

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

RAFAEL MELO GUIMARÃES

**AVALIAÇÃO DA DUREZA E DO DESGASTE DO TiO₂ EM FILMES
ELETRODEPOSITADOS SOBRE A LIGA Ti6Al4V PARA USO ORTOPÉDICO**

BELO HORIZONTE

2017

RAFAEL MELO GUIMARÃES

**AVALIAÇÃO DA DUREZA E DO DESGASTE DO TiO₂ EM FILMES
ELETRODEPOSITADOS SOBRE A LIGA Ti6Al4V PARA USO ORTOPÉDICO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Wellington Lopes

Coorientador: Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva

BELO HORIZONTE

2017

RAFAEL MELO GUIMARÃES

**AVALIAÇÃO DA DUREZA E DO DESGASTE DO TiO₂ EM FILMES
ELETRODEPOSITADOS SOBRE A LIGA Ti6Al4V PARA USO ORTOPÉDICO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Prof. Dr. Wellington Lopes – Orientador

Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva - Coorientador

Profa. Dra. Elaine Carballo Siqueira Corrêa

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus e aos meus pais pela confiança dedicada, e a todos os envolvidos direta e indiretamente com o trabalho.

Agradeço, ao Prof. Wellington Lopes, pela dedicação, paciência ímpar durante e conhecimento disponibilizado.

Agradeço, ao Prof. Sidney Nicodemos da Silva, pela idealização da pesquisa, e conhecimento disponibilizado.

Agradeço a Lorena de Azevedo Silva, pela atenção, com dicas pontuais.

E por fim, aos amigos, incentivadores.

RESUMO

A aceitação biológica, assim como desempenho, fixação, durabilidade e até osseointegração depende das características das superfícies, e o TiO_2 confere a liga Ti6Al4V grande potencial de bioatividade, estimulando a proliferação celular. Apesar de largamente usado, ainda existem complicadores referentes a infecção e instabilidade ao passar do tempo por afrouxamento ou perda de material. Portanto, é de grande relevância o estudo da integridade do material, que envolve sua dureza e resistência ao desgaste, pretendidos neste trabalho, no qual utilizou-se de algumas técnicas e equipamentos de que dispõem os laboratórios do CEFET-MG, como fluorescência de raios-X, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva de raios-X, microdureza Vickers, desgaste microabrasivo e rugosidade. No presente trabalho, realizou-se a caracterização estrutural, mecânica e tribológica da liga de Ti6Al4V como após recoberta com filme TiO_2 por tratamento eletroquímico de anodização em solução de ácido fosfórico (H_3PO_4). Resultados preliminares indicaram que o material recebido possuía biocompatibilidade, conforme exigido pela ANVISA para materiais com aplicações ortopédicas. Os resultados de fluorescência de raios-X indicaram a presença de fósforo, sendo isso considerado adequado por permitir a formação de fosfato de cálcio. Percebeu-se a presença de óxidos de Ti pela análise por DRX, enquanto a microscopia eletrônica de varredura permitiu a identificação da deposição irregular do óxido de titânio, com espessura média de $4,5 \pm 0,8\mu\text{m}$. Por fim, verificou-se a maior resistência ao desgaste das amostras recobertas com óxido de titânio a partir dos resultados dos ensaios tribológicos.

PALAVRA-CHAVE: Recobrimento eletroquímico; TiO_2 ; Ti6Al4V ; microdureza Vickers; desgaste microabrasivo; rugosidade;

ABSTRACT

Biological acceptance, as well as performance, fixation, durability and even osseointegration depends on the characteristics of the surfaces, and TiO₂ confers the Ti6Al4V alloy with a great potential for bioactivity, stimulating cell proliferation. Although widely used, there are still complications concerning infection and instability over time by loosening or loss of material. Therefore, it is of great relevance the study of the integrity of the material, which involves its hardness and resistance to wear, intended in this work, in which some techniques and equipment available to CEFET-MG laboratories were used, such as X-ray fluorescence, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, X-ray dispersive energy spectroscopy, Vickers microhardness, microabrasive wear and roughness. In the present work, the structural, mechanical and tribological characterization of the Ti6Al4V alloy was performed as after coating with TiO₂ film by electrochemical treatment of anodizing in phosphoric acid solution (H₃PO₄). Preliminary results indicated that the material received had biocompatibility, as required by ANVISA for materials with orthopedic applications. The results of X-ray fluorescence indicated the presence of phosphorus, which is considered adequate because it allows the formation of calcium phosphate. The presence of Ti oxides was detected by XRD analysis, while scanning electron microscopy allowed the identification of the irregular deposition of titanium oxide, with a mean thickness of $4.5 \pm 0.8 \mu\text{m}$. Finally, the higher wear resistance of the samples coated with titanium oxide was verified from the results of the tribological tests.

KEYWORDS: Electrochemical coating; TiO₂; Ti6Al4V; Vickers microhardness; microabrasive wear; roughness.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Radiografia com exemplo de aplicação biomédica de titânio - Sistema de sustentação crânio-cervical para portadores de síndrome de Ehlers-Danlos.	4
Figura 2 - Difratoograma de superfícies modificadas de Ti-c.p. e de Ti-6Al4V.	9
Figura 3 - Micrografias de filmes produzidos sobre Ti.	10
Figura 4 - Perfil de microdureza Vickers das amostras recobertas, Ti+TiN, Cr+CrN e Cr+CrN+TiN e da amostra sem revestimento, Ti-12Cr.	11
Figura 5 - Superfície desgastada por riscamento abrasivo.	14
Figura 6 - Superfície de um corpo de prova de aço ferramenta que sofreu desgaste abrasivo por rolamento por uma esfera de aço para rolamento e partículas abrasivas de SIC.....	155
Figura 7 - (a) Representação esquemática do ensaio de desgaste abrasivo por esfera rotativa e (b) Máquina de desgaste microabrasivo.	166
Figura 8 - Micrografias da rugosidade em superfícies de placas de titânio tratadas com diferentes ácidos.	188
Figura 9 - Propriedades importantes do sistema substrato/revestimento.	20
Figura 10 -- Chapas de Ti6Al4V: (a) Não anodizada (CP2) e; (b)Anodizada (CP1).....	21
Figura 11 - Fluxograma dos métodos experimentais.	232
Figura 12 - Equipamento Shimadzu EDX-720.	24
Figura 13 - Preparação da amostra para medição da composição química no FRX.	254
Figura 14 - Equipamento DRX, Shimadzu EDX-720	25
Figura 15 - Equipamento modelo Shimadzu – SSX 550 utilizado.....	26
Figura 16 - Equipamento HMV Shimadzu, utilizado.....	266
Figura 17 - Equipamento Calowear usado no ensaio de desgaste microabrasivo.....	298
Figura 18 - Elementos do Caloteste.....	30
Figura 19 - Equipamento Rugosurf utilizado.	31
Figura 20 - Gráfico comparativo dos ensaios de DRX para a amostra tratada e não tratada por deposição eletroquímica de TiO ₂	332
Figura 21 - Micrografia do substrato (MEV) – liga não tratada (CP2).	343
Figura 22 - Micrografia da liga de Ti6Al4V (CP1) tratada por eletrodeposição de TiO ₂ (MEV).....	354
Figura 23 - Micrografia da espessura da liga de Ti6Al4V (CP1) MEV.....	355
Figura 24 - Micrografia da calota gerada na amostra tratada CP1 no Caloteste.	387
Figura 25 - Desgaste por riscamento na amostra CP1, liga Ti6Al4V tratada.	409

