDS é obtido como um gráfico dos raios X e energia (eV). A presença de picos de energia no espectro correspondem aos vários elementos presentes na superfície da amostra [SERC,2014]. O equipamento utilizado possuía um sistema de análise química tipo EDS (Oxford) com software AZ Tech (Advanced) com detector tipo SDD de 80 mm<sup>2</sup> o qual foi utilizado para identificação dos elementos presentes na liga Ti-40Nb.

#### 4.7.4 Dureza *Vickers*

A dureza *Vickers* se baseia na resistência que o material oferece à penetração de uma pirâmide de diamante de base quadrada e ângulo entre faces de 136° sobre uma determinada carga. O valor da dureza *Vickers* (HV) é igual ao quociente da carga aplicada (F) pela área da impressão (A) deixada no corpo ensaiado.

$$\text{Seguindo a relação } \mathbf{HV} = \frac{F}{A}, \quad [7]$$

$$\text{a qual se torna em } \mathbf{HV} = \frac{1,8544F}{d^2} \quad [8]$$

pois o equipamento não fornece o valor da área impressa da pirâmide, mas permite obter, por meio de um microscópio acoplado, as medidas das diagonais (d1 e d2), com estas medidas é possível calcular (A) mediante a fórmula

$$\mathbf{A} = \frac{d^2}{2\text{sen}\left(\frac{136}{2}\right)}, \quad [9]$$

$$\text{assim, } \mathbf{HV} = \frac{1,8544F}{d^2}. \quad [10]$$

A força deve ser expressa em quilogramas-força (kgf) e o “d” corresponde à diagonal média, ou seja,  $\mathbf{d} = \frac{d1+d2}{2}$ , [11]

e deve ser expresso em milímetros. O ensaio de dureza *Vickers* foi utilizado nesta pesquisa para análise e comparação da resistência à deformação plástica dos materiais de referência (Ti e Nb) e a liga Ti-40Nb. Foi utilizado um microdurômetro da marca Shimadzu modelo HMV-2TE com uma carga de 300 g. Para realizar o ensaio, as amostras foram polidas em suspensão de alumina 1,0 µm. O ensaio segue a norma ASTM E9282 *Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials* [CALLISTER, 2010].

#### 4.7.5 Difração de raios X

A difração de raios X é uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, e a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais metálicos. Os átomos se ordenam em



planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração [KHAN, 2003]. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg (Equação 12), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina):

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta \quad [12]$$

n: número inteiro

$\lambda$ : comprimento de onda dos raios X incidentes

d: distância interplanar

$\theta$ : ângulo de difração

Dentre as vantagens da técnica de difração de raios X para a caracterização de fases, destacam-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos (pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina), a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases, bem como, uma análise quantitativa destas fases [MAHAN & MYERS, 1995].

As fases cristalinas dos biomateriais foram identificadas utilizando-se um difratômetro da Shimadzu XRD-7000. As medidas foram feitas utilizando radiação de  $\text{CuK}\alpha$  monocromática com potencial de 40 kV e 30 mA na geometria  $\Theta/2\Theta$ , usando a faixa de medida de ângulo de  $30^\circ - 90^\circ$  e velocidade de varredura de  $0,2^\circ/\text{min}$ . As análises foram feitas no Laboratório de Óptica de Raios X do Departamento de Física da UFPR

#### 4.7.6 Fluorescência de raios-X

Como complemento as análises anteriores, foi realizada a análises de fluorescência de raios-X para determinar as porcentagens dos elementos Titânio e Nióbio na amostra, esta técnica utiliza sinais de raios-X para excitar uma amostra desconhecida. Os elementos individuais presentes na amostra emitem seus raios-X característicos (fluorescentes). O EDX detecta estes raios-X e, qualitativamente, determina quais elementos estão presentes no material. Assim foi utilizado o Espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva,



do modelo Shimadzu EDX-720. As seguintes condições de operação do equipamento foram selecionadas: tensão do tubo de 15 keV (Na a Sc) e 50 keV (Ti a U) com corrente no tubo de 184 e 25  $\mu$ A, respectivamente; colimador de 10 mm; tempo real de integração de 100 s; atmosfera a vácuo e detector de Si(Li) refrigerado com nitrogênio líquido. As análises foram feitas Instituto Senai de Inovação em eletroquímica (ISI).

#### 4.7.7 Rugosidade

Segundo a norma ISO 4288:1996, a rugosidade é o conjunto de desvios microgeométricos caracterizado pelas pequenas saliências e reentrâncias presentes em uma superfície. Num biomaterial, a rugosidade pode influenciar nos processos bioativos, como na osseointegração e também na resposta físico-química deste material por ser, entre outras, uma característica da topografia da superfície. Nesta pesquisa foi analisada a rugosidade média (Ra) das superfícies. Estas foram determinadas a partir dos perfis de superfície obtidas no perfilômetro mecânico Veeco - Dektak 150 do Laboratório de Dispositivos Nanoestruturados - DiNE do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná.

A rugosidade média (Ra) é uma medida usada na área de biomateriais e é usualmente analisada em duas dimensões. A rugosidade média (Ra) representa a média dos módulos das alturas dos picos e vales em relação a uma linha média. Os perfis de superfície foram determinados para os três biomateriais. A rugosidade (Ra) das superfícies foram medidas em 5 diferentes regiões da superfície de cada amostra. Os valores apresentados correspondem à média destas medidas, os perfis apresentados foram realizados numa longitude de 1 nm e, a duração da varredura foi de 60 segundos. Para cada perfil foram tomados 18.000 pontos.

## Capítulo V

### 5. Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos na pesquisa baseando-se nos dados experimentais e em literatura científica específica.

#### 5.1 Caracterização superficial dos biomateriais

##### 5.1.1 Morfologia e Topografia do Ti, Nb e a liga Ti-40Nb.

A análise morfológica dos biomateriais foi realizada com a finalidade de verificar a morfologia das superfícies como uma análise preliminar aos ensaios mecânicos e eletroquímicos dessa pesquisa. Desta forma, foi analisada a superfície do Nióbio, Titânio e a liga Ti-40Nb através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e mediante o ensaio de rugosidade.

A Figura 15-a mostra a micrografia do Nióbio lixado e, o perfil de rugosidade da superfície (15-b). Na superfície recém-preparada é possível observar a presença de sulcos provenientes da lixa de granulometria 600 usada na etapa final de lixamento para a preparação superficial. Nota-se também a presença de uma superfície rugosa e de morfologia não definida. Observa-se ainda uma uniformidade e homogeneidade das características superficiais nas amostras de Nióbio puro. O valor obtido da rugosidade média ( $R_a$ ) para o Nióbio através do perfil de superfície foi de  $340 \pm 65$  nm.

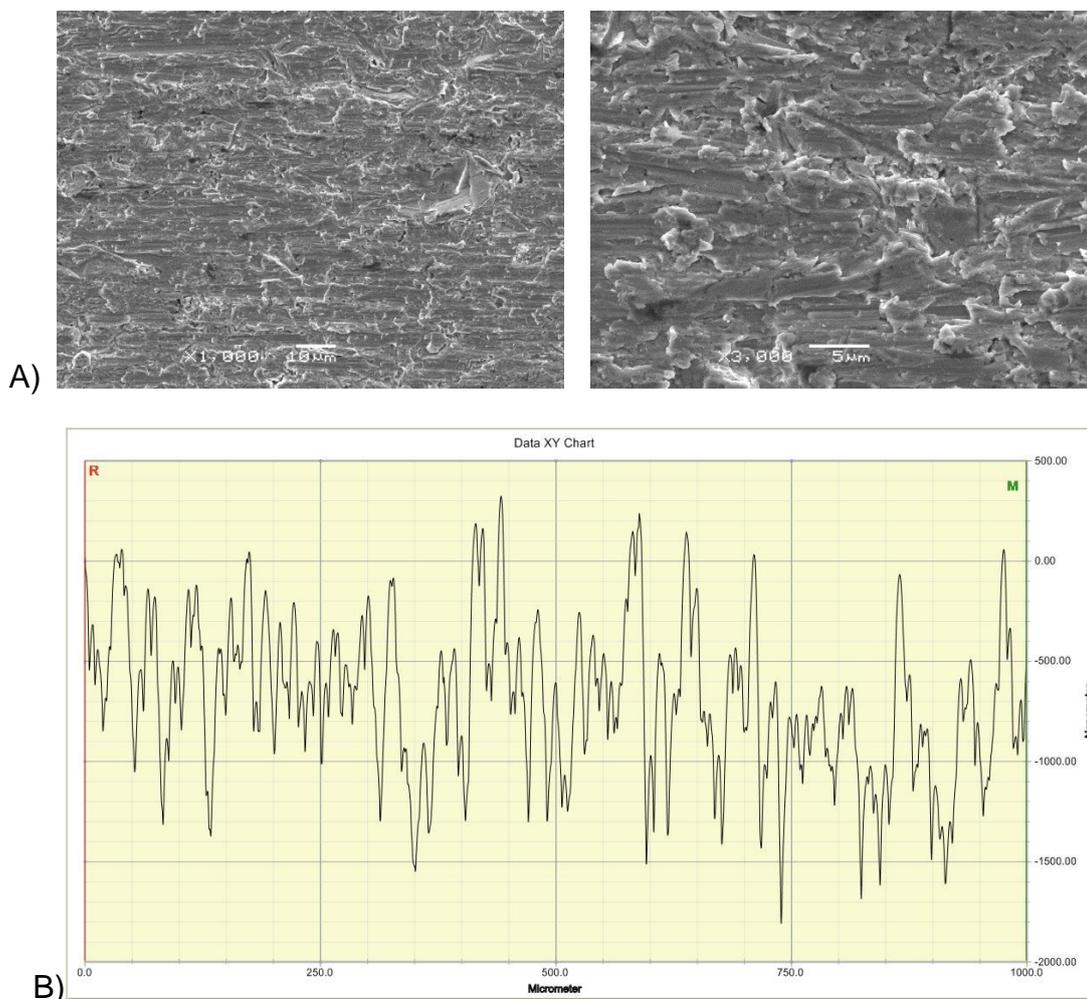


Figura 15. A) Micrografias da superfície do Nb obtida por MEV (1) Aumento 1000x (2) Aumento 3000x. B) Perfil de rugosidade da superfície do Nb lixado, com 18.000 pontos em 1 nm de largura.

Nas micrografias referentes à superfície do Ti (Figura 16-a) observa-se também a presença nítida dos sulcos da lixa de granulometria 600 usada na preparação da superfície. Mas, em relação ao biomaterial Nióbio, a rugosidade superficial do Titânio como substrato aparenta ser mínima. Já no perfil da superfície (Figura 16-b) a diferença de rugosidade pode ser confirmada, pois a média da rugosidade nos perfis realizados para a amostra de Ti cp foi de  $Ra = 229 \pm 42$  nm.

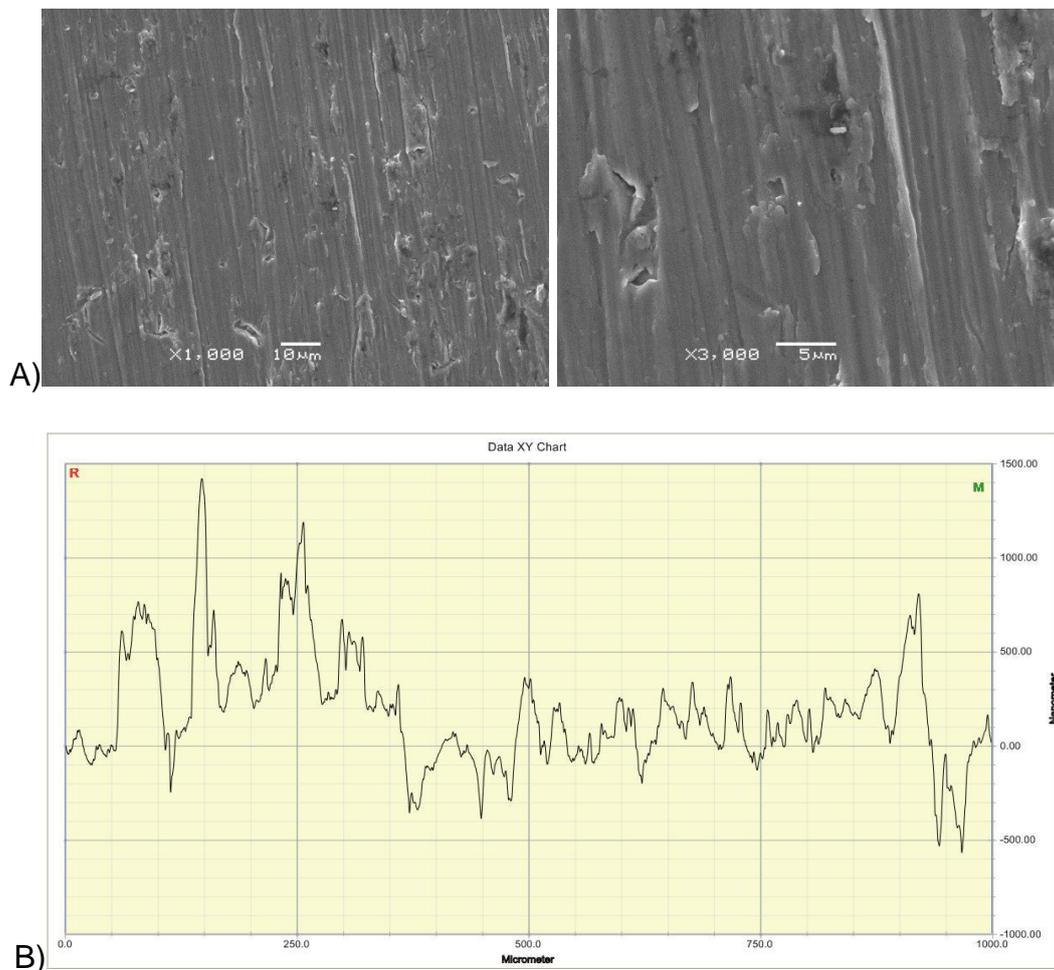


Figura 16. A) Micrografias da superfície do Ti obtida por MEV (1) Aumento 1000x (2) Aumento 3000x. B) Perfil de rugosidade da superfície do Ti lixado, com 18.000 pontos em 1 nm de largura.

Já nas micrografias da superfície da liga Ti-40Nb (Figura 17-a), é possível observar sulcos e irregularidades decorrentes do processo de lixamento, além de um maior grau de rugosidade comparado com os biomateriais de referência Nióbio e Titânio. A diferença de rugosidade foi conferida através do perfil de superfície (Figura 17-b) onde a liga Ti-40Nb apresentou um valor de Ra igual a  $442 \pm 33$  nm, o qual é provavelmente um efeito causado pelo alto teor de Nióbio na liga. Nesta etapa, pode-se observar que a liga Ti-40Nb apresenta considerável influência do Nióbio no que diz respeito à morfologia superficial e rugosidade.