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Algumas aplicações do titânio e suas ligas.	3
Tabela 2 - Comparação de características de materiais metálicos de implantes ortopédicos....	4
Tabela 3 - Classificação do Ti e suas ligas.	5
Tabela 4 - Propriedades do titânio puro.....	6
Tabela 5 - Valores das microdurezas Vickers para cada carga.	11
Tabela 6 - Valores dos parâmetros do processamento eletroquímico.	22
Tabela 7 - Valores de composição química de alguns elementos obtidos por FRX.	32
Tabela 8 - Valores de dureza média obtidos pelo ensaio de Microdureza Vickers.....	
.....	376
Tabela 9 - Variáveis e resultados obtidos no Caloteste.....	398
Tabela 10 - Valores de dureza média obtido pelo ensaio de Rugosidade.	409

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANVISA - Agência nacional de Vigilância Sanitária

ASTM - American Society for Testing and Materials

CP - Corpo de prova

DRX - Difração de raios-X

EDS - Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X

EDX - Espectrometria de raios-X

FRX - Fluorescência de raio-X

HV - Microdureza Vickers

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

LISTA DE SÍMBOLOS

α - Alfa (Fase hexagonal compacta titânio)

β - Beta (Fase cúbica de corpo centrado titânio)

A - Anatásio, forma mineral do dióxido de titânio

Al - Alumínio

CP1 - Corpo de prova de liga de Ti6Al4V tratado com recobrimento eletroquímico de TiO₂

CP2 - Corpo de prova de liga de Ti6Al4V não tratado

HCl – Ácido Clorídrico

HF -Ácido fluorídrico

HNO₃ - Ácido nítrico

H₃PO₄ - Ácido fosfórico

H₂O - Água

K - Coeficiente de desgaste

OH⁻ - Hidroxila

P - Fósforo

Ra - Rugosidade média

R² - Coeficiente de determinação

Si - Silício

SiC - Carbetto de silício

Ti – Titânio

TiO₂ - Dióxido de Titânio

THR – Reparação total do quadril

TJR - Reparação total de juntas

TiO₂ - Óxido de titânio

UK – United Kingdom

V – Vanádio

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	2
2.1 Objetivo geral	2
2.2 Objetivos Específicos	2
3. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	3
3.1 Ligas Ortopédicas	3
3.2 Principais técnicas de caracterização de ligas ortopédicas.....	8
3.2.1 <i>Caracterização estrutural</i>	8
3.2.2 <i>Caracterização mecânica</i>	10
3.2.3 <i>Caracterização Tribológica</i>	133
3.3	
Citotoxicidade.....	199
3.4 Principais variáveis que afetam o desempenho das ligas ortopédicas.....	19
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
4.1 Materiais	211
4.2 Procedimento Experimental	222
4.3 Caracterização do material	233
4.3.1 <i>Caracterização Estrutural</i>	244
4.3.2 <i>Caracterização Mecânica</i>	266
4.3.3 <i>Caracterização Tribológica</i>	288
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	Erro! Indicador não definido. 2
5.1 Caracterização estrutural	Erro! Indicador não definido. 2
5.1.1 <i>Fluorescência de raios-X</i>	322
5.1.2 <i>Difração de raios-X</i>	322
5.1.3 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	333

5.2 Caracterização mecânica	366
5.2.1 <i>Microdureza Vickers</i>	Erro! Indicador não definido. 6
5.3 Caracterização tribológica	387
5.3.1 <i>Desgaste abrasivo</i>	388
5.3.2 <i>Rugosidade</i>	40
6. CONCLUSÕES	41
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	43
REFERÊNCIAS.....	44

1. INTRODUÇÃO

A tendência crescente de pesquisas sobre materiais biomédicos de titânio, pode ser atribuída à diversas razões, dentre elas principalmente, a demanda dos setores médicos, expansão industrial dos biomateriais, envolvimento de pesquisadores e cientistas na área.

Para atender bem como implante, o material deve obedecer à requisitos de biocompatibilidade, estabilidade química, baixa toxicidade, densidade, custo, facilidade de fabricação, repetibilidade e propriedades químicas adequadas.

O aço inoxidável e as ligas cromo-cobalto, figuram entre os tipos de materiais metálicos usados em aplicações biomédicas, mas apresentam desvantagens no comportamento a longo prazo, além de obterem módulo elevado. Mas a liga Ti6Al4V eletrodepositada com TiO₂, apresenta propriedades, que a fazem destacar, promovendo a bioatividade, pois devido as características superficiais como, energia de superfície, composição, estrutura, rugosidade, os materiais tem diferentes comportamentos mecânicos e tribológicos, que influenciam na confiabilidade, segurança e longevidade dos implantes. Portanto este trabalho busca caracterizar a dureza e a resistência ao desgaste da superfície da liga Ti6Al4V eletrodepositada com TiO₂, verificando o seu potencial de bioatividade, para uso como em próteses de fixação, coluna, reparação do quadril, e dispositivos permanentes (pinos e marcapasso).

A amostra tratada apresentou espessura média de $4,5 \pm 0,8 \mu\text{m}$, coeficiente de desgaste de $3,56\text{E-}13 \text{ m}^2/\text{N}$, dureza média de $285 \pm 8 \text{ HV}$, rugosidade Ra longitudinal de $0,311 \pm 0,037 \mu\text{m}$ e rugosidade Ra transversal de $0,700 \pm 0,149 \mu\text{m}$.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Caracterizar mecanicamente o filme de óxido TiO_2 eletrodepositado sobre a liga Ti6Al4V para uso ortopédico, com uso dos ensaios de microdureza Vickers, desgaste microabrasivo e rugosidade.

2.2 Objetivos Específicos

- a) Analisar a dureza (HV) do recobrimento sobre a liga Ti6Al4V;
- b) Analisar o desgaste microabrasivo (ensaio Caloteste) do recobrimento sobre a liga Ti6Al4V;
- c) Analisar a rugosidade do recobrimento sobre a liga Ti6Al4V.

3. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

3.1 Ligas Ortopédicas

O titânio e suas ligas possuem diversas aplicações, sendo uma das principais em próteses ortopédicas na Bioengenharia, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 - Algumas aplicações do titânio e suas ligas.

Área	Aplicação
Indústria aeronáutica:	Fabricação de peças para motores e turbinas, fuselagem de aviões, onde o propósito é obter materiais leves e muito resistentes a elevadas temperaturas;
Indústria aeroespacial:	Foguetes;
Indústria química:	Devido à sua resistência à corrosão e ao ataque químico;
Indústria bélica:	Usado na fabricação de mísseis e peças de artilharia;
Bioengenharia:	Implantes odontológicos e próteses ortopédicas.

Fonte: Adaptado de (MAIA, 2001; ANICÉZIO, 2015).

Dentre outros materiais, usados como implantes, o titânio tem a vantagem de apresentar um módulo de elasticidade (100GPa) um pouco mais próximo ao do osso humano (entre 10 e 40GPa) comparado aos outros metais, e ainda possuir uma baixa densidade, possibilitando próteses leves, resistentes e com boas chances de compatibilidade.

Para atender bem como implante, o material deve obedecer à alguns requisitos de biocompatibilidade, estabilidade química, toxicidade, peso, densidade, custo, facilidade de fabricação, repetibilidade e propriedades químicas adequadas. (MELLO, 2004).

O aço inoxidável e as ligas cromo-cobalto figuram entre os tipos de materiais metálicos usados em aplicações biomédicas, mas apresentam desvantagens no comportamento a longo prazo, além de obterem módulo elevado. A tabela 2 enquadra esses materias, mostrando suas principais vantagens e desvantagens.

Tabela 2 - Comparação de características de materiais metálicos de implantes ortopédicos.

Designação	Aço Inox	Liga Cr-Co	Titânio e ligas a base de Ti
Designação	ASTM F138 (Tipo 316L)	ASTM 75 ASTM 799 ASTM 562 Fundido e Forjado	ASTM 67 ASTM 136
Principais elementos de liga%	Fe Cr (17-20) Ni (12-14) Mo (2-4)	Co Cr (19-30) Ni (0-37) Mo (0-10)	Ti Al (6) V (4) Nb (7)
Vantagens	Custo, disponibilidade, processamento	Resistência à corrosão, resistência à fadiga	Biocompatibilidade, Corrosão, Módulo mínimo, resistência à fadiga
Desvantagens	Comportamento a longo prazo	Módulo elevado, Biocompatibilidade	Baixa resist., baixa resistência ao cisalhamento
Aplicações	Dispositivos temporários (placas de fratura, parafusos, pinos do quadril), usado para reparação total do quadril (THR) no UK (Reino Unido)	Fundição em dentística, Próteses medulares, componentes sob carga em reparação total de juntas (TJR) (ligas forjadas)	Usado em THR com cabeça femoral modular (Co-Cr-Mo ou cerâmica); dispositivos permanentes (pinos e marcapassos)

Fonte: Elaboração própria.

Na figura 1 é mostrado um implante ortopédico para coluna de titânio.

Figura 1 - Radiografia com exemplo de aplicação biomédica de titânio - Sistema de sustentação crânio-cervical para portadores de síndrome de Ehlers-Danlos.

Fonte: SOUZA,2010.

A tecnologia de filmes finos permite o desenvolvimento de revestimentos específicos voltados para suprir a demanda de ligas ortopédicas de alto desempenho. A tabela 3 mostra a classificação do Ti e suas ligas.

Tabela 3 - Classificação do Ti e suas ligas.

Designação	Resistência à Tração (MPa)	Tensão de Escoam. (0,2%) (MPa)	Limite de Impurezas Máx. (% em Peso)					Composição Nominal. (% em Peso)				
			N	C	H	Fe	O	Al	Sn	Zr	Mo	Outros
Não Ligado												
ASTM Grau 1	240	170	0,03	0,10	0,015	0,20	0,18
ASTM Grau 2	340	280	0,03	0,10	0,015	0,30	0,25
ASTM Grau 3	450	380	0,05	0,10	0,015	0,30	0,35
ASTM Grau 4	550	480	0,05	0,10	0,015	0,50	0,40
ASTM Grau 7	340	280	0,03	0,10	0,015	0,30	0,25	0,2 Pd
Ligas α e quase α												
Ti-0,3Mo-0,8Ni	480	380	0,03	0,10	0,015	0,30	0,25	0,3	0,8 Ni
Ti-5Al-2,5Sn	790	760	0,05	0,08	0,02	0,50	0,20	5,0	2,5
Ti-5Al-2,5Sn ELI	690	620	0,07	0,08	0,012	0,25	0,12	5,0	2,5
Ti-8Al-1Mo-1V	900	830	0,05	0,08	0,015	0,30	0,12	8,0	1,0	1 V
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo	900	830	0,05	0,05	0,012	0,25	0,15	6,0	2,0	4,0	2,0	...
Ti-6Al-2Nb-1Ta-0,8Mo	790	690	0,02	0,03	0,012	0,12	0,10	6,0	1,0	2 Nb, 1 Ta
Ti-2,25Al-11Sn-5Zr-1Mo	1000	900	0,04	0,04	0,008	0,12	0,17	2,25	11,0	5,0	1,0	0,2 Si
Ti-5Al-5Sn-2Zr-2Mo	900	830	0,03	0,05	0,012	0,15	0,13	5,0	5,0	2,0	2,0	0,25 Si
Ligas $\alpha + \beta$												
Ti-6Al-4V	900	830	0,05	0,10	0,012	0,30	0,20	6,0	4 V
Ti-6Al-4V ELI	830	760	0,05	0,08	0,012	0,25	0,13	6,0	4 V
Ti-6Al-6V-2Sn	1030	970	0,04	0,05	0,015	1,0	0,20	6,0	2,0	0,75 Cu, 6 V
Ti-8Mn	860	760	0,05	0,08	0,015	0,50	0,20	8 Mn
TiTi-7Al-4Mo	1030	970	0,05	0,10	0,013	0,30	0,20	7,0	4,0	...
Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo	1170	1100	0,04	0,04	0,012	0,15	0,15	6,0	2,0	4,0	6,0	...
Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr	1125	1055	0,04	0,05	0,012	0,30	0,13	5,0	2,0	2,0	4,0	4 Cr
Ti-6Al-2Sn-2Zr-4Mo-2Cr	1030	970	0,03	0,05	0,012	0,25	0,14	5,7	2,0	2,0	2,0	2 Cr, 0,25 Si
Ti-3Al-2,5V	620	520	0,015	0,05	0,015	0,30	0,12	3,0	2,5 V
Ligas β												
Ti-10V-2Fe-3Al	1170	1100	0,05	0,05	0,015	2,5	0,16	3,0	10 V
Ti-13V-11Cr-3Al	1170	1100	0,05	0,05	0,025	0,35	0,17	3,0	11 Cr, 13 V
Ti-8Mo-8V-2Fe-3Al	1170	1100	0,05	0,05	0,015	2,5	0,17	3,0	8,0	8 V
Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr	900	830	0,03	0,05	0,020	0,25	0,12	3,0	...	4,0	4,0	6 Cr, 8V
Ti-11,5Mo-6Zr-4,5Sn	690	620	0,05	0,10	0,020	0,35	0,18	...	4,5	6,0	11,5	...

OBS: ELI (Extra Low Interstitiais) Ligas com baixos teores de elementos intersticiais.

Fonte: MELO, 2003.

O titânio (Ti) se encontra no grupo IV da tabela periódica, sendo um elemento químico de transição. Possui alta afinidade pelo oxigênio, sendo a maior parte do titânio encontrado na litosfera, na forma de óxido. Requer uma atmosfera inerte para ser processado, devido a sua alta reatividade.

Atualmente, o processo industrial Kroll é o mais utilizado na extração do titânio. O titânio puro se destaca por conseguir unir desejáveis propriedades, como alta resistência mecânica junto à baixa densidade. Além de ser muito resistente à corrosão, ele se encontra dentre os metais biocompatíveis, evitando reações alérgicas ao organismo. Algumas das propriedades desse elemento são apresentadas na Tabela 4. (ANICÉZIO, 2015).

Tabela 4 - Propriedades do titânio puro.

Propriedade	
Número atômico	22
Massa Atômica	47,88 g/mol
Ponto de Fusão	1668 ° C
Densidade	4,51 g/cm ³ a 20 °C
Dureza	90 – 160 HV
Módulo de Elasticidade	100 a 110 GPa

Fonte: (ANICÉZIO, 2015.)

Além disso, as ligas de titânio apresentam alta tenacidade à fratura e alta resistência à fadiga, resistindo bem à aplicação de esforços.