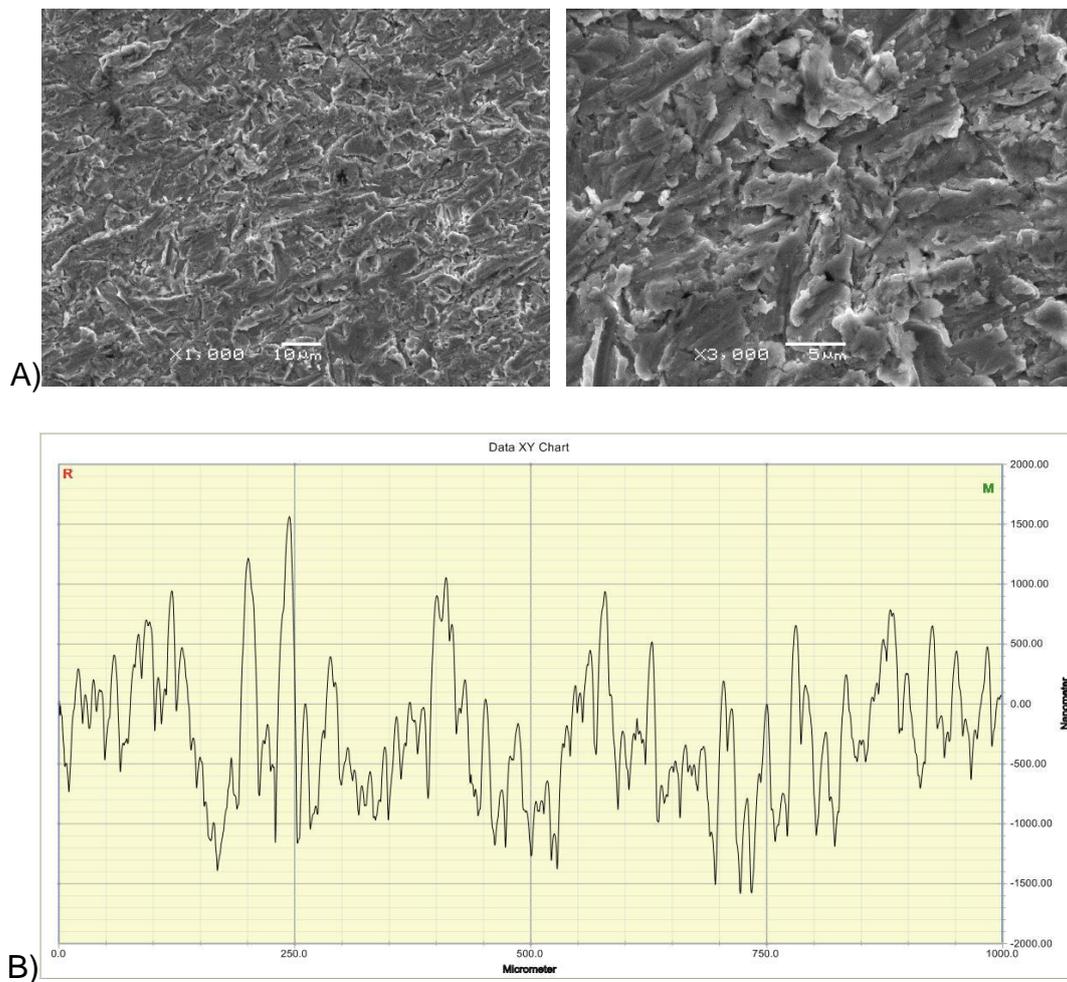


Figura 17. A) Micrografias da superfície da liga Ti-40Nb obtida por MEV (1) Aumento 1000x (2) Aumento 3000x. B) Perfil de rugosidade da superfície da liga Ti-40Nb lixada, com 18.000 pontos em 1 nm de largura.

As interações entre o biomaterial e o fluido corpóreo ocorrem na interface e dependem de fatores como a rugosidade/topografia [POPA *et al.*, 2011]. Podendo-se supor que como a liga Ti-40Nb apresenta maior rugosidade quando comparada com os outros biomateriais, essa poderia apresentar bom desempenho no que diz respeito à bioatividade e à osseointegração [ELIAS *et al.*, 2012; PEREZ *et al.*, 2015].

Nesta etapa inicial, onde as amostras são analisadas apenas após lixamento, possivelmente haja óxido superficial, pois essa é uma reação espontânea que apresentam os metais válvula Ti e Nb e, por ser um processo natural e de rápida reação, há possibilidade da presença de um filme que contenha dióxido de Titânio e pentóxido de Nióbio na superfície. Pode-se concluir

mediante as imagens por MEV e o perfil de superfície, que a liga Ti-40Nb tem influência do Nióbio no que diz respeito à morfologia e rugosidade na superfície.

### 5.1.2 Composição química: elementos.

Para a análise de elementos presentes na liga Ti-40Nb foi utilizada a técnica de Espectrofotometria de Energia Dispersiva (EDS), a qual é essencial no estudo de caracterização de materiais. Nesta etapa da pesquisa foi utilizada esta técnica para se identificar os elementos presentes na superfície da liga que foi preparada especificamente para esse estudo.

O espectro com as quantidades relativas em porcentagem em massa (m/m.%) dos elementos químicos presentes na superfície analisada é apresentado na Figura 18. Os dados são semi quantitativos e auxiliam como indicador da presença de cada elemento químico. As análises por EDS não podem ser consideradas como análises quantitativas, pois esta técnica é uma ferramenta complementar ao MEV onde a varredura analisa exclusivamente condições na superfície das amostras e numa área muito pequena.

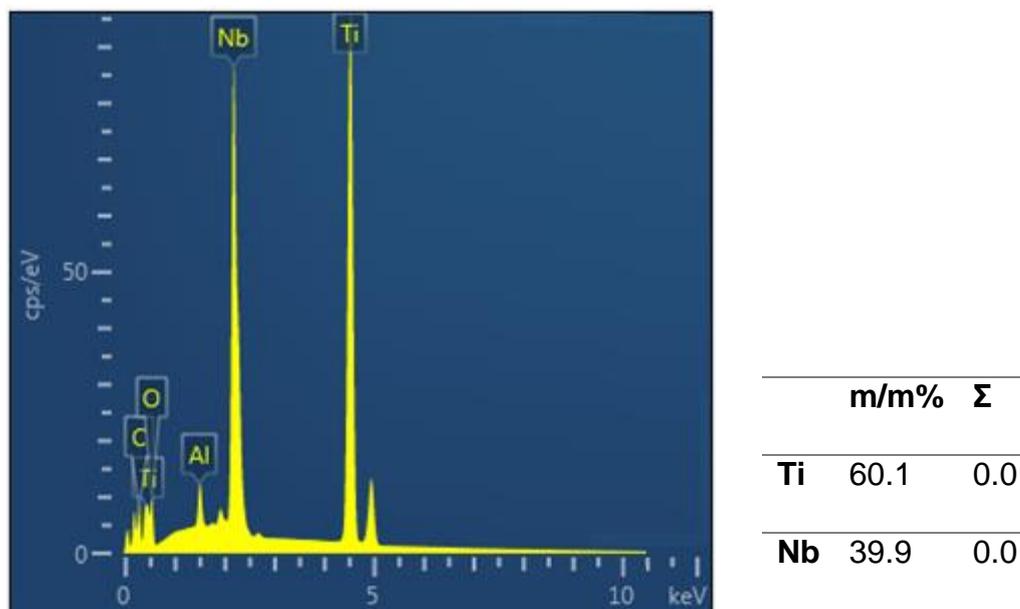


Figura 18. Espectro de EDS da superfície da liga Ti-40Nb

A direita da Figura 18, é possível observar as porcentagens dos elementos identificados sendo 60,1 m/m.% de Titânio, 39,9 m/m.% de Nióbio. Em pequenas quantidades, observa-se presença de Oxigênio, onde este está presente provavelmente devido à oxidação superficial espontânea. Já o Alumínio presente

pode ser decorrente do processo de polimento realizado na preparação da amostra para a análise de EDS.

A Figura 19 mostra a distribuição dos elementos presentes na liga delimitando a região onde foi feita a análise a qual representa uma área aproximada de 2,25 mm<sup>2</sup>. Mas, é preciso mencionar que foi realizada uma exploração em diversas regiões na amostra para avaliar a distribuição dos elementos na área superficial total, a qual equivale a 78 mm<sup>2</sup>.

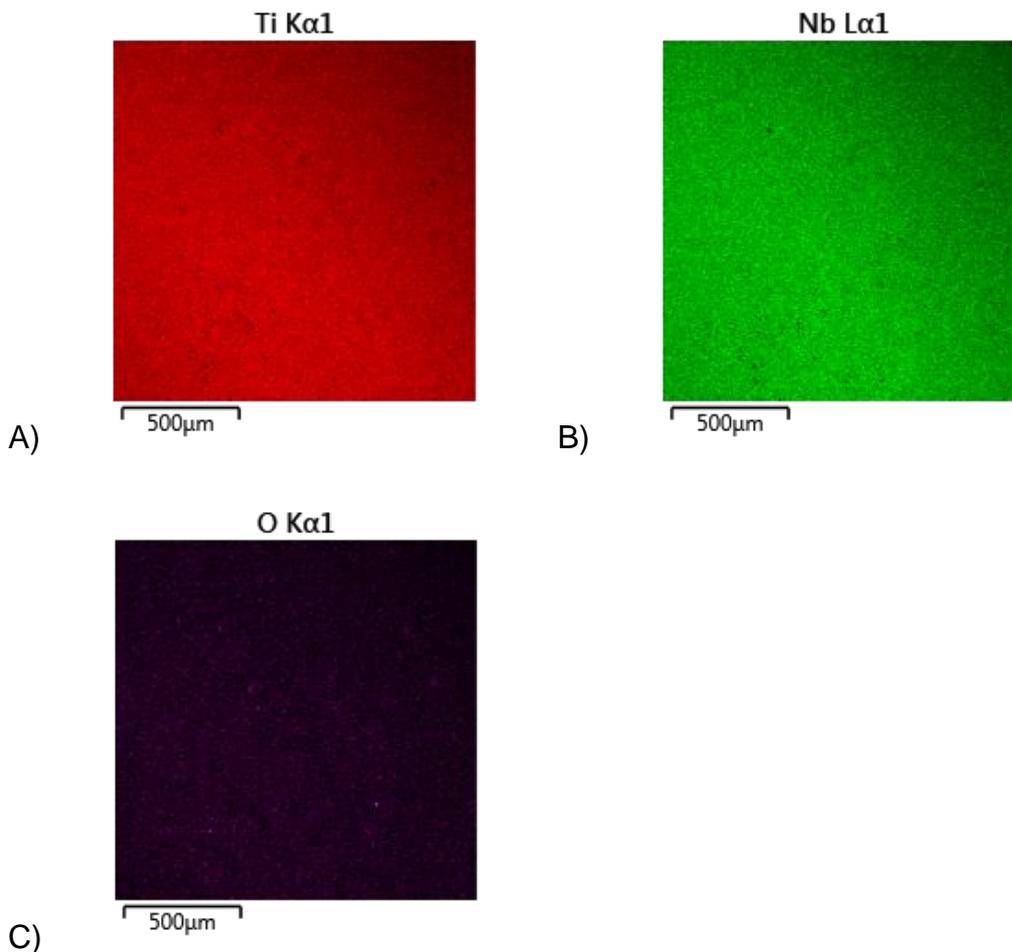


Figura 19. Imagem da distribuição superficial de todos os elementos presentes na da amostra de Ti-40Nb aumento 800x a) Titânio b) Nióbio c) Oxigênio.

Assim com a ferramenta de EDS, foi possível avaliar além das porcentagens dos elementos químicos (60,1%Ti, 39,9%Nb), a distribuição dos mesmos na superfície da amostra, o que mostra homogeneidade da liga no processo de fundição ao se preparar esse biomaterial. A homogeneidade na distribuição dos metais de liga é uma especificação requerida em todas as ligas para uso biomédico como nas ligas ASTM F1295 – 11 (Ti-6Al-7Nb) e ASTM

F1713 – 08 (Ti-13Nb-13Zr), pois é necessária para não se ter variação das propriedades físico-químicas e mecânicas nos implantes.

### 5.1.3 Análise da porcentagem dos elementos presentes na liga Ti-40Nb

Mediante técnica de fluorescência de raios X foi possível determinar a concentração, em porcentagem, dos elementos Titânio e Nióbio na liga Ti-Nb, utilizando as intensidades dos raios X característicos emitidos. Esta técnica permitiu realizar uma análise química semi quantitativa onde, na Tabela 5 são apresentados os dados obtidos.

Tabela 5. Resultados semi quantitativos da análise por fluorescência de raios X na liga Ti-40Nb.

Elemento	Resultado	Varição
Ti	55,2%	±2%
Nb	44,7%	±2%

Como observado na Tabela 5, segundo a análise por fluorescência de raios X, a porcentagem de Nióbio na liga é  $44,7\pm 2\%$  e de Titânio é  $55,2\pm 2\%$ . Valores estes próximos à quantidade em massa dos metais usados na preparação da liga Ti-40Nb. Além disso, esta análise representa homogeneidade na liga preparada em laboratório.

## 5.2 Caracterização microestrutural

### 5.2.1 Metalografia

No intuito de analisar as características da liga em termos de microestrutura, foi essencial revelar as identidades cristalográficas das fases presentes no biomaterial. Então, foi realizado um ensaio metalográfico para a determinação da microestrutura dos biomateriais e para o estudo da relação entre a composição estrutural com as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão dos biomateriais em questão.

Na Figura 20 se observa a micrografia da superfície do Ti após o processo de revelação de fases e contornos de grão com ataque químico específico para Titânio (Kroll).

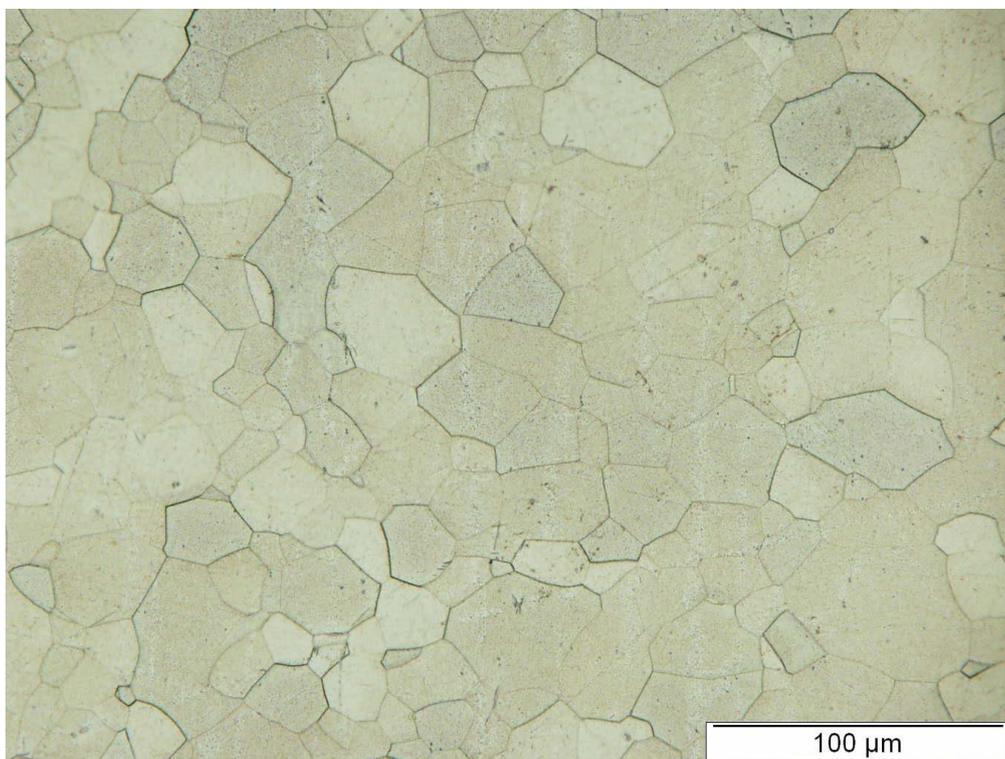


Figura 20. Imagem de microscopia óptica da superfície do Titânio CP atacada quimicamente com reagente Kroll, aumento 500x.

Segundo as normas ASTM F67-13, ISO 5832-2, o Titânio comercialmente puro deverá apresentar estrutura singular cristalina com reticulado do tipo hexagonal compacto (HCP): que é chamada de fase alfa ( $\alpha$ ), sendo essa estrutura uniforme, onde o diâmetro dos grãos varia entre 10 e 150  $\mu\text{m}$  [ASM – Handbook of Materials for Medical Devices, 2003; Ratner, 2004]. Na Figura 20 é



possível observar o aspecto físico típico de uma microestrutura de Titânio CP, apresentando a estrutura  $\alpha$ , com distribuição uniforme e a variação na coloração dos grãos, indicando os diferentes planos cristalográficos. É possível observar também, a variação no tamanho dos grãos revelados, sendo aproximadamente da ordem de 10  $\mu\text{m}$  em sua menor dimensão e 70  $\mu\text{m}$  em sua maior dimensão. Como mencionado anteriormente, as ligas de Titânio  $\alpha$ , são altamente resistentes à corrosão em meios fisiológicos, porém algumas propriedades mecânicas são limitadas.

A Figura 21 mostra o tamanho de grão apresentado na metalografia realizada sobre a amostra de Nióbio comercialmente puro. Na imagem é possível observar a revelação de 4 grãos numa amostra embutida com tamanho de 2,5 x 1,5 cm. O tamanho de grão apresentado na microestrutura do Nióbio cp, pode variar dependendo do processo de obtenção do Nióbio. Existem três técnicas para obtenção do Nb: metalurgia do pó (PM), fusão a arco (VAR) e fusão por feixe eletrônico (EBM). No caso do VAR e a EBM, os lingotes do metal possuem uma microestrutura de grãos grosseiros da ordem de centímetros orientados axialmente no sentido da solidificação. Já o material obtido por metalurgia do pó possui grãos refinados da ordem de micrometros [KUMAR, 1999].

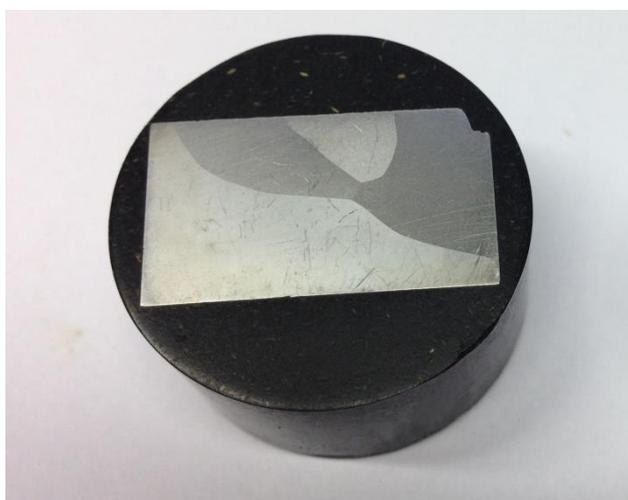


Figura 21. Imagem fotográfica da superfície do Nióbio atacado quimicamente com reagente especial para Nióbio e suas ligas (ASTM 160).

Devido ao grande tamanho de grão (diâmetros da ordem de mais de 0,5 cm em sua menor dimensão e 1,5 cm em sua maior dimensão) que apresentou a microestrutura do Nióbio, não foram necessárias imagens de microscopia

óptica para observação da fase estrutural. O Nióbio comercialmente puro deve apresentar estrutura cristalina com reticulado do tipo cúbica de corpo centrado (CCC): que é a chamada de fase beta ( $\beta$ ). Como o Titânio comercialmente puro, as propriedades físicas e mecânicas do Nióbio são amplamente influenciadas pela pureza do metal, assim, mesmo com mínimas quantidades de intersticiais estas modificam as propriedades do metal. As principais impurezas de produtos semi acabados de Nb, de acordo com a especificação ASTM são oxigênio, nitrogênio, hidrogênio, carbono, ferro, molibdênio e tungstênio [LYAKISHEV, 1984]. O Nióbio apresenta alta resistência à corrosão, baixa dureza e baixo módulo de elasticidade quando comparado com outros metais refratários, além de ser um material macio e dúctil [GRILL, 2007].

O Nióbio como elemento de liga ao Titânio possui uma função de estabilização da fase beta ( $\beta$ ). Ao serem ligados esses dois elementos, há modificação da estrutura cristalina no metal base e, portanto alteração das propriedades químicas, mecânicas e físicas. Diversos autores sugerem que as ligas Ti-Nb apresentam diferentes microestruturas, essas microestruturas são sensíveis ao teor de Nióbio presente nas ligas e também ao processamento termomecânico e resfriamento no preparo e nos tratamentos térmicos da liga. [MURRAY, 1981; MOFFAT & KATTNER, 1988; COLLINGS, 1994; ZHANG, LIU & ZHANPEN, 2001; MATLAKHOVA *et al*, 2005].

Assim, observa-se nas Figuras 22 e 23 as imagens de microscopia óptica da superfície da liga Ti-40Nb, após o processo de revelação de fases e contorno de grão com ataque químico.

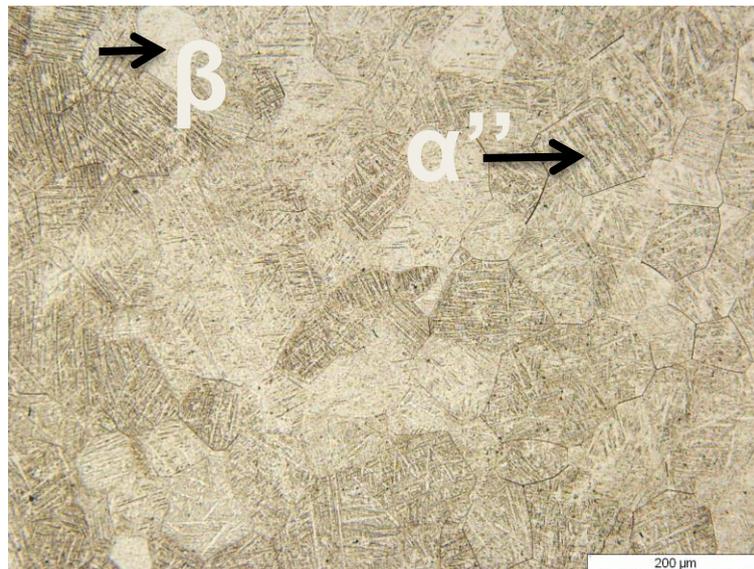


Figura 22. Imagem de microscopia óptica da superfície da liga Ti-40Nb atacada quimicamente com reagente especial para Nióbio e suas ligas (ASTM 160), aumento 200x.



Figura 23. Imagem de microscopia óptica da superfície da liga Ti-40Nb atacada quimicamente com reagente especial para Nióbio e suas ligas (ASTM 160), aumento 100x.

Assim como observa-se nas imagens de microscopia óptica, a estrutura apresentada pela liga Ti-40Nb foi uma estrutura bifásica composta por fase  $\alpha''$  e  $\beta$  com possível retenção da fase  $\omega$  segundo os dados da literatura [BROWN & LEMONS, 1996]. O resfriamento rápido, a partir de uma temperatura elevada na qual exista somente a fase  $\beta$ , produz  $\alpha''$  e  $\omega$  [PATHAK *et al.*, 2014], as quais

foram provavelmente obtidas durante o resfriamento em água, após o tratamento de solubilização. Entretanto por se ter um teor de Nióbio alto, obteve-se também uma fração de fase  $\beta$  retida após o resfriamento rápido.

Na Figura 22 é possível observar diversos grãos  $\beta$  de diâmetro aproximado entre 70 e 100  $\mu\text{m}$  no aumento de 200x, e se observa detalhadamente os grãos com estrutura em forma de maclas a qual é característica de fase martensita, de diâmetro aproximado entre 80 e 120  $\mu\text{m}$ . A estrutura em forma de maclas apresentada é uniforme em todos os grãos, onde é possível observar também que há variação no tamanho dos grãos revelados, esses são considerados grandes da ordem de mais de 120  $\mu\text{m}$  em sua maior dimensão

Lee e colaboradores [2002], estudaram a estrutura cristalina das ligas de Ti-Nb com teores de 5 até 35 m/m.% de Nióbio com variação de 5 m/m.% para cada liga. Estas amostras foram fundidas em um forno a arco sob atmosfera de argônio, e refundidas 3 vezes para garantir homogeneidade, não há informações sobre o processamento termodinâmico e velocidade de resfriamento, nem de possíveis tratamentos térmicos após a fundição da liga. Como resultado as amostras que continham 15 m/m.% de Nb ou menos, foram dominadas por uma fase hexagonal  $\alpha'$  (martensita acicular) a qual está presente quando baixas quantidades de estabilizador  $\beta$  são adicionadas. Quando os teores de Nióbio variaram entre 17,5 e 25 m/m.%, as ligas eram compostas principalmente pela fase ortorrômbica  $\alpha''$  (martensita ortorrômbica). Quando o teor de Nióbio era igual a 27,5 m/m.%, foi observada uma pequena quantidade de fase  $\beta$ . Já nas amostras com teor de Nióbio maior que 30 m/m.%, a formação da fase martensita ortorrômbica foi eliminada e a fase CCC ( $\beta$ ) foi retida.

Estudos similares foram realizados por Matlakhova e colaboradores [2006] e Santos [2007] onde no estudo da microestrutura das ligas Ti-Nb, foi observada uma estrutura dupla  $\alpha' + \alpha''$  em teores entre 15 e 24 m/m.%, acima disso de 24 até 30 m/m.% a estrutura  $\alpha''$  foi parcialmente transformada na fase metaestável cúbica de corpo centrado  $\beta$ . Ainda em maiores porcentagens de Nióbio, de 32 até 36 m/m.% uma microestrutura dupla  $\alpha'' + \beta$  foi produzida e finalmente de 38 até 40 m/m.% uma fase CCC  $\beta$  foi observada na estrutura. Nesse caso as ligas foram fundidas num forno a arco elétrico, refundidas 5 vezes

para garantir homogeneidade e resfriadas com água. Neste caso, a fase bifásica  $\alpha'' + \beta$  se manteve em teores de Nióbio mais altos que na pesquisa citada anteriormente (Lee e colaboradores, 2002) provavelmente devido às condições de resfriamento rápido.

A ficha cristalográfica derivada dos diagramas estável e metaestável pra liga Ti-Nb [ASM AMERICAN SOCIETY OF METALS HANDBOOK COMMITTEE, 1992], afirma que as fase  $\beta$  (Ti) e  $\beta$  (Nb) (cúbica) podem-se observar nas ligas que contém de 0 a 100 m/m.% Nb, já a fase  $\alpha''$  (Ti) (ortorrômbica) pode estar presente em ligas que contém de ~14 até 43 m/m.% Nb e a fase  $\omega$  (hexagonal) pode estar presente em ligas que contém teor de 16 a 45 m/m.% Nb, dependendo exclusivamente do processamento e preparação da liga.

CreMASCO e colaboradores [2008] pesquisaram as diferenças no comportamento de resistência à corrosão de uma liga de Ti-35Nb obtida por dois métodos de resfriamento diferentes, que por consequência geraram as seguintes microestruturas;  $\alpha'' + \beta$  para a liga com resfriamento com água e  $\alpha + \beta + \omega$  para a liga com resfriamento no forno.

A presença de fase  $\alpha''$  coexistindo com a fase  $\beta$ , favorece na diminuição do módulo de elasticidade por causa da presença da fase  $\beta$ . Já a presença da fase  $\omega$  poderia influenciar na resposta mecânica em propriedades como resistência à tração e alongamento [LIU *et al.*, 2015]. A liga de Titânio comercial com estrutura  $\alpha + \beta$  mais utilizada na atualidade em aplicações biomédicas é a liga Ti-6Al-4V (ASTM F 1472). Outras ligas biomédicas que apresentam estrutura bifásica martensita e beta, que são utilizadas na ortopedia, são Ti-13Nb-13Zr e Ti-Zr. [LONG & RACK, 2010].

Desta forma, acredita-se que a liga Ti-40Nb apresente boas propriedades mecânicas devido à microestrutura, assim como a liga Ti-6Al-4V.

### 5.2.2 Estrutura Cristalina

Como respaldo aos dados obtidos mediante o ensaio da metalografia e com o objetivo de estudar a presença das fases  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\omega$  na liga metalúrgica Ti-40Nb, foram realizadas análises utilizando-se a difração de raios-X (DRX) nos Biomateriais.

A Figura 24 apresenta o espectro de difração obtido na análise por DRX da amostra Ti-40Nb na geometria  $2\theta$ , a partir dos dezesseis picos obtidos, com intensidades distintas, sendo estes picos determinados mediante análise e comparação com o banco de dados das fichas do “*Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)*”.

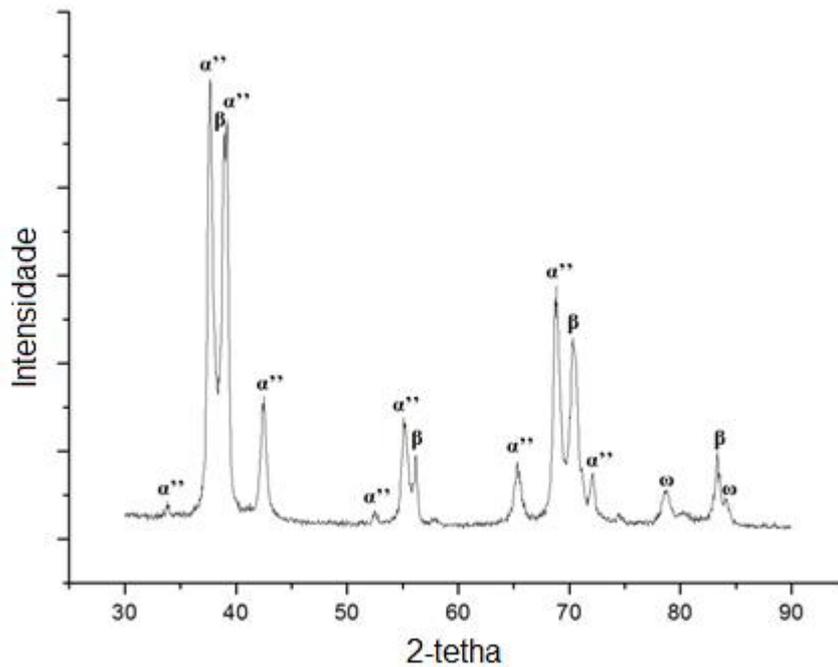


Figura 24. Espectro de difração de Raios X da liga Ti-40Nb. Velocidade de varredura para análise de  $0,2^\circ$  por minuto.

Na Tabela 6 são apresentadas as fases obtidas, relacionando-se os diversos picos observados na curva de difração de raios X da Figura 24, em função do ângulo  $2\theta$ . As estruturas estão de acordo com o banco de dados das fichas JCPDS. Foram adicionadas referências da literatura que obtiveram as mesmas fases em estudos das ligas Titânio-Nióbio.



Tabela 6. Resultados obtidos a partir da curva de difração de raios X da Figura 24, relacionando-se as fases encontradas e as suas respectivas microestruturas.

<b>Pico</b>	<b>2<math>\theta</math></b> <b>(graus)</b>	<b>Fase</b> <b>Encontrada</b>	<b>Estrutura</b>	<b>Referências</b>
<b>1</b>	33	$\alpha''$	Ortorrômbica	[CREMASCO <i>et al</i> , 2008]
<b>2</b>	37,5	$\alpha''$	Ortorrômbica	[CREMASCO <i>et al</i> , 2008]
<b>3</b>	38	$\beta$	Cúbica	[GUO <i>et al</i> , 2013]
<b>4</b>	39	$\alpha''$	Ortorrômbica	[GRIZA <i>et al</i> , 2010]
<b>5</b>	42	$\alpha''$	Ortorrômbica	[MATLAKHOVA <i>et al</i> , 2007; CREMASCO <i>et al</i> , 2008; GRIZA <i>et al</i> , 2010; GUO <i>et al</i> , 2013]
<b>6</b>	52	$\alpha''$	Ortorrômbica	[GRIZA <i>et al</i> , 2010; GUO <i>et al</i> , 2013]
<b>7</b>	55	$\alpha''$	Ortorrômbica	[GRIZA <i>et al</i> , 2010; GUO <i>et al</i> , 2013]
<b>8</b>	56	$\beta$	Cúbica	[CREMASCO <i>et al</i> , 2008; GRIZA <i>et al</i> , 2010; GUO <i>et al</i> , 2013]
<b>9</b>	65	$\alpha''$	Ortorrômbica	[MATLAKHOVA <i>et al</i> , 2007; CREMASCO <i>et al</i> , 2008; GUO <i>et al</i> , 2013]
<b>10</b>	68	$\alpha''$	Ortorrômbica	[CREMASCO, 2008]
<b>11</b>	70,5	$\beta$	Cúbica	[GRIZA <i>et al</i> , 2010; GUO <i>et al</i> , 2013]
<b>12</b>	73	$\alpha''$	Ortorrômbica	[GRIZA <i>et al</i> , 2010; GUO <i>et al</i> , 2013]
<b>13</b>	79	$\omega$	Hexagonal	[CREMASCO <i>et al</i> , 2008]
<b>14</b>	83	$\beta$	Cúbica	[CREMASCO <i>et al</i> , 2008; GRIZA <i>et al</i> , 2010]
<b>15</b>	84	$\omega$	Hexagonal	[MATLAKHOVA <i>et al</i> , 2007]

No que diz respeito à liga Ti-40Nb, a microestrutura  $\alpha'' + \beta + \omega$  já proposta na metalografia foi confirmada como é possível observar na Figura 25 e a Tabela 5. Nesse caso, os picos de difração estão em concordância com os artigos de

referencia [LEE *et al*, 2002; MATLAKHOVA *et al*, 2007; CREMASCO *et al*, 2008;GRIZA *et al*, 2010 E GUO *et al*, 2013].