Um filme fino é uma película delgada de um material sólido, depositada sobre um substrato com espessura que pode variar desde nanômetros a vários micrômetros (BUNSHAH, 2001).

Entretanto, o que realmente determina se um revestimento é um filme fino é a razão entre a espessura do filme e a espessura do substrato. De maneira que, quanto maior a razão, o filme é considerado mais fino, tendo que responder ao meio externo com as propriedades do revestimento em defesa de uma maior quantidade de substrato.

Normalmente, as propriedades de um material na forma de filme diferem substancialmente das propriedades do mesmo material na sua forma maciça, devido à influência da superfície em que foi depositado.

A tecnologia do recobrimento visa controlar as propriedades pelo parâmetro espessura. Estes revestimentos são formados principalmente por processos de deposição física e química. No entanto, devido principalmente à complexidade do processo de deposição, filmes finos possuem uma grande quantidade de defeitos microscópicos, tais como vacâncias, discordâncias, precipitação de fases secundárias, etc. A microestrutura e, portanto, a maior parte das propriedades físicas dos filmes finos são altamente anisotrópicas (BUNSHAH, 2001).

Muitos trabalhos tentaram descrever a microestrutura dos filmes como função dos parâmetros do processo de deposição mas, devido à complexa natureza do processo e o grande número de

parâmetros que impõem limitações cinéticas ao processo de crescimento, é difícil prever a microestrutura e as propriedades físicas dos filmes depositados a partir apenas do conhecimento das condições de deposição utilizadas. Além disso, a microestrutura não é determinada apenas pelo processo de deposição por si só, mas é também uma função dos materiais que constituem o filme e do substrato.

Análises químicas, quantitativas e estruturais de filmes finos são frequentemente complexas. Várias técnicas não podem ser aplicadas para análise química devido à quantidade limitada de material disponível no filme que possui apenas alguns microns de espessura. Além disso, a análise microestrutural pode ser problemática. Os tamanhos de grãos reduzidos e a grande quantidade de defeitos complicam a identificação de fases, a determinação precisa dos parâmetros de rede, bem como a determinação quantitativa do tipo e característica do defeito. Assim, esses revestimentos são, em muitos casos, pouco ou inadequadamente caracterizados e ainda não são bem compreendidos. (ANICÉZIO, 2015).

Os esforços para aumentar o patamar tecnológico atual e a busca incessante por materiais com propriedades ainda melhores, levaram ao desenvolvimento de revestimentos específicos voltados para suprir a demanda de determinadas aplicações que exigem alto desempenho.

As ligas de titânio da classe $\alpha+\beta$ são as mais comuns dentro dos vários tipos de ligas de titânio. A Ti6Al4V, em estudo, é a mais conhecida, fortemente atrativa para aplicações aeronáuticas, automobilísticas e na fabricação de próteses ortopédicas (JESUÍNO, 2001).

As ligas de titânio do tipo β foram desenvolvidas como uma alternativa às ligas do tipo $\alpha+\beta$ por apresentarem maior facilidade de conformação e maior potencial de endurecimento. Essas ligas normalmente são caracterizadas por um bom equilíbrio de resistência mecânica, ductilidade e tenacidade à fratura (MELLO, 2004).

A aplicação de tais ligas, no entanto, é bastante limitada, tendo a combinação de suas propriedades finais que compensar seu alto custo de produção e investimentos em pesquisas (MELLO, 2004).

Outro fator responsável pelo custo e variação da microestrutura é a quantidade de elementos de liga. No entanto, o titânio e suas ligas possuem também algumas características indesejáveis para aplicação ortopédica, como por exemplo a baixa resistência ao desgaste.

3.2 Principais técnicas de caracterização de ligas ortopédicas

Algumas das principais técnicas de caracterização Físico Química, aqui abordadas, serão escolhidas para compor o futuro procedimento experimental, na análise da liga Ti6Al4V com e sem a camada de óxido, são elas: Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectrômetro de raios-X dispersivo em energia (MEV – EDS). Dentre as tribológicas principais estão: Resistência ao desgaste e Rugosidade, além da técnica de caracterização mecânica de Microdureza Vickers.

3.2.1 Caracterização estrutural

3.2.1.1 Fluorescência de raios-X (FRX)

A análise por fluorescência de raios-X pode ter fins qualitativos ou quantitativos e se baseia na medição das intensidades dos raios-X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra, quando excitada por partículas como elétrons, prótons ou íons produzidos em aceleradores de partículas ou ondas eletromagnéticas, além do processo mais utilizado que é através de tubos de raios-X. (MELO, 2007).

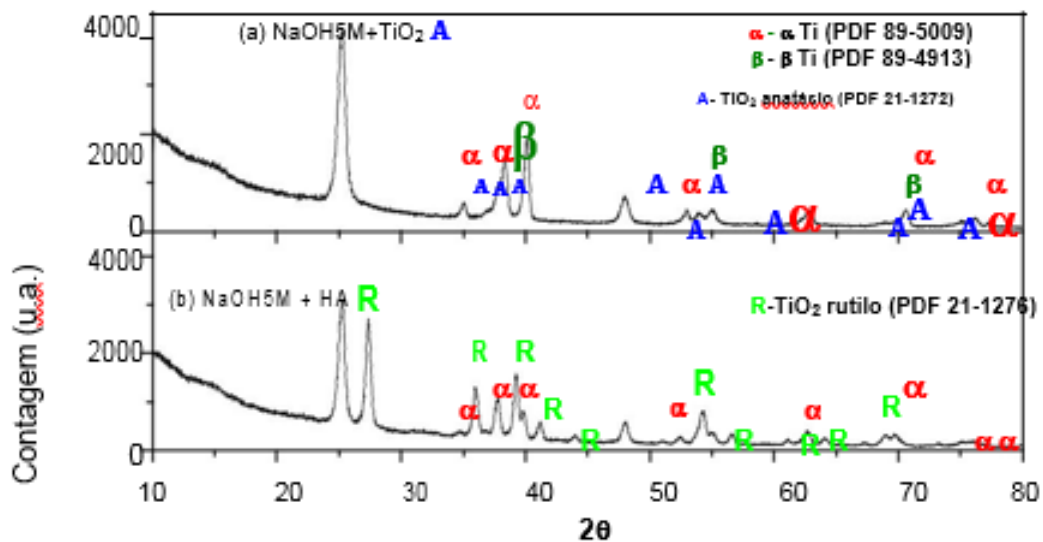
3.2.1.2 Difração de raios-X (DRX)

A técnica parte do princípio de aplicação de raio-X monocromático em uma superfície de material e a interação com os elétrons desse material. Os fótons difratados são detectados e irão ser analisados no ensaio (ANTONIASSI, 2010).

Cada pico do difratograma representa cada intensidade obtida no ângulo de distância interplanar. Assim, se estabelece um padrão difratométrico para cada composto cristalino,

sendo possível a identificação de cada um composto na amostra analisada. Na Figura 2 é exibido um difratograma das superfícies modificadas de Ti-c.p. e de Ti6Al4V.

Figura 2 - difratograma de superfícies modificadas de Ti-c.p. e de Ti6Al4V.



Fonte: US DEPARTMENT OF DEFENSE, 1974; ANICÉSIO 2015.