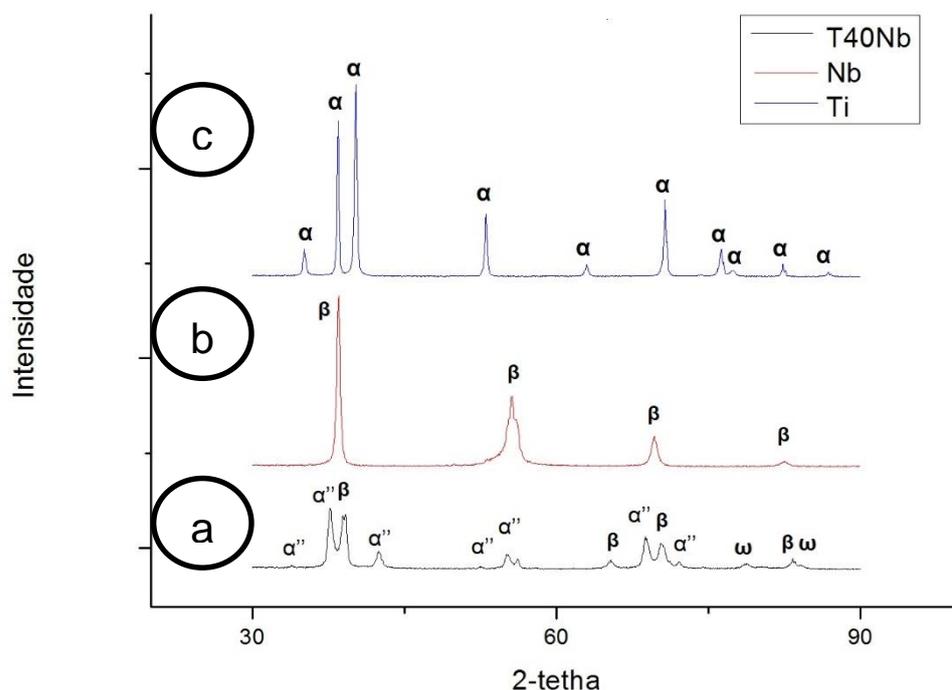


Figura 25. Espectro de difração de Raios X dos biomateriais a) Ti-40Nb, b) Nióbio e c) Titânio. Velocidade de varredura para análises de 0,2° por minuto.

Na Figura 25 são apresentados os espectros de difração de raios X da liga Ti-40Nb e dos biomateriais referência, Nióbio e Titânio. Analisando-se os valores para os quatro picos obtidos na curva de difração de raios X do Nióbio (Figura 25-b) e depois de ser indexado com as fichas do JCPDS, é possível confirmar os quatro picos característicos da fase Nb $\beta$  (CCC) 38°, 55°, 70° e 83°. No caso do Titânio, foram dez picos observados (Figura 25-c) nos ângulos 35°, 38°, 53°, 62°, 70°, 76°, 77°, 81° e 8°, os quais representam a presença da fase hexagonal  $\alpha$  característica do Titânio puro.

Mais uma vez, confirma-se as presenças das fases cristalinas que conferem similaridade de propriedades químicas entre a liga comercial Ti-6Al-4V e a liga pesquisada Ti-40Nb.

## 5.3 Propriedades Mecânicas

### 5.3.1 Nanoidentação

As medidas do módulo de elasticidade foram realizadas na liga Ti-40Nb, já que os valores do módulo do Titânio e o Nióbio comercialmente puro são padrões e foram mencionados na revisão bibliográfica (110 e 103 GPa respectivamente). O valor do módulo de elasticidade foi obtido usando o método Oliver e Pharr. Na Figura 26 está apresentado o gráfico do módulo de elasticidade (E) *versus* profundidade de penetração nos testes.

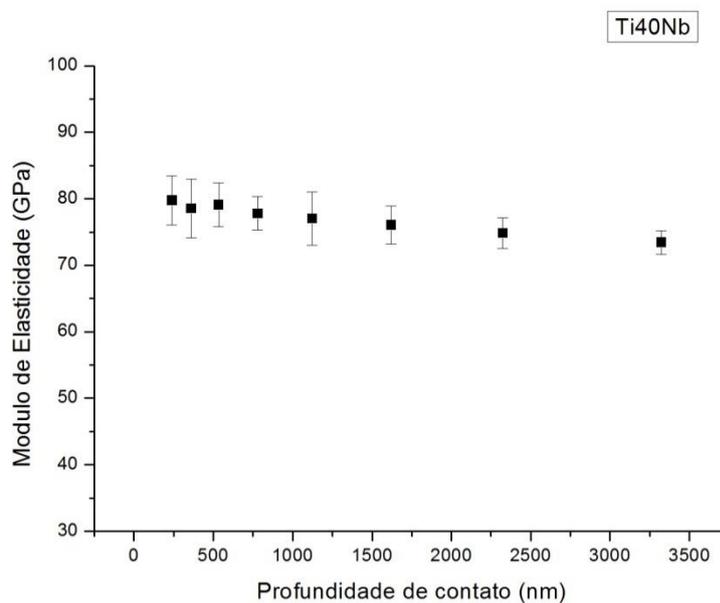


Figura 26. Gráfico do módulo de elasticidade *versus* profundidade de contato para a amostra polida de Ti-40Nb.

O valor atingido do módulo de elasticidade da liga Ti-40Nb foi a média  $78 \pm 4,5$  GPa, sendo 79 GPa o valor próximo à superfície (~100 nm) e 75 GPa o valor na maior profundidade (~3250 nm). Foi apresentado um valor mínimo de 75 GPa em ~250 nm e um valor máximo de 79 GPa em ~100 nm.

Com respeito ao dado obtido, a diminuição do valor do módulo de elasticidade da liga em comparação com os dados dos materiais base, é considerada adequada, pois como mencionado na revisão bibliográfica é preciso diminuir o módulo de elasticidade nos metais utilizados em aplicações biomédicas para evitar o fenômeno de *stress shielding*.

O valor alcançado está em concordância com os resultados dos pesquisadores de referência Matlakhova *et al.* [2007], Griza *et al* [2010] e Guo *et*



a/ [2013] cujos trabalhos foram realizados em ligas de Ti-Nb com teores entre 25 e 40 wt% de Nb. Os diversos valores de módulo de elasticidade obtidos variam entre 60 e 80 GPa. Adições de estabilizadores  $\beta$  nas ligas de Titânio, como Nb, Zr e Ta são capazes de provocar aumento da dureza e diminuição da rigidez dos materiais [GEETHA *et al.*, 2009; SONG *et al.*, 1999; RAABE *et al.*, 2007; KARRE *et al.*, 2015].

O Nióbio especificamente provoca diminuição do módulo de elasticidade na liga Ti-Nb, dependendo do teor de Nióbio na liga e, da sua microestrutura obtida. Este valor de módulo de elasticidade é alto dentro das ligas Ti-Nb, pois com 40% de Nb, esperava-se um valor ainda menor, em torno de 60 GPa. Isto é possivelmente devido à presença da fase  $\omega$  a qual está relacionada a um aumento do módulo de elasticidade nas ligas Ti-Nb [HON *et al.*, 2003].

Hanada e pesquisadores [2003] realizaram estudos dos valores do módulo de elasticidade das ligas Ti-Nb, onde afirmaram que o mínimo valor apresentado foi de 65 GPa na liga que continha 40 wt% Nióbio, sendo este o teor de Nb máximo para a diminuição do módulo de elasticidade [HANADA *et al.*, 2005].

Assim o valor de módulo de elasticidade para a liga Ti-40Nb com a microestrutura  $\alpha'' + \beta + \omega$  é de ~75 GPa o qual é considerado baixo comparado com a liga comercial Ti-6Al-4V (140 GPa) e as outras ligas comerciais como a liga a base de Cr-Co (210 GPa) e o aço inox 316 L (193 GPa).

### 5.3.2 Dureza *Vickers*

O valor da dureza de um material mostra a sua resistência à deformação plástica, onde essa dureza depende da natureza química do material e de sua microestrutura. Um biomaterial com boa dureza é recomendado principalmente na utilização de implantes ortodônticos, por ser uma região de intenso trabalho mecânico [HO *et al.*, 2009]. Na Tabela 7 são apresentados os valores da dureza *Vickers* obtidos a partir das medidas das diagonais nas áreas indentadas: a) Titânio b) Nióbio e c) a liga Ti-40Nb durante os ensaios com uma carga de 300 g.

Tabela 7. Valores medidos das diagonais identadas e magnitude de durezas obtidas para o Ti, Nb e a liga Ti-40Nb.

<b>A) Titânio</b>		
<b>D1 (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>D2 (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Dureza <i>Vickers</i> (HV)</b>
<b>55,87</b>	56,65	176
<b>56,82</b>	54,74	179
<b>54,46</b>	57,34	178
<b>56,04</b>	57,54	172

<b>B) Nióbio</b>		
<b>D1 (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>D2 (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Dureza <i>Vickers</i> (HV)</b>
<b>88,95</b>	87,50	71,4
<b>89,55</b>	86,74	71,5
<b>89,06</b>	88,06	70,9
<b>89,15</b>	88,96	70,1

<b>C) Ti-40Nb</b>		
<b>D1 (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>D2 (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Dureza <i>Vickers</i> (HV)</b>
<b>59,38</b>	59,64	157
<b>61,24</b>	58,28	156
<b>58,29</b>	59,90	159
<b>59,90</b>	59,92	155

O valor médio apresentado para o Ti cp foi de 176 HV (ref. 170 HV) [EISENBARTH *et al.*, 2004]. Para o Nióbio o valor médio atingido foi de 71 HV,

(ref. 110 HV) [ASM AMERICAN SOCIETY FOR METALS HANDBOOK COMMITTEE, 1992]. Já no caso da liga, o valor médio da dureza apresentado foi de 156,75 HV. A liga apresentou um valor de dureza médio entre o Titânio e o Nióbio, sendo que este valor da dureza pode estar relacionado à formação de fases  $\alpha''$  (ortorrômbica) e  $\omega$  (hexagonal) e ao teor de Nióbio presente na liga.

Na medida das diagonais das indentações, foi possível observar valores com maior magnitude no caso do Nióbio, o que pode indicar maior deformação plástica na área indentada, justificando o valor relativamente baixo de dureza *Vickers* para o Nb, em comparação com os outros biomateriais. Este valor de dureza pode estar relacionado à microestrutura do Nióbio, pois como é dito na equação de Hall-Petch, um material com grãos grosseiros possui menor dureza e resistência mecânica do que um material com grãos mais finos, pois este último apresenta maior número de contornos de grão [DONACHIE, 1998].

O valor de dureza *Vickers* para a liga Ti-40Nb com a microestrutura  $\alpha'' + \beta + \omega$  foi de 156 HV é menor que o valor de dureza do Ti grau 2 (170 HV) e do que a liga comercial Ti-6Al-4V em estado recozido (340 HV). A alta dureza da liga comercial Ti-6Al-4V é devida provavelmente à natureza dos materiais de liga e à presença da fase  $\alpha$  na microestrutura desses materiais, pois a precipitação da fase  $\alpha$  na matriz aumenta a dureza das ligas de Titânio  $\beta$  [MAJUMDAR *et al.*, 2008]. A liga Ti-40Nb possui um valor de microdureza baixo quando comparado com osso cortical (120 HV) [FERREIRA *et al.*, 2011], podendo então, se desempenhar como um implante ortopédico.

## 5.4 Estabilidade e resistência à corrosão

### 5.4.1 Estabilidade termodinâmica: Potencial de circuito aberto

Para se estudar a estabilidade termodinâmica das superfícies dos biomateriais foi utilizada a técnica de potencial de circuito aberto. Mediante esta técnica também foi possível analisar o processo espontâneo de formação do óxido protetor característico dos metais válvula. Como mencionado anteriormente, segundo a literatura, o óxido mais estável do Ti é o dióxido de Titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e do Nb é o pentaóxido de Nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). O comportamento

termodinâmico destes biomateriais foi analisado em solução de sangue artificial a temperatura ambiente.

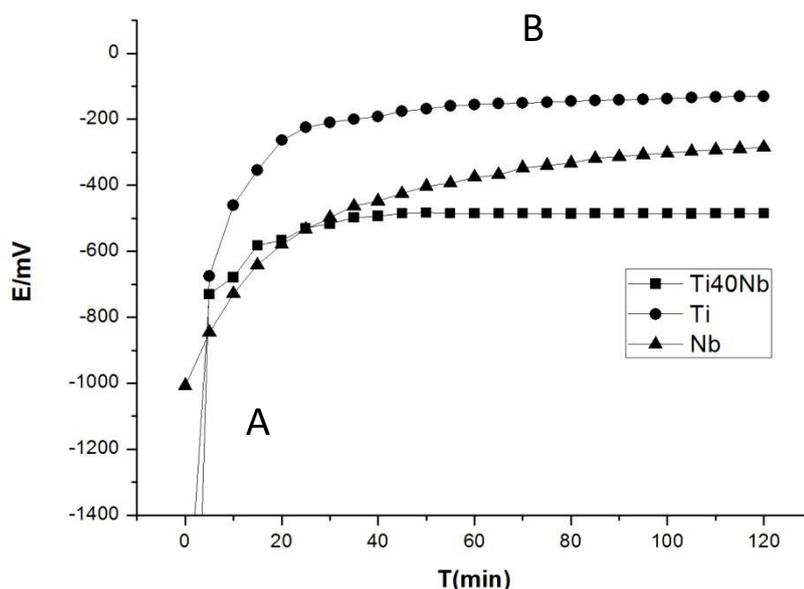


Figura 27. Potencial de circuito aberto dos biomateriais Ti-40Nb, Titânio e Nióbio em sangue artificial a temperatura ambiente, (pH ~7,4).

A Figura 27 mostra o potencial de circuito aberto para do Titânio, para o Nióbio e para a liga Ti-40Nb, respectivamente. Por serem todos metais do tipo válvula, seguem comportamento eletroquímico similar, onde a região de crescimento do filme de óxido espontâneo está associada a um aumento linear do potencial com o tempo (Figura 27 - região A).

A ativação na superfície dos materiais acontece desde o primeiro minuto em que se expõem ao eletrólito. O potencial atinge valores mais positivos nos primeiros minutos (0 – 15 min) e então há a estabilização do potencial em condições estacionárias e de equilíbrio (Figura 27 – região B). Nesta condição a superfície deve estar recoberta de óxido espontâneo de ~ 2 nm [MARINO *et al.*, 2001].

No caso do Titânio, a estabilidade eletroquímica é atingida em 20 minutos aproximadamente, onde se pode observar que após este tempo de análise não há variação do potencial com respeito ao tempo, o que indica o estado estacionário. Nesse ponto, pode-se supor a presença de um filme de  $\text{TiO}_2$  na superfície do metal. Este filme faz com que o biomaterial de Titânio se mantenha



estável quimicamente, onde esta condição é observada nos 120 minutos de ensaio. O Eca atingido pelo Titânio foi o mais nobre, em aproximadamente -131 mV, o que indica que é um biomaterial estável em sangue artificial.

Já no caso do Nióbio, não é possível observar claramente o tempo em que o estado estacionário é atingido, pois foi observado um sutil e constante aumento do potencial até aproximadamente 36 minutos. A partir da estabilização, é possível supor que há indícios de formação da camada protetora de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  no substrato. O valor de Eca atingido pelo Nb (-284 mV) é menos nobre do que o valor de Eca atingido pelo Titânio, o que indica que o material possui maior tendência à dissolução/corrosão em sangue artificial.

A liga Ti-40Nb novamente apresenta comportamento similar ao Titânio cp, obtendo estabilidade termodinâmica em aproximadamente 27 minutos. Por ser uma liga a base de Titânio, a tendência à formação de óxidos no meio de sangue artificial, é similar. Neste caso, também é possível observar que após 27 minutos, não há variação do potencial com relação ao tempo, o que indica o estabelecimento do estado estacionário da liga. Mas, ocorre num potencial ainda menos nobre que o Nióbio (-485 mV), o que indica que dos três biomateriais, a liga é mais susceptível à instabilidade eletroquímica.

Atapour e colaboradores [2011] mediram o potencial de circuito aberto de diferentes biomateriais em solução Ringer's onde os potenciais de corrosão variaram de acordo com o tipo de material e sua estrutura.

Com potencial de corrente de -292 mV e uma microestrutura  $\beta$ , a liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta atingiu o valor mais nobre. A liga Ti-13Mo-7Zr-3Fe (TMZF) com estrutura  $\alpha + \beta$  e estrutura  $\beta$ , atingiram valores de potencial de -421 mV e -343 mV, respectivamente. Isso indica que a estrutura  $\beta$  possui maior resistência à corrosão e é menos susceptível à instabilidade na liga TMZF. Assim, o baixo valor de potencial de corrosão obtido para liga Ti-40Nb pode-se relacionar à sua microestrutura, pois a presença de uma única fase contribui na resistência à corrosão do biomaterial [ATAPOUR *et al.*, 2011].

O potencial de circuito aberto menos nobre, o qual indica menor resistência à corrosão, pode ser devido ao tipo de resfriamento empregado na preparação da liga, pois como discutido na pesquisa de Cremasco e

colaboradores [2008], o desfavorecimento da resistência à corrosão na liga Ti-40Nb pode ser causado devido à presença da fase  $\alpha'$ .

A resistência à corrosão da liga Ti-40Nb em sangue artificial pode-se dizer que é similar a da liga comercial Ti-6Al-4V, pois num estudo realizado por Marino e colaboradores [2011], a magnitude do Potencial de circuito aberto atingido para a liga Ti-6Al-4V em solução de PBS foi de  $\sim -500$  mV (Ti-40Nb:  $-485$  mV), o que pode indicar que a liga de Ti-40Nb é tão resistente à corrosão quanto a liga ortopédica comercial. Esses dados estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Valores de Potencial de circuito aberto para os biomateriais Ti, Nb e a liga Ti-40Nb em solução de sangue artificial a temperatura ambiente, pH  $\sim 7,4$

<b>Biomaterial</b>	<b>Eca (mV)</b>
<b>Ti</b>	-131
<b>Nb</b>	-284
<b>Ti-40Nb</b>	-485

## 5.4.2 Estabilidade Eletroquímica: Perfil de polarização

### 5.4.2.1 Varredura linear de potenciais e Voltametria cíclica

A Varredura linear de potenciais foi utilizada para estudo da estabilidade eletroquímica dos materiais em condições controladas de potencial. A Figura 28, apresenta as curvas potenciodinâmicas e os valores de densidade de corrente obtidas à uma velocidade de varredura de  $1$  mV/s, em solução de sangue artificial para o Titânio, Nióbio e a liga Ti-40Nb.

O Nióbio apresentou um aumento da densidade de corrente ( $j$ ) com o aumento do potencial de polarização até aproximadamente  $-0,20$  V, onde a corrente atinge a estabilidade em torno de  $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  e se mantém até o potencial final de  $2,0$  V. O Titânio por sua vez, apresentou aumento da densidade de corrente ( $j$ ) com o aumento do potencial de polarização até aproximadamente  $0,30$  V, onde a corrente atinge uma estabilidade em torno de  $90 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  e que também se mantém estável até o potencial final. Desta forma, em ambos os biomateriais, quando polarizados anodicamente, há o crescimento do óxido

protetor o qual é observado mediante o aumento da carga ( $i \times t$ ) envolvida no processo. No caso do Níobio, ocorre num potencial menor e numa densidade de corrente menor ao do Titânio, o que pode indicar que a formação de  $Nb_2O_5$  é mais rápida do que a formação de  $TiO_2$ .

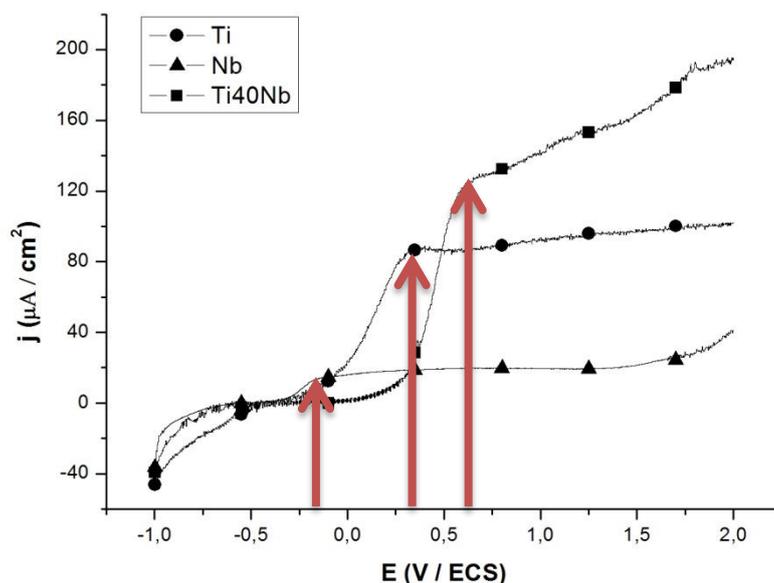


Figura 28. Curvas potenciodinâmicas do Nb, Ti e a liga Ti-40Nb em solução de sangue artificial numa velocidade de 1 mV/s a temperatura ambiente.

Com relação à liga Ti-40Nb, a densidade de corrente foi de  $140 \mu A/cm^2$  num potencial de polarização de 0,65 V. O que indica que houve o crescimento de uma camada de óxido na superfície do metal a qual impede a passagem de corrente, segundo o modelo de alto campo.

Os três materiais seguem um comportamento típico de um material passivo [ASSIS, *et al.*, 2007; MCMAHON, *et al.*, 2012], onde não são observados potenciais de *breakdown* na faixa de potenciais aplicados. O potencial de *breakdown* é caracterizado pelo aumento brusco na densidade de corrente num determinado potencial, que indica a passagem de corrente por rompimento da camada de óxido superficial. Este potencial não foi observado para estes biomateriais, indicando que os filmes formados na superfície dos biomateriais são estáveis e protetores [YANG *et al.*, 2013].



Assim, comparando-se as magnitudes dos potenciais apresentados pelos biomateriais: - 0,20 V para o Nióbio, 0,30 V para o Titânio e 0,65 V para a liga Ti-40Nb pode-se dizer que a formação da camada de óxido ocorre mais rapidamente no Nióbio, seguido pelo Titânio e mais lentamente na superfície da liga Ti-40Nb. Também houve diferença significativa nos valores de densidade de corrente apresentada pelos biomateriais.

Observa-se na Figura 28 que a integral das curvas  $j \times E$  que representa a carga (Q) envolvida no processo anódico, indica características quantitativas da presença do óxido superficial. Como a carga envolvida no processo anódico da liga Ti-40Nb é maior do que a apresentada pelo Titânio, possivelmente há maior quantidade de óxido presente na superfície da liga Ti-40Nb do que na superfície do Titânio, o que pode conferir à liga Ti-40Nb um caráter mais protetor. Já para o Nióbio, onde a carga é menor ao comparar-se com os outros biomateriais, deve haver menor quantidade de óxido na superfície, caracterizando assim um sistema menos protetor. Mas, cabe ressaltar que, não houve a estabilização da densidade de corrente, no potencial final de varredura, para a liga Ti-40Nb. Este comportamento pode indicar que mesmo que este óxido tenha maior espessura, trate-se de uma película mais instável. Como a espessura do óxido é proporcional ao potencial aplicado, ao se manter uma densidade de corrente fixa, quando o potencial aumenta, também há aumento da espessura do óxido para que o campo elétrico se mantenha constante, como é descrito no modelo de alto campo. No que diz respeito à magnitude da espessura desses óxidos, foi apresentado na pesquisa de Marino [2001] onde foi estudado o crescimento de óxido de Titânio com cargas anódicas, que a taxa de anodização é de 2,5 nm/V, assim a espessura do óxido superficial na liga Ti-40Nb estimada deve ser de aproximadamente 5,0 nm.

Para se estudar também a estabilidade eletroquímica, medidas de voltametria cíclica foram realizadas nos biomateriais Nióbio, Titânio e a liga Ti-40Nb numa faixa de potenciais de -1,0 V até 2,0 V e de 2,0V até -1,0 V numa velocidade de varredura de 1 mV/s em solução de sangue artificial a temperatura ambiente.

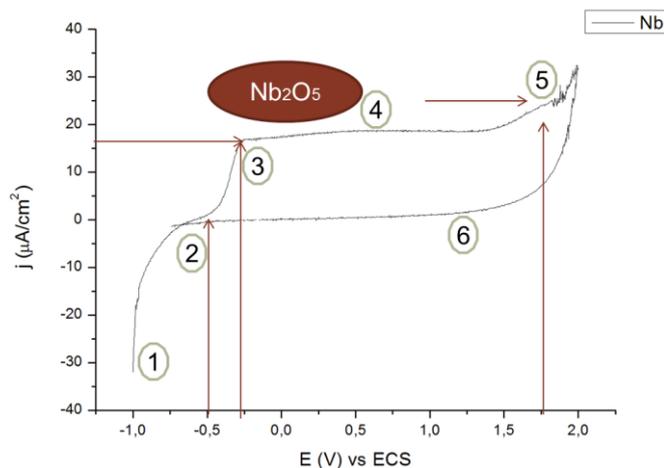


Figura 29. Voltamograma cíclico do biomaterial Nióbio, em sangue artificial com  $E_i$  -1,0 V e  $E_f$  2,0 V, numa velocidade de varredura de 1 mV/s

O voltamograma do Nb em sangue artificial apresentado na Figura 29 exhibe comportamento eletroquímico típico dos metais válvula, no ponto 1 começa a polarização em -1,0 V onde a ocorre ativação da superfície até -0,50 V. No ponto 2, a partir de -0,5 V, há inversão da corrente catódica para anódica, onde a densidade de corrente é próxima a 0. Entre os pontos 2 e 3 ocorre oxidação, onde a corrente aumenta em função do potencial aplicado, e que estudos prévios sugerem que durante a varredura anódica, as seguintes reações devem ocorrer:

- (1)  $\text{Nb} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NbO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
- (2)  $\text{NbO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NbO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
- (3)  $2\text{NbO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Nb}_2\text{O}_5 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

O crescimento de óxido anódico ocorre por migração de íons do eletrólito, como explicado nas reações (1), (2) e (3) [MICKOVA, PRUSI & GRCEV, 2006]. A densidade de corrente de passivação no ponto 3 é de aproximadamente 18  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  e ocorre num potencial de passivação de -0,25V.

A região 4 é referente à passivação do metal onde já há formação de uma camada de óxido ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) e não há mais aumento da densidade de corrente. Segundo o modelo de alto campo, como explicado no tópico anterior a espessura da película de óxido possui um crescimento linear com o aumento do potencial aplicado então, no aumento de potencial ocorre um aumento da espessura do óxido.

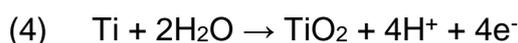


No ponto 5, em aproximadamente 1,75 V, é observado um aumento da corrente com a varredura de potencial, indicando a possível instabilidade do óxido de Nb e/ou a reação paralela de evolução de gás oxigênio no eletrodo de trabalho [WANG & ALFANTAZI, 2014].

Na região 6, na inversão do potencial de varredura, é observada uma queda da corrente em até 1,5 V, a qual se mantém tendendo a zero. A ausência de picos na varredura catódica indica que não ocorre o processo de redução e, portanto o óxido formado é estável e de difícil redução.

O voltamograma do Ti apresentado na Figura 30, também apresenta um comportamento típico dos metais válvula. No ponto 1 inicia a polarização com a ativação da superfície até o ponto 2, onde há uma inversão da corrente catódica para anódica. Essa inversão ocorre num potencial mais negativo no caso do Ti, sendo de -0,7 vs -0,5 V para o Nióbio. O que indica que o Ti tem maior tendência à formação do óxido, ou seja, o crescimento é antecipado. Entre o ponto 2 e o ponto 3, inicia o crescimento de óxido entre os potenciais -0,6 e -0,5 V, e a oxidação do Ti ocorre em valores mais negativos que no caso do Nb, o que indica novamente que a reação anódica ocorre mais rápido no Ti que no Nb.

A densidade de corrente de passivação é de aproximadamente 80  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  e a formação da camada de óxido é atingida em 0,55 V, onde a reação seguida é:



Na região da passivação (Ponto 4), um aumento da densidade de corrente é observado dentro da faixa de -0,45 e 1,60 V, chegando até aproximadamente 110  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , o que pode indicar que a camada de dióxido de Titânio além de estar aumentando a sua espessura, poderia estar formando um óxido poroso na superfície [MARINO *et al.*, 2011].

No ponto 5, é observado um pico anódico no potencial final (2,0 V), similar ao pico anódico no voltamograma do Nb (1,75 V) o qual, como mencionado anteriormente, surge possivelmente devido à evolução de gás oxigênio [MARINO *et al.*, 2006]. Na inversão do sentido de potenciais na varredura observa-se uma queda da corrente em até 1,25 V similar ao Nióbio, que indica que não há redução caracterizando o metal válvula.

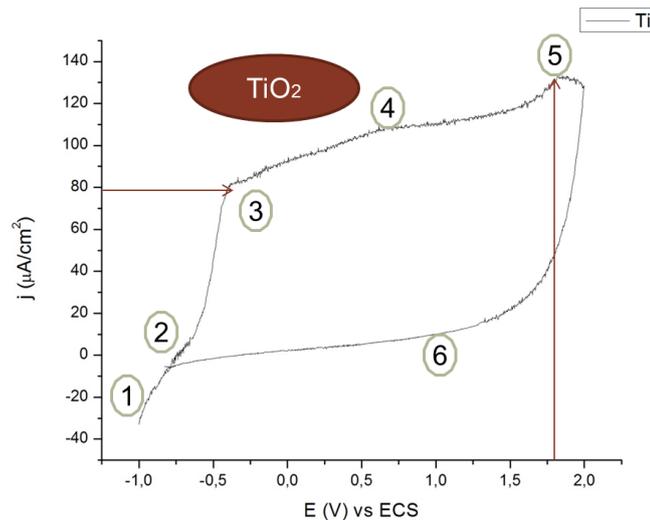


Figura 30. Voltamograma cíclico do biomaterial Titânio em sangue artificial com  $E_i$  -1,0 V e  $E_f$  2,0 V, numa velocidade de varredura de 1 mV/s a temperatura ambiente.

Na liga Ti-40Nb, o comportamento eletroquímico de ambos os metais é detectado, porém, há uma maior tendência ao comportamento do Titânio do que ao Nióbio como é observado na Figura 31.

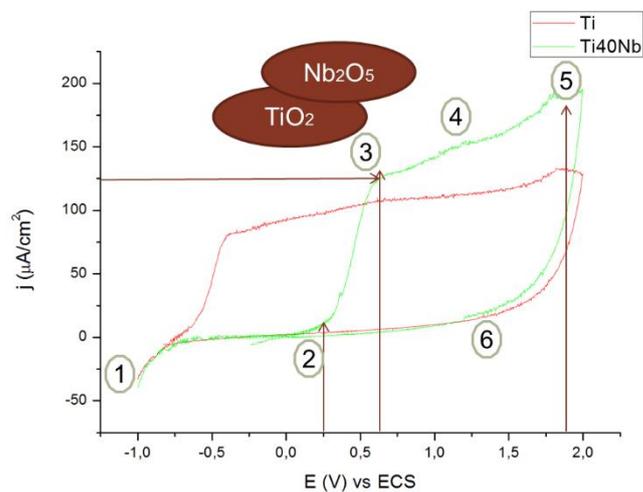


Figura 31. Voltamograma cíclico da liga Ti-40Nb (verde) e o biomaterial Titânio (vermelho) e em sangue artificial com  $E_i$  -1,0 V e  $E_f$  2,0 V, numa velocidade de varredura de 1 mV/s a temperatura ambiente.