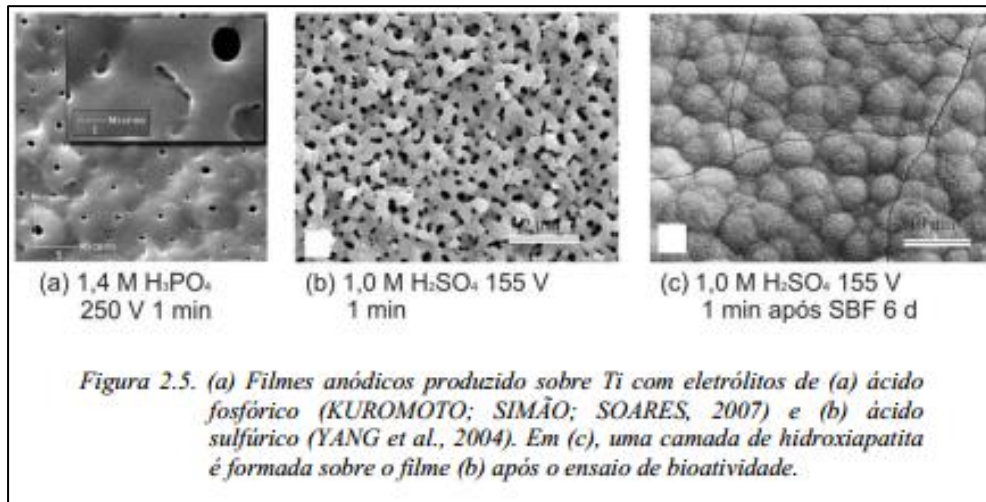
No seu trabalho Anicézio (2015) confirmou a análise das microestruturas do Ti liga binária, com as fases representadas pelos picos de Ti6Al4V fase α , fase β , e óxido de titânio na forma de anatásio A, por meio de comparação com os respectivos padrões indexados no programa: (PDF 89-5009), (PDF 89-4913) e (PDF 21-1272).

3.2.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Ensaio realizados no MEV após tratamentos eletroquímicos da liga Ti6Al4V podem mostrar alguns pontos interessantes, quanto ao comportamento dos mesmos, em um meio agressivo, como sugere, no trabalho de (SOUZA, 2010). Verificou-se, por MEV, diferença na superfície deste material, que pode ser explicada pelo crescimento de uma camada de óxido sobre a superfície.

Na figura 3 são mostradas micrografias de filmes de titânio com diferentes porosidades.

Figura 3 - Micrografias de filmes produzidos sobre Ti.



Fonte: SOUZA, 2010.

3.2.1.4 Espectrômetro de raios-X dispersivo em energia (EDS)

Esse método de análise usa auxílio do MEV. A medida que os elétrons são emitidos na amostra, os elétrons de camadas mais externas dos átomos são excitados e se deslocam para níveis mais externos. Quando eles retornam a sua posição inicial são emitidos raios x, próprios a cada elemento químico. A medida é feita com auxílio de detectores no estado sólido do tipo silício dopado com lítio (AGUIAR, 2012; SANTOS, 2014).

Com os comprimentos de onda e a intensidade da presença desse comprimento de onda, são determinados os átomos presentes e sua concentração. A técnica pode auxiliar na quantificação, possuindo cada uma quantidade específica de elementos (AGUIAR, 2012).

3.2.2 Caracterização mecânica

3.2.2.1 Microdureza Vickers

Em outros trabalhos mostram comparação dos valores médios e desvios padrões das medidas de microdureza Vickers para as cargas 50, 100, 300 e 500 gf aplicadas durante 10 s. Alguns valores de amostras com e sem filme são apresentados na Tabela 5.

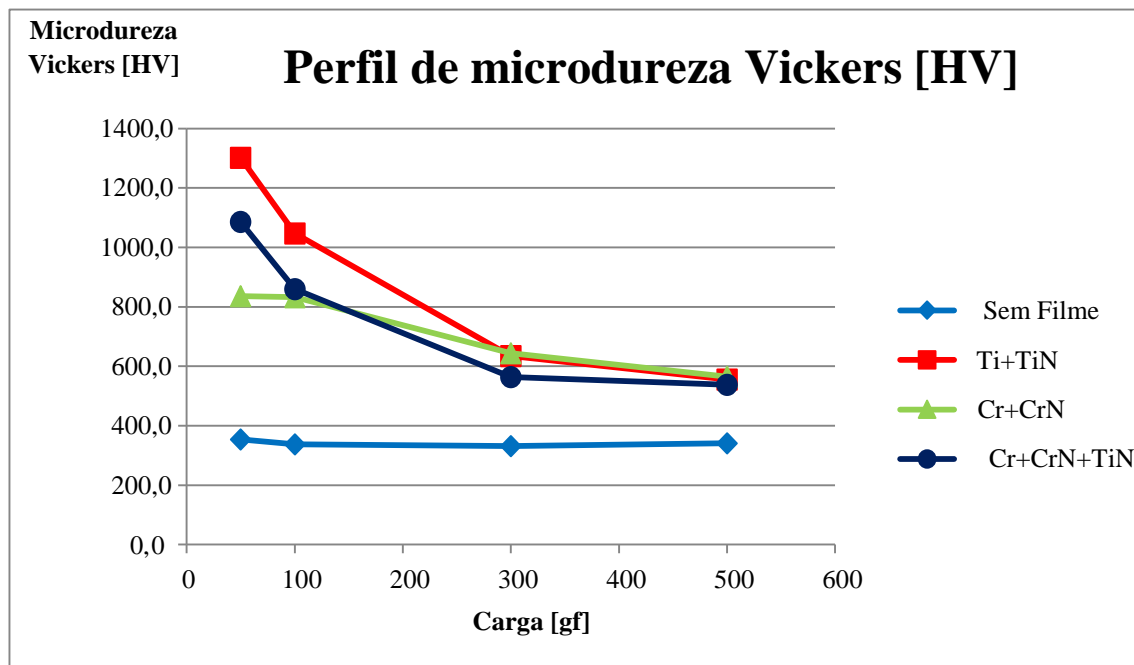
Tabela 5 - Valores das microdurezas Vickers para cada carga.

Carga (gf)	Ti-12Cr		Ti+TiN		Cr+CrN		Cr+CrN+TiN	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio valor Padrão
50	353,8	51,9	1301,9	223,375	836,6	100,5	1086,3	98,5
100	337,4	25,2	1047,3	51,675	832,5	36,3	859,1	54,1
300	331,6	29,6	634,45	49,775	644,1	32,2	563,8	89,4
500	340,8	47,0	555,3	23,65	565,0	23,7	537,5	21,5

Fonte: ANCÉZIO, 2015.

Segue o perfil de dureza na Figura 4, tendo sido analisada uma amostra de cada um dos filmes, Ti+TiN, Cr+CrN e Cr+CrN+TiN, e uma amostra sem recobrimento, Ti-12Cr.

Figura 4 - Perfil de microdureza Vickers das amostras recobertas, Ti+TiN, Cr+CrN e Cr+CrN+TiN e da amostra sem recobrimento, Ti-12Cr.



Fonte: ANCÉZIO, 2015.

O titânio comercialmente puro possui uma dureza Vickers que varia entre 90 e 160 HV, enquanto as ligas de titânio apresentam dureza entre 250 e 500 HV. No trabalho de ANICÉZIO

(2015) verificou-se que uma amostra de Ti12Cr apresentou uma dureza média de 300 HV para todas as cargas aplicadas.

Verificou-se também que a liga sem revestimento possui valores de dureza abaixo de todas as amostras com revestimento analisadas, independentemente do recobrimento usado. Pode se notar também que, à medida em que se aumenta a carga, a dureza geralmente se apresenta menor, o que indica poder estar relacionado a uma, cada vez maior, influência do substrato (ANICÉZIO, 2015).