Entre os pontos 1 e 2, há ativação da superfície, a ativação apresenta um atraso em comparação com os outros biomateriais, onde a oxidação da

superfície ocorre em até 0,25 V no caso da liga Ti-40Nb. Esta característica pode indicar uma maior resistência à dissolução da superfície da liga Ti-40Nb.

No ponto 2 ocorre a inversão da corrente catódica para anódica num potencial bem mais positivo sendo de 0,25 vs -0,5 para o Nb e -0,7 para o Ti. A passivação da liga entre os pontos 2 e 3 ocorre na faixa de 0,25 e 0,55 V, alcançando uma densidade de corrente de passivação de 125  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

Na região de passivação (Ponto 4) que inicia em 125  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  e 0,55 V o comportamento da liga é similar ao do Titânio na zona de passivação, pois com o aumento da potencial aplicado há um aumento da densidade de corrente em até 175  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  e sendo no caso da liga mais perceptível, pois a diferença é de aproximadamente de 50  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  (Titânio é de 30  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ).

No que diz respeito à varredura no sentido inverso de potenciais, o comportamento foi similar aos outros dois biomateriais, onde há uma queda da corrente tendendo a zero, sem indícios de redução ou seja, a liga também forma uma camada de óxido estável e de difícil redução.

Com esse estudo é possível afirmar que as os biomateriais são eletroquimicamente estáveis nas condições potenciodinâmicas aqui empregadas e mantendo-se em baixas densidades de corrente ( $\sim\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) e dentro dos parâmetros estabelecidos pela norma ASTM F2129-08 para biomateriais.

### **5.4.3 Análise de resistência à corrosão mediante parâmetros elétricos: Espectroscopia de impedância eletroquímica.**

Outra forma de se estudar a resistência à corrosão dos biomateriais Ti, Nb e a liga Ti-40Nb foi por meio da técnica de Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Esta técnica nos fornece separadamente informações sobre os diferentes processos no eletrodo, através de sistemas eletroquímicos. Com isso, pode-se realizar a análise das resistências do substrato e da solução e da capacitância da dupla camada elétrica e de um óxido quando houver, pode-se estudar a influencia dos elementos de liga ao Titânio, por exemplo. Fisicamente, a impedância representa a obstrução à passagem da corrente elétrica através de um sistema eletroquímico. Esta obstrução é proveniente da estrutura originada pelas moléculas, íons e pela carga do eletrodo.

Assim, para se estudar a cinética do processo corrosivo dos biomateriais foi empregada a técnica EIS, mediante análise de parâmetros elétricos de resistência e capacitância em 0, 30 e 60 dias de imersão em sangue artificial.

Na Figura 32 é apresentando o diagrama de Bode como espectro de impedância para o biomaterial os biomateriais Nióbio, Titânio e a liga Ti-40Nb com 0, 30 e 60 dias de imersão em sangue artificial, onde pode ser analisado tanto o módulo de impedância ( $Z$ ) como o ângulo de fase ( $\theta$ ), que são representados como uma função da frequência.

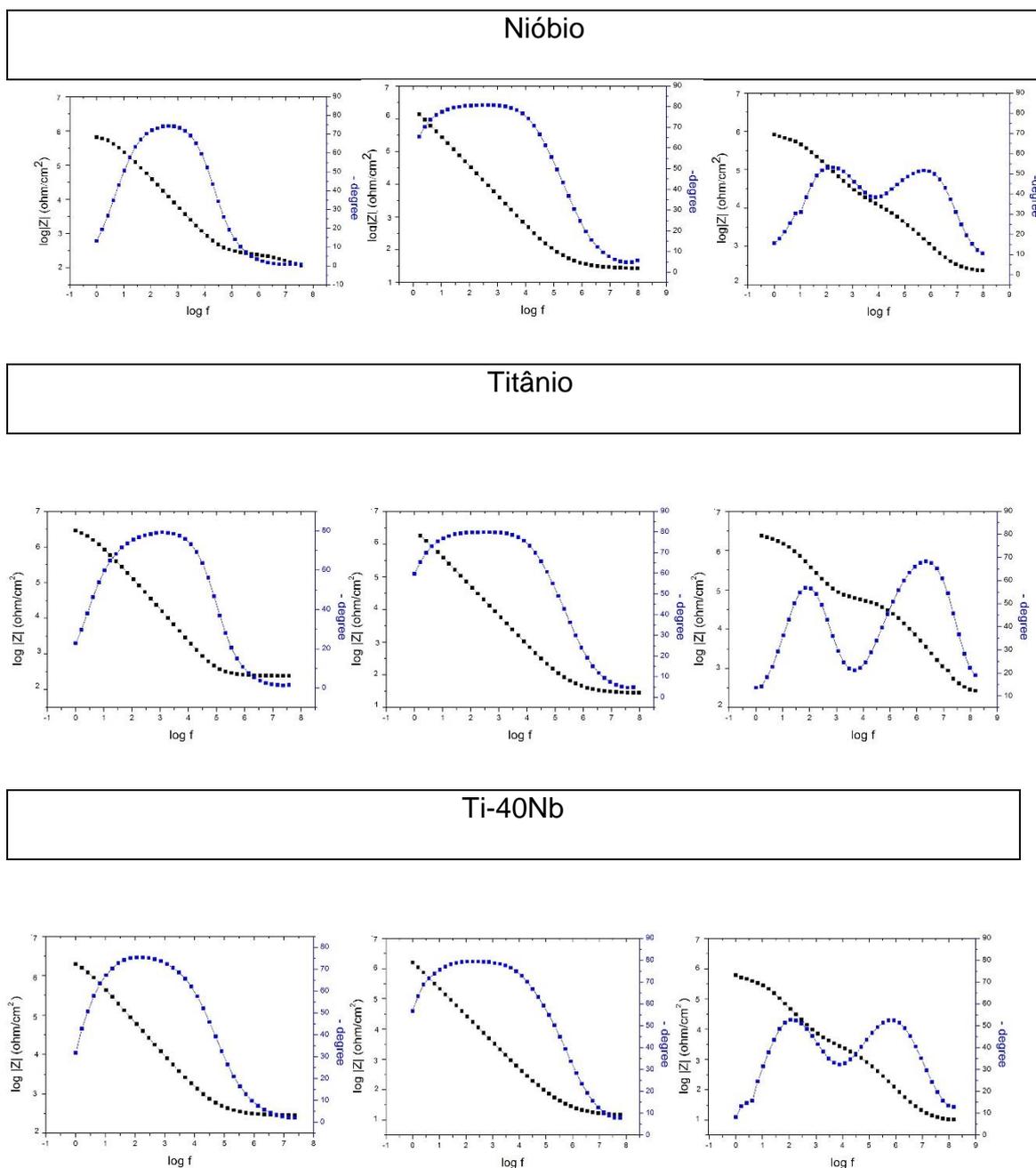


Figura 32. Diagrama de Bode para (a) Nióbio (b) Titânio e (c) a liga Ti-40Nb em 0, 30 e 60 dias em sangue artificial a temperatura ambiente, pH ~7,4 num potencial AC de 10 mV e num potencial DC igual ao potencial de circuito aberto.

A curva de  $\log |Z| \times \log F$  fornece os valores de  $R_p + R_s$  (resistência de polarização em baixas frequências) e  $R_s$  (resistência da solução em altas frequências). Já um valor de impedância e ângulo de fase superior (em torno de  $90^\circ$ ), são indicadores de um comportamento eletroquímico mais nobre pois, ambos estão relacionados à resistência do filme de óxido superficial



[CREMASCO et al., 2006; OSORIO et al., 2007]. Os parâmetros elétricos obtidos para cada biomaterial são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Resultados dos parâmetros elétricos para (a) Titânio (b) Nióbio e (c) Ti-40Nb em 0, 30 e 60 dias em sangue artificial a temperatura ambiente, pH ~7,4 num potencial AC de 10 mV e num potencial DC igual ao potencial de circuito aberto.

Parâmetros	Ti	Nb	Ti-Nb	Ti	Nb	Ti-Nb	Ti	Nb	Ti-Nb
	0 dias			30 dias			60 dias		
<b>Ângulo de fase</b>	-80°	-73°	-74°	-81	-82	-79	-70°, -56°	-53°, -55°	-54°, -55°
<b>R<sub>s</sub> (Ω·cm<sup>2</sup>)</b>	18	17	17	12	15	14	19	17	13
<b>R<sub>p</sub> (MΩ·cm<sup>2</sup>)</b>	2,85	0,56	1,54	2,83	0,50	1,52	2,80	0,48	1,48
<b>C (μF/cm<sup>2</sup>)</b>	6,02	16,9	7,11	6,08	17,23	7,15	6,12	17,3	7,19

A resistência de polarização se refere à interface óxido/solução, a qual para todos os biomateriais nos diferentes tempos foi da ordem de  $10^6 \Omega$ , conferindo a presença de uma película de óxido muito resistente e do tipo barreira. Os valores absolutos de mais baixos de resistência de polarização para todas as análises foram apresentados pelo biomaterial Nióbio, seguido pela liga Ti-40Nb e finalmente, o Ti grau 2. No que diz respeito ao ângulo de fase, este se manteve constante nos frequências intermediárias no caso de 0 e 30 dias de imersão em sangue artificial, apresentando um comportamento capacitivo.

Analisando-se a Figura 32, observa-se para o Titânio, para o Nióbio e para a liga Ti-40Nb nos diferentes tempos de análise um comportamento típico dos metais válvula onde há um filme de óxido crescido sobre a superfície nas condições de potencial de circuito aberto para os diferentes tempos de imersão em sangue artificial., pois o valor da capacitância nos três diferentes tempos é da ordem de  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  para os três biomateriais. O valor da resistência de polarização (Tabela 9) mostrou em todos os biomateriais, apenas uma mínima diminuição na magnitude, a qual pode ser justificada, pois é esperado um crescimento da



espessura do óxido superficial ao se manter o biomaterial na condição de circuito aberto em sangue artificial em até 60 dias. Ao se manter valores de impedância consideravelmente altos, pode-se confirmar que esses biomateriais mantiveram-se estáveis e resistentes a corrosão devido ao filme crescido na sua superfície o que não mostrou indícios de dissolução espontânea. Este resultado corrobora com as análises de Varredura linear de potenciais e Voltametria cíclica, onde foi previsto o comportamento eletroquímico dos biomateriais em condições aceleradas.

Com respeito ao ângulo de fase, há uma pequena variação entre 0 e 30 dias de imersão, para os três biomateriais, onde pode-se dizer que a 30 dias esses biomateriais tornaram-se mais capacitivos, indicando possíveis indícios de formação de um óxido mais poroso característico dos metais válvula. Essa hipótese foi confirmada na análise realizada a 60 dias de imersão onde, foram observados no comportamento elétrico, duas constantes de tempo tanto para o Titânio, para o Nióbio quanto para a liga Ti-40Nb. Esta segunda constante de tempo tem sido interpretada como decorrente de uma camada externa do filme superficial, de acordo com o modelo de óxido bi-camada [OLIVEIRA, 1999] onde a camada mais externa é menos compacta e/ou porosa do que a camada interna [Sloppy, 2013; LIU *et al.*, 2010].

Desta forma, comparando-se os três biomateriais, pela análise de  $R_p$ , o Titânio apresentou resistência à corrosão superior. Este resultado corrobora às análises termodinâmicas e de estabilidade eletroquímica, onde o Ti grau 2 apresentou valores de resistência à corrosão mais nobres. Analisando a liga Ti-40Nb foi obtido um alto valor de resistência de polarização, em torno de  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , onde a literatura de biomateriais apresenta resistência à corrosão em meios biológicos apenas da ordem de  $10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$  para as ligas Cr-Co e alguns aços inoxidáveis [VIDAL & MUÑOZ, 2008]. Esta liga de Ti-40Nb possui comportamento similar ao Titânio, como indicam os estudos de Marino [2006] e Fojt [2009] e, também à liga comercial Ti-6Al-4V [GUGELMIN, 2015].

Os valores da capacitância, da ordem de  $10^{-6} \text{ F/cm}^2$  para o Titânio e para a liga Ti-40Nb e, da ordem de  $10^{-5} \text{ F/cm}^2$  para o Nióbio, podem indicar que o Nióbio é sutilmente mais capacitivo do que o Titânio e a liga Ti-40Nb. Isso pode ter ocorrido possivelmente devido ao tipo de óxido crescido na sua superfície,

que segundo as análises de varredura linear de potenciais, é um óxido compacto pouco espesso, mas, provavelmente menos resistivo.

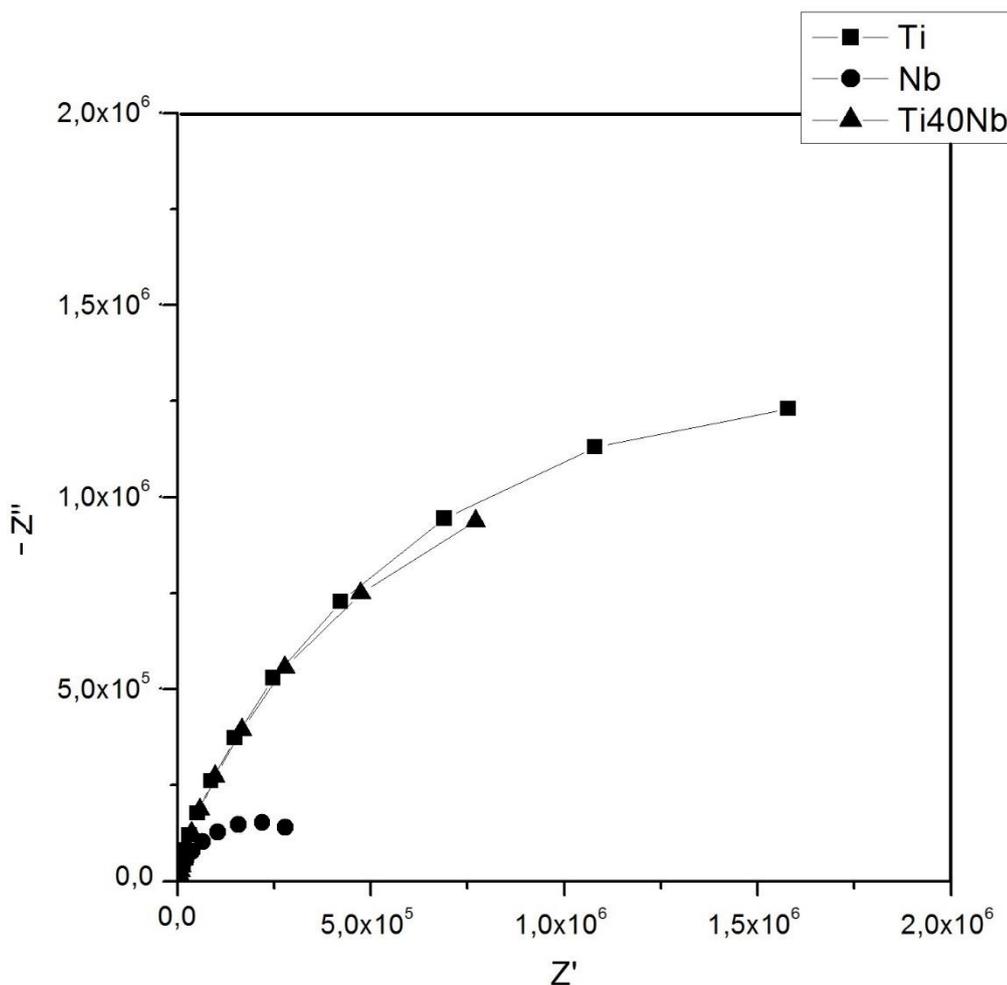


Figura 33. Diagrama de Nyquist para o Titânio, Nióbio e a liga Ti-40Nb em sangue artificial a temperatura ambiente, pH ~7,4 num potencial AC de 10 mV e num potencial DC igual ao potencial de circuito aberto.

No diagrama no plano complexo ou diagrama de Nyquist (Figura 33) estão apresentadas as componentes imaginária da impedância ( $-Z''$ ) pela real ( $Z'$ ), para o intervalo de frequências selecionado. Neste diagrama é possível extrapolar os semicírculos ao eixo real ( $Z'$ ), onde em baixas frequências (a direita do espectro) é observada a resistência do sistema ( $R_p + R_s$ ) e em altas frequências (à esquerda do espectro) obtém-se o valor da resistência da solução.

Com os dados de resistências obtidas pelo diagrama no plano complexo, pode-se observar mais claramente que a liga Ti-40Nb tem um comportamento elétrico muito similar ao Titânio. Indicando assim, uma ótima

estabilidade química e eletroquímica, ou seja, uma boa resistência à corrosão. Finalmente, quando comparada à liga comercial Ti-6Al-4V que apresenta  $R_p$  em torno de  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  [MARINO, 2001] em solução fisiológica de Ringer e PBS, a liga Ti-40Nb pode ser empregada seguramente como um implante ortopédico.

Cabe ressaltar que a resistência da solução manteve-se em uma baixa magnitude ( $\sim 12 - 18 \Omega$ ), ou seja, dentro do limite aceitável para medidas de impedância eletroquímica que é de valores menores ou iguais a  $50 \Omega$ .

Com este estudo de resistência à corrosão conclui-se que a liga Ti-40Nb é tão resistente à corrosão quando o Ti grau 2, já utilizado comercialmente, o que indica que essa nova liga poderia ser utilizada comercialmente e por apresentar boas propriedades mecânicas e um baixo custo devido à alto teor de Nióbio, poderia ser até disponibilizada pelo Sistema Único de Saúde.

## Capítulo VI

### 6. Conclusões

Em conclusão, a liga Ti-40Nb foi preparada em laboratório e então, estudadas algumas propriedades mecânicas e físico-químicas para a utilização como possível biomaterial, tendo como referência os biomateriais Titânio e Nióbio comercialmente puro e, como comparação final, a liga comercial ortopédica Ti-6Al-4V.

- Com respeito à microestrutura, a liga é bifásica  $\alpha'' + \beta$  com possível presença da fase  $\omega$ , essa estrutura foi obtida devido às condições termomecânicas em que a liga foi preparada. A microestrutura está estritamente relacionada aos resultados obtidos das propriedades mecânicas e de resistência à corrosão.
- Os resultados dos ensaios eletroquímicos indicaram que a liga Ti-40Nb possui boa estabilidade termodinâmica, sendo o potencial da condição estacionária em torno de -485 mV, valor este similar à liga Ti-6Al-4V. A liga com 40% de Nb permanece eletroquimicamente estável em condições potenciodinâmicas até 2,0 V, mantendo baixas densidades de corrente ( $\sim \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) e sem apresentar histerese (dissolução/corrosão). Esta estabilidade pode ser decorrente da presença dos finos óxidos ( $\sim 2,0\text{nm}$ ) espontâneos superficiais de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Os biomateriais Ti e Nb apresentaram o mesmo comportamento, sendo nesse caso de ensaio em condições controladas, o Nb quem apresentou menor densidade de corrente, o que indica que a estabilidade é atingida com maior facilidade nestas condições.
- Os resultados da Espectroscopia de impedância eletroquímica indicaram que a liga Ti-40Nb é tão resistente à corrosão em sangue artificial quanto o Ti, pois ambos os biomateriais apresentaram resistência da ordem de  $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^2$  quando imersos em sangue artificial durante 0, 30 dias e 60, conferindo assim a presença de uma película de óxido muito resistente e do tipo barreira.
- Quanto às propriedades mecânicas, a liga apresentou dureza em torno de 157 HV, o Ti 177 HV e o Nb 71 HV. Conferindo uma boa magnitude de



dureza quando comparada com o osso femoral e cortical (~40 e 120 HV respectivamente). Já o módulo de elasticidade para a liga a liga Ti-40Nb foi em torno de 75 GPa, 110 GPa para o Ti e 105 GPa para o Nb, ou seja, a liga Ti-40Nb poderia ser aplicada em condições de um implante ortopédico femoral (osso: 30GPa).

- Então, a liga Ti-40Nb poderia ser empregada e testada como biomaterial por ser uma liga metalúrgica eletroquímica e termodinamicamente estável e por apresentar uma relação de alta dureza e baixo módulo de elasticidade adequados. As propriedades químicas, eletroquímicas e mecânicas da liga comercial já usada em implantes ortopédicos, a Ti-6Al-4V, sustentam a similaridade das propriedades necessárias para o emprego da liga Ti-40Nb como um implante ortopédico. Além disso, um fator importante para se considerar a utilização desta liga a base de Nb é que devido ao custo dos materiais, esta liga teria um menor custo quando comparado com a liga comercial Ti-6Al-4V (a cerca de 57% menos), podendo ter um grande potencial comercial.

## Capítulo VII

### 7. Sugestões para trabalhos futuros

- ✓ Análise da resposta bioativa da liga Ti-40Nb recoberta de óxido compacto e óxido nanotubular em solução SBF.
  
- ✓ Avaliação das propriedades mecânicas de resistência à tração, fadiga e alongamento para determinação de aplicação específica da liga biomédica Ti-40Nb.
  
- ✓ Avaliação da interface osso-implante com liga Ti-40Nb,

## Capítulo VIII

### 8. Referências

Alfonso J., Rivas D., Hallen J.M., Discussion on “Stochastic modeling of pitting corrosion: A new model for initiation and growth of multiple pits” **Corrosion Science** 49 (2007) 559

Almeida L.H. *et al.*, “Corrosion resistance of aged Ti-Mo-Nb alloys for biomedical applications”, **Journal of Alloys and Compounds**, (2014).

Anglo American Comunidades, “Relatório a sociedade 2013, Nióbio, Níquel e Fosfatos”.[http://relatoriosociedade.angloamerican.com.br/wpcontent/uploads/2014/12/2013\\_relatorio-a-sociedade-2013.pdf](http://relatoriosociedade.angloamerican.com.br/wpcontent/uploads/2014/12/2013_relatorio-a-sociedade-2013.pdf)

ASM – American Society for Metals Handbook. **Alloy Phase Diagrams**. v.3. 1990

ASM – American Society for Metals Handbook. **Corrosion Fundamentals, testing and protection**. V.13A, 1995

ASM – American Society for Metals Handbook. **Materials characterization**. V. 10. 1992

ASM – American Society for Metals Handbook. **Mechanical Testing and evaluation**. V. 8, 2000

ASM – American Society for Metals Handbook. **Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special Purpose Materials**. v. 2

Assis, S.L., Wolynech S., Costa I., “Corrosion Characterization of Titanium Alloys by Electrochemical Techniques.” **Electrochimica Acta**, (2006) p. 1815-1819

ASTM F1295-11, Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-7Niobium Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56700), **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 2011, [www.astm.org](http://www.astm.org)

ASTM F1713-08(2013), Standard Specification for Wrought Titanium-13Niobium-13Zirconium Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R58130), **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 2013, [www.astm.org](http://www.astm.org)

ASTM F67-13, Standard Specification for Unalloyed Titanium, for Surgical Implant Applications (UNS R50250, UNS R50400, UNS R50550, UNS R50700), **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 2013, [www.astm.org](http://www.astm.org)

ASTM F2129-15, Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements to Determine the Corrosion Susceptibility of Small Implant Devices, **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 2015, [www.astm.org](http://www.astm.org)

Atapour M. *et al.*, “Corrosion behavior of beta titanium alloys for biomedical applications”, **Materials Science and Engineering C** v.32 (2011) p. 885-891

Azevedo C.R.F., “Microestrutura do titânio e suas ligas para implantes cirúrgicos” , **Metalurgia e Materiais**, (2003), p. 446-447

Bai Y.J. *et al.*, “Comparative study on the corrosion behavior of Ti–Nb and TMA alloys for dental application in various artificial solutions”, **Materials Science and Engineering C**, vol. 31 (2011), p. 702–711

Bai Y.J. *et al.*, “Electrochemical corrosion behavior of Ti–24Nb–4Zr–8Sn alloy in a simulated physiological environment”, **Applied Surface Science**, v.258 (2012), p. 4035– 4040

Bard A., Faulkner L., **Electrochemical Methods – Fundamental and Applications**, 2nd Edition, John Wiley and sons.

Barltet E., Properties of pure metals, **ASM Metals Handbook** (1998). New York p. 1998, 3314, 3315.

Barros F., “Demanda por Nióbio tende a crescer”, **Jornal Anglo American Comunidades**, Ed. Nº 3 (2013), p. 4-5

Barsoukov E., Macdonald J., **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications**, Second edition, **New Jersey**, 2008

Bath S.V., “Biomaterials”, **Norosa Publishing House** (2002) p.181

Bergmann C P., Stumpf A., “A History of biomaterials Microstructure, Properties and Degradation”, **Springer**, v. 84 (2013) p. 50

Biesiekierski A., Ping D.H., Yamabe-Mitarai Y., Wen C., “Impact of ruthenium on microstructure and corrosion behavior of Beta type Ti-Nb-Ru alloys for biomedical

applications”, **Materials and Design**, v.59 (2014), p. 303-309

Calderon A.J., Mattos R.O., Barcia E. O., “Análisis de la evolución de Potencial de circuito abierto del Co en medio levemente alcalino”, **Revista Facultad de Ingeniería**, v.38 (2006) p. 20-30

Calin M. *et al.*, “Elastic softening of  $\beta$ -type Ti–Nb alloys by indium (In) additions”, **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**, v.4 (2011), p. 1132-1144

Callister, W.D., Rethwisch, D.G., **Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach**. Wiley, 2012. 171

Carvalho A.L., Andrade A.R., Bueno P.R., “Electrochemical Impedance Spectroscopy applied in the study of heterogeneous reactions at dimensionally stable anodes”, **Química Nova** (2007).

Chang, R. **Química Geral**. McGraw Hill Brasil, 1975.264p.

Collings *et al* (1994), “Metallography and microstructure”. **Materials Properties Handbook: Titanium Alloys** p. 1053 American Society for Metals, Materials Park OH

Cremasco A., Osorio W., Freire C., Garcia A., Caram R., “Electrochemical corrosion behavior of a Ti–35Nb alloy for medical prostheses”, **Electrochimica Acta** 53 (2008) 4867–4874

Crow D. R., Voltammetry – Materials Characterization, **ASM Metals Handbook** 9<sup>th</sup> edition, Vol. 10 (1992) p. 389, England

Cruz H., Gonzalez C., Juárez A., Herrera M., Juarez J., “Quantification of the microconstituents formed during solidification by the newton thermal analysis 60 method.”, **Journal of Materials Processing Technology**, v 178, n 1-3, p. 128-134, 2006.

Da Silvaa L. *et al.*, “Influence of the Substitutional Solute on the Mechanical Properties of Ti-Nb Binary Alloys for Biomedical Use”, **Materials Research**, v.15 p. 355-358.

Davis J. R., Metallic Materials, **Handbook of Materials for Medical Devices** (2003), p. 14-14; 20-22

De Souza A.K., Robin A., "Preparation and characterization of Ti–Ta alloys for application in corrosive média", **Materials Letters**, v. 57 (2003), p. 3010–3016.

Dedavid A. B., Gomes C.I., Machado G., **Microscopia Eletrônica de Varredura**, Centro de Microscopia Eletrônica e Microanálise (CEMM) do IDEIA-PUCRS (2007), Porto Alegre.

Donachie, M. j. "Titanium - A Technical Guide ". **ASM International**, p. 469. 1998.

Eisenbarth E., Velten D., Müller M., Thull R. & Breme J., "Biocompatibility of beta stabilizing elements of titanium alloys", **Biomaterials**, Vol.25, No.26, pp. 5705-5713, 2004.

Elias C. N., Lima J. H. C., Valiev R., Meyers M. A., Biomedical Applications of Titanium and its Alloys, **Biological Materials Science**, (2008).

Elias C.N., Vasconellos V.S.L., Resedente C.R.S., "Análise dos mecanismos celulares durante a osseointegração dos implantes". Anais do **7 ° COLAOB - Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais**. Natal, 2013. Disponível em [www.metallum.com.br/7colaob/resumos/trabalhos.../04-050.doc](http://www.metallum.com.br/7colaob/resumos/trabalhos.../04-050.doc) (acesso em 29/10/2015)

Engel I. e Klingele H., "An Atlas of Metal damage", by S. Murray, Trans, Wolf Publishing Ltd., Lonfon, in association with Carl Hanser, Verlage, Munich, 1981.

Feliu S., "Caracterización química de nano superficies. Introducción a la Espectroscopia Foto electrónica de Rayos X (XPS)", **CENIM**, v.356 (2010), p. 838-842

Ferreira E., Rocha-Filho R., Biaggio S., Bocchi N., "Corrosion resistance of the Ti–50Zr at.% alloy after anodization in different acidic electrolytes", **Corrosion Science** v. 52 (2010), p. 4058–4063.

Ferreira E.A. *et al.*, "XPS characterization of anodic oxides grown on biocompatible Ti–50Zr alloy in different acid electrolytes", **Surface and interface analysis**,(2005) p. 417-421.

Fojt J., Joska L., Málek J., "Corrosion behaviour of porous Ti-39Nb alloy for biomedical applications" **Corrosion Science** 71 (2013) 78-83

Geetha, M., Singh, A. K., Asokamani, R., Gogia, A. K., “Ti Based Biomaterials, the Ultimate Choice for Orthopaedic Implants”, **A Review. Progress in Materials Science**, v. 54, p. 397-425, 2009. 2.

Gil F., Planell J., “Aplicaciones biomédicas del titanio y sus aleaciones”, **Biomecánica-Originales**, p. 34-41.

Gómez, M.A.B., **Caracterización de las propiedades tribológicas de los recubrimientos duros – Tesis de doctorado** – Universitat de Barcelona – Barcelona – España, 2005.

Grill Robert. “Niobium for coins”, **TIC Tantalum - Niobium International Study Center**. Bulletin n.129, p.6-8. Bruxelles, Bélgica, (2007).

Griza S. *et al.*, “Microstructure and mechanical properties of hot rolled TiNbSn alloys”, **Materials and Design**, v. 56 (2014), p. 200–208.

Gugelmin B.S., Santos L.S., Ponte H.A., Marino C.E.B., ” Electrochemical Stability and Bioactivity Evaluation of Ti6Al4V Surface Coated with Thin Oxide by EIS for Biomedical Applications” **Mat. Res.** ( 2015)

Günzel R. *et al.*, “Corrosion protection of titanium by deposition of niobium thin films”, **Surface and Coatings Technology**, (1999) p. 1107–1110.

Guo Y., Georgarakis K., Yokoyama Y., Yavari A.R, “On the mechanical properties of TiNb based alloys”, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 571 (2013), p. 25–30.

Hanada S., Ozaki T., Takahashi E., Watanabe S., Yoshimi K., Abumiya T., “Composition dependence of Young’s modulus in beta titanium binary alloys”, in: T. Chandra, J.M. Torralba, T. Sakai (Eds.), **Thermec’2003**, Pts 1–5, 2003, pp. 3103–3108

Hao Y. L. *et al.*, “Microstructure and mechanical behavior of a Ti–24Nb–4Zr–8Sn alloy processed by warm swaging and warm rolling”, **Acta Materialia**, v. 60 (2012), p. 2169–2177

Hayama A.O. *et al.*, “Crystallographic texture evolution in Ti-35Nb alloy deformed by cold rolling”, **Materials and Design**, v. 60 (2014) p. 653-660

Hench L.L, J. M. Polak, Third-generation biomedical materials, **Science** ,2002,

295, 1014–1017.

Ho, W.F., Cheng, C.H., Pan, C.H., Wu, S.H., Hsu H.C., “Structure, Mechanical Properties, and Grindability of Dental Ti–10Zr-X Alloys”. **Materials Science and Engineering C**, v. 29, p. 36-43, 2009.

Holzapfel B. M. *et al.*, “How smart do biomaterials need to be? A translational science and clinical point of view”, **Advances in Drug Delivery**. (2012)

Hsu, H.C., Wu, S.C., Sung, Y.C., Ho, W.F., “The Structure and Mechanical Properties of as-cast Zr–Ti Alloys”. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 488, p. 279-283, 2009.

Ibris N., Mirza J.C., “EIS study of Ti and its alloys in biological média”, **Journal of Electroanalytical Chemistry 526** (2002) 53 /62

ISO 4288:1996 Geometrical Product Specifications (GPS) - Surface texture: Profile method - Rules e procedures for the assessment of surface texture

Jang *et al.*, “Electrochemical characteristics of nanotubes formed on Ti–Nb alloys”, **Thin Solid Films** v. 517 (2009) p. 5038–5043

JCPDS - JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS.  
JCPDS Powder diffraction file: 1985-1995. International Centre for Diffraction Data: UK, 1995

Jiang C., Yanling Z., “Biomedical Materials”, **Bulletin of the Chinese Academy of Sciences (BCAS)** v. 25 (2011), p. 42-43.