Pode-se notar que, à medida em que se aumenta a carga, a dureza geralmente se apresenta menor, o que indica poder estar relacionado a uma, cada vez maior, influência do substrato.

Nos ensaios com as cargas mais baixas, 50 gf e 100 gf, ou seja, onde se tem menor influência do substrato, é possível observar as maiores durezas obtidas para todos os filmes. Comparando os filmes simples, Ti+TiN e Cr+CrN, pode-se perceber ainda, que o filme Ti+TiN apresenta dureza maior que Cr+CrN, conforme relatado por outros pesquisadores (BARSHILIA; JAIN; RAJAM, 2003).

Estudos indicam outros possíveis influenciadores da dureza, como a temperatura do substrato na deposição, a porosidade, modulação, reações dos elementos presentes, também o tamanho do grão, acredita-se ser por causa da redução da porosidade dos revestimentos a temperaturas de deposição mais elevadas.

Sabe-se que o desempenho biomecânico de ligas ortopédicas com recobrimentos é fortemente dependente do substrato, e das condições em que ali foram depositados os filmes. Busca-se desenvolver e aprimorar mecanismos para melhor compreender essas mudanças nas propriedades, tendo melhor controle do processo de deposição.

3.2.3 Caracterização Tribológica

3.2.3.1 Desgaste Microabrasivo

Corpos sólidos sujeitos a contato mecânico com movimento relativo, sob carregamentos, sofrerão desgaste (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2006).

Desse modo, componentes mecânicos em movimento quando entram em contato entre suas partes ou ainda com um material implantado no corpo de um ser humano, estarão sob a ação de desgaste, devido ao deslizamento relativo entre seus componentes (MANGABOSCO; MULLER; SANTOS, 2009).

Segundo a norma (ASTM G77-05, 2010), descreve como desgaste “o dano em uma superfície sólida, envolvendo perda progressiva de massa, devido ao movimento relativo entre a superfície e o contato com outro material ou materiais”, combina contato e movimento.

Devido às suas pobres propriedades tribológicas, quando utilizados em implantes e próteses, existe uma tendência a danificar e transferir material à contraparte, além da formação de debris que podem ocasionar danos celulares, reações inflamatórias e até a rejeição do implante. (MANGABOSCO, 2009).

Em uma melhor análise do fenômeno de desgaste, consegue-se distinguir entre alguns tipos diferentes, que têm características comuns, mas possuem também suas particularidades, e logo, definições específicas. (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2006;). Tradicionalmente divide-se o desgaste em: abrasivo, por erosão, por fretting, por adesão e desgaste por fadiga.

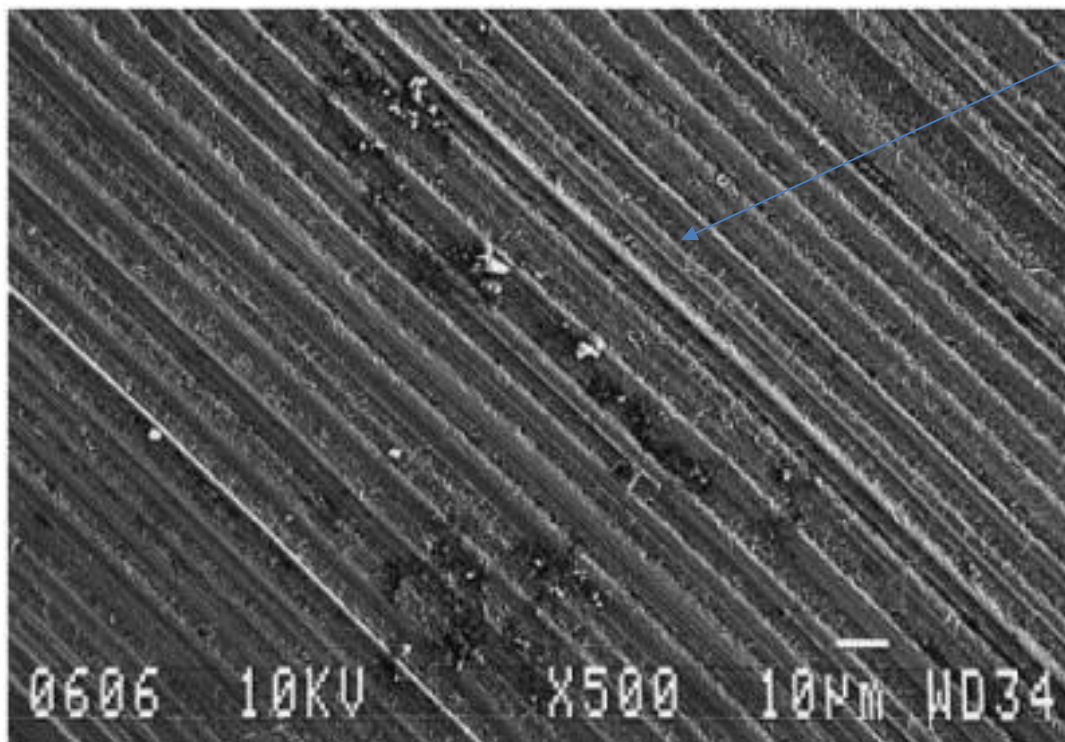
O desgaste abrasivo, que se busca abordar nesse trabalho, é o microabrasivo, O contato entre as partículas abrasivas e a superfície que sofre desgaste é usualmente classificado de duas formas:

Desgaste abrasivo por riscamento: Caracteriza-se quando são geradas ranhuras paralelas na superfície desgastada, vinda de força aplicada pelas partículas abrasivas no corpo de prova que apresentam uma superfície com ranhuras paralelas entre si, “*grooving abrasion*”. Considerando duas superfícies em movimento relativo, no desgaste abrasivo por riscamento as partículas

abrasivas encontram-se encrustadas podendo apenas deslizar sobre o contra-corpo. (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2006).

Desgaste abrasivo por rolamento: Nesse modo as marcas de desgaste geradas pelas partículas abrasivas não têm um padrão para as marcas de desgaste. Elas se apresentam dispostas aleatoriamente, “*rolling abrasion*” ou “*three body abrasive wear*”, pois se encontram livres entre as duas superfícies de contato em movimento relativo, podendo rolar entre estas (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2006; ANICÉZIO,2015), sendo também chamado de desgaste abrasivo por rolamento, como mostrado na Figura 5.

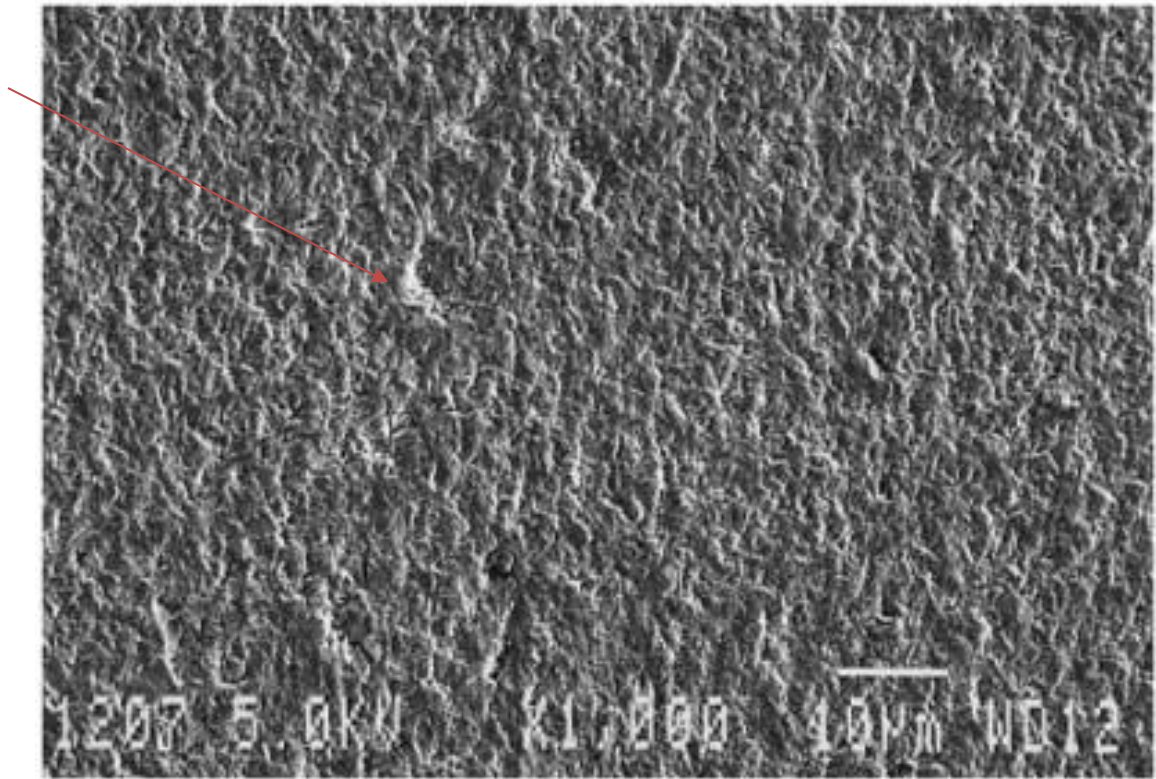
Figura 5 - Superfície desgastada riscamento abrasivo.



Fonte: (TREZONA; ALLSOPP; HUTCHINGS, 1999).

Na figura 6 é mostrada uma superfície que sofreu desgaste por rolamento.

Figura 6 - Superfície de um corpo-de-prova de aço ferramenta que sofreu desgaste abrasivo por rolamento por uma esfera de aço para rolamento e partículas abrasivas de SIC.



Fonte: (TREZONA; ALLSOPP; HUTCHINGS, 1999).

MERGLER; HUIS IN 'T VELD, 2003; TREZONA; ALLSOPP; HUTCHINGS, 1999;) mencionam em seus trabalhos que baixas cargas e altas concentrações de suspensão abrasiva favoreceram o desgaste abrasivo por rolamento. Porém, elevadas cargas e baixas concentrações de suspensão abrasiva favoreceram o desgaste abrasivo por riscamento. Em geral, espera-se que em ensaios de desgaste microabrasivo ocorra o modo de desgaste por rolamento. Entretanto, dependendo das condições de ensaio, pode ocorrer a transição entre os modos de desgaste abrasivo, de rolamento para riscamento (COZZA, 2006; TREZONA; ALLSOPP; HUTCHINGS, 1999; ANICÉZIO,2015).

CALOTEST

O CALOTEST é equipamento usado no ensaio microabrasivo, foi feito para caracterizar a espessura do revestimento. Muito utilizado na análise de revestimentos com espessuras entre

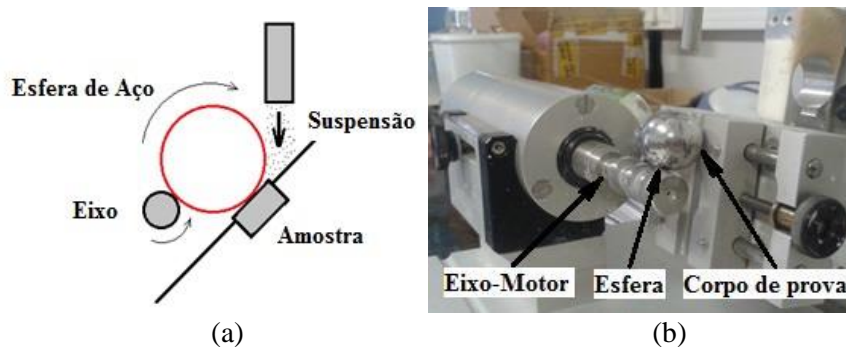
0,1 μM e 50 μM . O método de formação de crateras simples bola oferece um meio rápido e preciso de verificar a espessura de qualquer tipo de revestimento, de uma ou mais camadas.

O ensaio de desgaste abrasivo por esfera rotativa, desenvolvido por (RUTHERFORD; HUTCHINGS, 1996) e que foi inicialmente idealizado para medir a espessura do revestimento de superfícies recobertas é um método simples e eficaz de avaliar a resistência ao desgaste de superfícies. Atualmente, ainda não existem normas que regulamentem esse tipo de ensaio, entretanto, alguns laboratórios europeus tentam normalizá-lo (COZZA, 2006).

O esquema básico desse ensaio se trata da rotação de uma esfera de raio (R) contra um corpo de prova fixo em um suporte, o porta amostra. Durante o teste, é colocada na superfície de contato da esfera com o corpo de prova uma suspensão abrasiva, geralmente composta por um pó abrasivo e água destilada. A esfera de desgaste exerce sobre o corpo de prova uma força normal (N) que durante o movimento relativo entre os componentes do sistema tribológico gera uma cratera de desgaste na superfície do material (ANICÉZIO,2015).

Na figura 7, representação de (a) esquema e (b) máquina de desgaste abrasivo rotativo.

Figura 7 - (a) Representação esquemática do ensaio de desgaste abrasivo por esfera rotativa e (b) Máquina de desgaste microabrasivo.



Fonte: ANICÉZIO,2015.

A geometria da cratera gerada na superfície do corpo de prova é uma calota esférica, com determinadas dimensões em relação à geometria da esfera de desgaste. Por meio do diâmetro da calota de desgaste e de outros parâmetros do ensaio é possível determinar a resistência ao desgaste do material.

Este ensaio apresenta bons resultados, relativamente simples e de baixo custo. Permite-se amostras com menores dimensões, já calcular em um mesmo ensaio os coeficientes de desgaste do substrato e do recobrimento, e com os resultados obtidos, sua espessura. Quanto ao equipamento para realização do teste, existe em duas configurações: a do ensaio de desgaste microabrasivo por esfera rotativa fixa no eixo e, outra configuração onde a esfera encontra-se apenas apoiada no eixo rotacionando devido à rotação (em sentido oposto) ao eixo- rotativa livre. (COZZA, 2006).

Os parâmetros definidos no ensaio de Desgaste microabrasivo são:

1. Força normal;
2. Rotação da esfera de desgaste;
3. Diâmetro da esfera de desgaste;
4. Distância de deslizamento entre a esfera e o corpo de prova;
5. Características das partículas abrasivas, tais como dureza, forma e tamanho;
6. Concentração da suspensão abrasiva;
7. Vazão da suspensão abrasiva na região de contato da esfera com o corpo de prova.

Assim, a variação de todos esses fatores, alteram as condições do ensaio e o desgaste na superfície do material analisado. O tempo é considerado um parâmetro dependente dos demais.