Johansson C.B., Hansson H.A., Albrektsson T., “Qualitative interfacial study between bone and tantalum, niobium or Commercially pure titanium”, **Biomaterials** Vol 11 (1990), p. 277- 280.

Kahn, H. Análise por Difração de Raios-X. São Paulo: USP, 2003.

Karre R., Niranjana M.K., Dey S.R., “First principles theoretical investigations of low Young's modulus beta Ti– Nb and Ti– Nb– Zr alloys compositions for biomedical applications” **Materials Science and Engineering C** 50 (2015) 52–58

Karthege M., Raman V., Rahendran N., “Influence of potential on the electrochemical behaviour of  $\beta$  titanium alloys in Hank’s solution” **Acta Biomaterialia** 3 (2007) 1019-1023

Kenta D., Wang G., Dargusch M., “Effects of phase stability and processing on the mechanical properties of Ti–Nb based  $\beta$  Ti alloys”, **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v 28 (2013), p. 15-25.

Khan K., Scanning Vibrating Electrode Technique, **SPECIFIC**, Swansea University (2013), Acesso em 9 de Julho de 2014, disponível em <http://www.specific.eu.com/capabilities/laboratory/svet>

Kreilick T.S., “Niobium-Titanium Superconductors - Properties on selection Nonferrous alloys and special porpoise materials”, **ASM Metals Handbook** 9th edition, Vol. 2 (1992) p. 2825, England

Kumar, K.D. “The Manufacture and Fabrication of Tantalum”. **Refractory Metals**. p. 29-31, (1999).

Lambert J.B., Rausch J.J., Refractory Metals and Alloys – Properties on selection Nonferrous alloys and special porpoise materials, **ASM Metals Handbook** 9<sup>th</sup> edition, Vol. 2 (1992) p. 1701, England

Lee *et al*, “Structure- property relationship of cast Ti-Nb alloys”, **Journal of Oral Rehabilitation** v 29, (2002) p 314 ; 322

Li Hue-Zhe, Xu Jian, “MRI compatible Nb-Ta-Zr alloys used for vascular stents: Optimization for mechanical properties”, **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 32 (2014), p. 166-176.

Li Y. *et al.*, “New developments of Ti-based alloys for biomedical applications”, **Materials**, (2014) p 1709-1800.

Liu H., Niinomi M., Nakai M., Cho K., “b-Type titanium alloys for spinal fixation surgery with high Young’s modulus variability and good mechanical properties” **Acta Biomaterialia** 24 (2015) 361–369

Liu Q. *et al.*, “ $\alpha$  Type Ti-Nb-Zr alloys with ultra low Youngs modulus and high strength, Progress in Natural Science”, **Materials International**, 23 (2013), p. 562-565.

Liu, J. *et al.* "Influence of incremental rate of anodising current on roughness and electrochemical corrosion of oxide film on titanium alloy Ti-10V-2Fe-3Al". **Surface Engineering**, 28(6), 406–411, (2012).

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, 2004, n.24, p.49-121.

Long M., Rack H.J., "Titanium alloys in total joint replacement", *Materials Science Perspective*, **Biomaterials**, v. 19, p. 1621-1639, 1998. 3.

Luckey H.A., Kubli F., ASTM special technical publication 796 **Titanium alloys in surgical implants**, STP, Philadelphia 1981.

Lumsden, J., *Materials Characterization*, **ASM Metals Handbook**, 9th Edition, Vol.10 (1998), New York, United States of America.

Lyakishev, N.P. "Niobium in steels and alloys: Metallurgical aspects of niobium from mineral deposits to alloy production and applications". São Paulo, **CBMM**, (1984)

Mahan, B.M., Myers, R.J. *Química, Um curso universitário*, tradução da 4<sup>a</sup> edição americana. 582 p., Editora Edgard Blücher Ltda, 1995.

Majumdar P., Singh S.B., Chakraborty M., "The role of heat treatment on microstructure and mechanical properties of Ti–13Zr–13Nb alloy for biomedical load bearing applications", **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**, v. 4 (2011), p. 1132-1144.

Mardare A., Ludwig A., Savan A., Hassel A., "Electrochemistry on binary valve metal combinatorial libraries: niobium-tantalum thin films", **Electrochimica Acta**, (2014), p. 1-10.

Marino C., Biaggio S. R., Rocha-Filho C., Bocchi N., "Voltammetric stability of anodic films on the Ti6Al4V alloy in chloride medium", **Electrochimica Acta**, v. 51 (2006), p. 6580–6583.

Marino C.E.B. *et al.*, "XPS characterization of anodic titanium oxide films grown in phosphate buffer solutions", **Thin Solid Films**, v. 468 (2004), p. 109– 112

Marino C.E.B., Mascaro L.H., “Electrochemical Tests to Evaluate the Stability of the Anodic Films on Dental Implants”, **International Journal of Electrochemistry**, Volume (2011)

Marino, C.E.B., “On the stability of thin-anodic-oxide films of titanium in acid phosphoric média”. **Corrosion Science**, v.43 (2001), p. 1465-1476.

Marino, C.E.B., **Estudo eletroquímico sobre os materiais biocompatíveis Ti e Ti6Al4V - Tese de doutorado** – UFSCar - São Carlos – SP, 2001.

Matlakhova L., Matlakhov A., Monteiro S., “Temperature effect on the elastic modulus, internal friction and related phase transformations in Ti–Nb–2%Al quenched alloys”, **Materials characterization**, v. 59 (2008), p. 1234-1240.

Matsumoto, S. Watanabe, S. Hanada, Beta TiNbSn Alloys with Low Young’s Modulus and High Strength, **Materials Transactions**, (2005) p. 1070-1078.

McMahon R.E. *et al.*, “A comparative study of cytotoxicity and corrosion resistance of Nickel-Titanium and Titanium-Niobium shape memory alloys”, **Acta Biomaterialia**, v. 8 (2012), p. 2863-2870

Mello, G.M.R. “Efeito de Elementos Betagênicos na Estabilidade de Fases e Propriedades de Ligas de Titânio para Implantes Ortopédicos.” Tese de Doutorado, Unicamp, 2004.

**Metals Handbook.**, Corrosion of Metallic Implants and Prosthetic Devices, 9th ed., vol13, ASM Handbook Committee, USA, 1987.

Mickova I, Prusi A, Grcev T., “Electrochemical passivation of Niobium in KOH solutions”, **Croat. Chemical Acta** 79 (2006) pg 527

Milosev I., Kosec T., Strehblow H., “XPS and EIS study of the passive film formed on orthopaedic, Ti–6Al–7Nb alloy in Hank’s physiological solution”, **Electrochimica acta**, v. 53 (2007), p. 3547–3558.

Ministerio de Minas e energia <http://www.mme.gov.br/>

Moreto J.A. *et al.*, “SVET, SKP and EIS study of the corrosion behaviour of high

strength Al and Al–Li alloys used in aircraft fabrication”, **Corrosion Science** v. 84 (2014), p. 30–41.

Nam N.D., Kim J.G., “Effect of niobium on the corrosion behaviour of low alloy steel in sulfuric acid solution”, **Corrosion Science**, v.52 (2010), p. 3377–3384

Nie L. *et al.*, “B Type Zr-Nb-Ti biomedical materials with high plasticity and low modulus for hard tissue replacements”, **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 29 (2014), p. 1-6

Niinomi M., “Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications”, **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**, v. 1 (2008), p 30-42.

O’Brien B., Stinson J., Carroll W., “Development of a new niobium-based alloy for vascular stent applications”, **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**, v. 1 (2008), p. 303-312.

Orazem, M. & Tribollet, B. (2008) **Electrochemical Impedance Spectroscopy**. New Jersey: WILEY

Park, J., Bauer, S., von der Mark, K., Schmuki, P., “Nanosize and vitality, TiO<sub>2</sub> Nanotubes Diameter Directs Cell Fate”. **Nano Letters**. 7. 2007. 1686 – 1691.

Park, J.; Lakes, R.S. “Biomaterials: An Introduction”. **Springer**, 2007.11p.

Patel J.D., Ebert M., Ward R., Anderson J.M.S., “Epidermidis biofilm formation: effects of biomaterial surface chemistry and serum proteins”. **Journal of Biomedical Materials A** 2007;80(3):742–51

Patel N., Gohil P., “A Review on Biomaterials: Scope, Applications & Human Anatomy Significance”, **International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering** Website: [www.ijetae.com](http://www.ijetae.com) (ISSN 2250-2459, Volume 2, Issue 4, April 2012)

Pathak A., Banumathy S., Sankarasubramanian R., Singh A. R., “Orthorhombic martensitic phase in Ti–Nb alloys: A first principles study”, **Computational Materials Science** 83 (2014) 222–228

Perez *et al.*, “Titanium – 35niobium alloy as a potential material for biomedical implants: In vitro study” **Materials Science and Engineering C** 56 (2015) 538 –

544

Pezzotti G., Yamamoto K., “Artificial hip joints: The biomaterials challenge, **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**, v. 31 (2014), p. 3-20.

Popa M.V., Moreno J.M.C., Popa “Electrochemical deposition of bioactive coatings on Ti and Ti–6Al–4V surfaces”. **Surface & Coatings Technology** 205 (2011)

Pourbaix, M., **Atlas d'Équilibres Eléctrochimiques à 25°C**, Gauthier-Villars Paris, 1963.

Pourbaix, M., Electrochemical corrosion of metallic biomaterials, **BIOINTERACTIONS**, v. 5 (1984), p. 122-134

Raabe D., Sander B., Friak M., Ma D., Neugebauer J., “Theory-guided bottom-up design of  $\beta$ -titanium alloys as biomaterials based on first principles calculations: theory and experiments”, **Acta Materialia**. 55 (2007) 4475–4487

Rack H.J., Qazi J.I., “Titanium alloys for biomedical applications”, **Materials Science and Engineering** v. 26 (2006), p. 1269 – 1277.

Ratner B.D, Hoffman A.S., Schoen F.J., Lemons J.L., **An Introduction to Materials in Medicine**. Elsevier Academic Press, London, 2004, pp 67-137.

Read D.T., “Metallurgical effects in niobium-titanium alloys”, **Cryogenics**, p. 579-589.

Robin A., “Corrosion Behavior of Niobium, Tantalum and their Alloys in Boiling Sulfuric Acid Solutions”, **Introduction of Refractory Metals & Hard Materials**, v. 15 (1997) p. 317-323.

Robin A., Rosa J., “Corrosion behavior of niobium, tantalum and their alloys in hot hydrochloric and phosphoric acid solutions”, **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v. 18 (2000), p 13-21.

Sankar M., Baligheid R.G., Gokhale A.A., “Effect of oxygen on microstructure and mechanical properties of niobium”, **Materials Science & Engineering** v. 569 (2013), p. 132–136.

SEAL LABS,(2011). **Seal Laboratories**. Acesso em 07 de Julho de 2014,

disponível em <http://www.seallabs.com/esca-xps-analysis.html>

Singh, R. and N.B. Dahotre, “Corrosion degradation and prevention by surface modification of biometallic materials”. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, 2007. 18(5): p. 725-751.

Slokar L., Matkovic T., Matkovic P., “Alloy desing and property evaluation of new Ti-Cr-Nb alloys”, **Materials and Desing**, v. 33 (2012), p. 26-30

Song, H.J.; Park, S.H.; *et al.* “Surface characteristics and bioactivity of oxide films formed by anodic spark oxidation on titanium in different electrolytes”. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, p. 864–870, 2009.

Souza M.E. *et al.*, “Effects of pH on the electrochemical behavior of titanium alloys for implant applications”, **J Mater Sci: Mater Med** v. 20, 549–552.

Sowa M. *et al.*, “Influence of electropolishing and anodic oxidation on morphology, chemical composition and corrosion resistance of niobium”, **Materials Science and Engineering C**, v. 42 (2014), p.529-537

Starikov V., Starikova S., Mamalis A., Lavrynenko A. and Ramsden J., “The application of niobium and tantalum oxides for implant surface passivation”, **Journal of Biological Physics and Chemistry**, Vol 7, No 4, Dec 2007, pp141–145

Sun Y., Chang J., Huang H., “Corrosion resistance and biocompatibility of titanium surface coated with amorphous tantalum pentoxide”, **Thin Solid Films**, v. 528 (2013), p. 130–135.

Tavares A.M.G. *et al.*, “The addition of Si to the Ti–35Nb alloy and its effect on the corrosion resistance, when applied to biomedical materials”, **Journal of Alloys and Compounds**, v.591 (2014), p. 91–99

Toker S.M. *et al.*, “Anisotropy of ultrafine-grained allos under impact loading: The case of biomedical Niobium-Zirconium”, **Scripta Materialia**, v.66 (2012), p. 435-438

Trillo E. *et al.*, “Evaluation of mechanical and corrosion biocompatibility of TiTa alloys”, **Journal of materials science: Materials in Medicine**, v. 12 (2001), p. 283-292

UniscanInstruments, (2012). **UNISCAN**. (U. I. Ltda, Editor) Acesso em 27 de Maio de 2014, disponível em <http://www.uniscan.com/electrochemistry-instruments/scanning-vibrating-electrode>

Vasquez R.P. *et al.*, “Ti Cuprate superconductors studied by XPS”, **Surface Science Spectra**; v. 6 (2000), p.237-253

Vidal C.V., Muñoz A.I., “Electrochemical characterisation of biomedical alloys for surgical implants in simulated body fluids” **Corrosion Science** 50 (2008) 1954-1961

Wang W., Alfantazi A., “An electrochemical impedance spectroscopy and polarization study of the role of crystallographic orientation on electrochemical behavior of niobium”, **Electrochimica Acta**, p. 1-10.

Wang Y.B., Zheng Y.F., “Corrosion behaviour and biocompatibility evaluation of low modulus Ti–16Nb shape memory alloy as potential biomaterial”, **Materials Letters**, v. 63 (2009) p. 1293–1295.

Wei Q. *et al.*, “Microstructure and mechanical properties of tantalum after equal channel angular extrusion (ECAE)”, **Materials Science and Engineering**, p. 266-272.

Williams, D.F., *Biofunctionality and Biocompatibility*. Weinheim, Germany: Materials Science and Technology – A Comprehensive Treatment, **Medical and Dental Materials**, 1992.

Williams, D.F., **On the nature of biomaterials**, *Biomaterials*, 2009, (30), p. 5897-5909.

Williams, D. F., (1987) **Definitions in Biomaterials**. Proceedings of a Consensus Conference of the European Society for Biomaterials, Chester, England, March 3-5 1986, Vol.4, Elsevier, NewYork.

Xiong J., Li Y., Hodgson P. D., Wen C., “Nanohydroxyapatite coating on a titanium–niobium alloy by a hydrothermal process”, **Acta Biomaterialia**, v. 6 (2010), p. 1584–1590.

Yang, S., D.C Zhang, M. Wei, H.X. Su, W. Wu, e J.G. Lin. “Effects of the Zr and Mo contents on the electrochemical corrosion behavior of Ti-22Nb Alloy.” **Materials and Corrosion**, (2013) p. 402-407.

Yangtao X., Yan Y., Tiandong X., “Study on Fretting Friction Coefficient between NiTi Shape Memory Alloy and Human Bone in Hank's Solution”, **Rare Materials and Metals engineering**, v. 37, p. 1201-1205.

Yen-Huei Hon, Jian-Yih Wang, Yung-Ning Pan, Composition/Phase Structure and Properties of Titanium-Niobium Alloys, **Materials Transactions**, (2003) p. 2384-2390.

Zandparsa R., “Latest Biomaterials and Technology in Dentistry”, **Dent Clin N Am**, v 58 (2014), p. 113–134.

Zhou F.Y. *et al.*, “Screening on binary Zr–1X (X = Ti, Nb, Mo, Cu, Au, Pd, Ag, Ru, Hf and Bi) alloys with good in vitro cytocompatibility and magnetic resonance imaging compatibility”, **Acta Biomaterialia**, v. 9 (2013), p. 9578-9587