3.2.3.2 Rugosidade

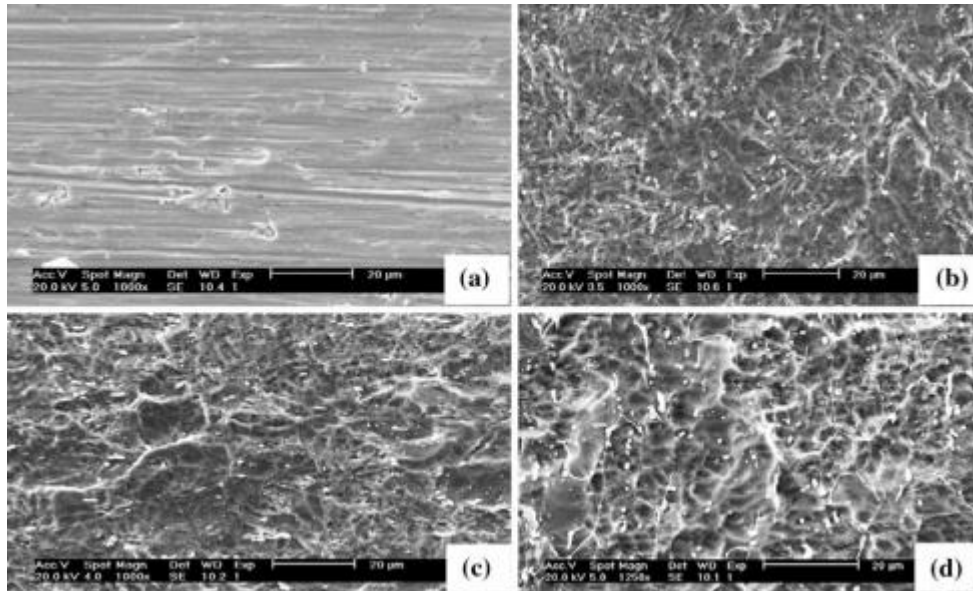
A topografia da superfície do implante influencia a proliferação osteoblástica e diferenciação da matriz extracelular. Pesquisas demonstraram que a modificação química da superfície de implantes de titânio poderia ser usada para melhorar o contato osso-implante. (ZAREIDOOST, 2012).

A concentração de hidroxilas no óxido sobre o metal puro é muito baixa, gerando raros núcleos de fosfato de cálcio, que não chegam a produzir uma camada de hidroxiapatita com espessura suficiente para promover a osseointegração. Por esta razão, o titânio puro é considerado um material bioinerte, porém não bioativo. (HANAWA, 2004).

Tem se desenvolvido muitos métodos, para modificar quimicamente as superfícies do implante, a o desempenho o desempenho clínico dos implantes e formar uma interface mecânica estável do implante. (ZAREIDOOST, 2012).

Na figura 8, são mostrados diferentes resultados de rugosidades de superfícies tratadas com os ácidos HCl, HF, H₃PO₄.

Figura 8 - Micrografias da rugosidade em superfícies de placas de titânio tratadas com diferentes ácidos.



a) Polido com Ra ($4,87 \pm 1,39 \mu\text{m}$); b) ;c) e d) Superfícies tratadas com os ácidos HCl, HF, H₃PO₄ com Ra ($53,25 \pm 1,03 \mu\text{m}$).

Fonte: (ZAREIDOOST, 2012).

De acordo com Zareidoost (2012), nos grupos (a,b,c,d), da figura acima, mostraram resultados de aumento da rugosidade para superfícies tratadas com os ácidos HCl, HF, H₃PO₄, menor nível de citotoxicidade e melhor biocompatibilidade dos grupos.

Diferenças significativa na rigidez da superfície podem estar relacionadas com as concentrações dos ácidos influenciaram significativamente na morfologia e superfície rugosa (ZAREIDOOST, 2012).

O foco das pesquisas em biomateriais destinados a implantes ósseos, tem se direcionado à biocompatibilidade, regeneração, osseointegração e principalmente melhoria das propriedades biomecânicas. Os ossos crescem dentro e através dos poros em revestimentos de implantes de ósseos.

Com o aumento de poros e da rugosidade na superfície, e aumenta também, o risco de adesão bacteriana, que pode levar à infecção (em casos extremos até a morte) e complicam o risco de ser necessário a revisão cirúrgica. (ROGERO. et. al, 2003).

3.3 Citotoxicidade

O Órgão Internacional de Padronização (International Standard Organization), estabelece, ISO 10993, o ensaio de citotoxicidade *in vitro*. Esse teste deve primeiro para avaliar a biocompatibilidade de qualquer material, que se destine a uso em dispositivos biomédicos, e só depois de comprovada a sua não toxicidade, é que o estudo da biocompatibilidade do produto pode ter continuidade realizando-se os ensaios necessários em animais de laboratório. (ROGERO. et al,2003)

Vários métodos *in vitro*, para avaliar a toxicidade de biomateriais, foram padronizados utilizando-se culturas celulares. Estes testes de citotoxicidade consistem em colocar o material direta ou indiretamente em contato com uma cultura de células de mamíferos, verificando-se as alterações celulares por diferentes mecanismos, entre os quais a incorporação de corantes vitais ou a inibição da formação de colônias celulares. Dois testes comuns de citotoxicidade são: pelo método de incorporação do vermelho neutro e método de difusão em ágar, sendo esse último pelo qual passou o material recebido.

Estudos com estes métodos demonstraram que são confiáveis, sensíveis, reprodutíveis, rápidos, e financeiramente acessíveis. Portanto, torna-se necessário para a implantologia, a verificação da adesão de microorganismos por testes de citotoxicidade, verificar em testes de citotoxicidade a adesão de microorganismos ao biofilme (ROGERO. et al,2003).

O titânio e suas ligas possuem também algumas características indesejáveis para aplicação ortopédica, como exemplo a baixa resistência ao desgaste, que pode ocasionar na liberação de fragmentos e necessidade de substituição da prótese, um procedimento incomodo para o paciente. Se liberar íons no organismo, pode formar complexos causando toxicidade.

3.4 Principais variáveis que afetam o desempenho das ligas ortopédicas

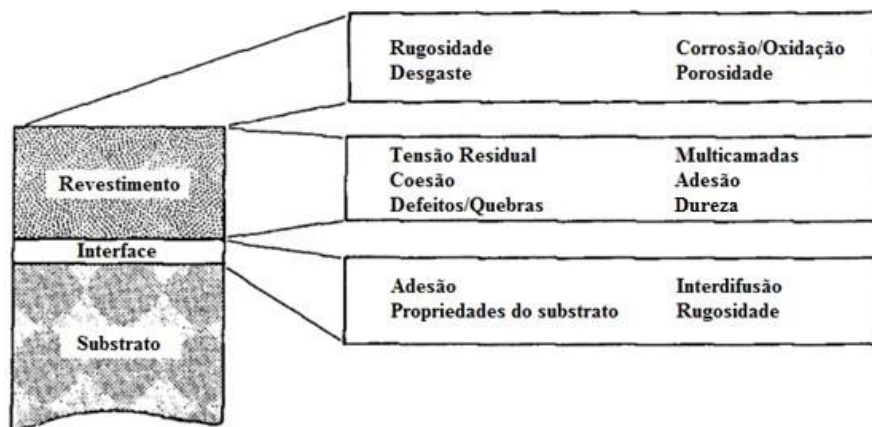
São muitas as variáveis que influenciam no desempenho de uma liga ortopédica de titânio. A combinação de alguns parâmetros tem relação direta com a bioatividade. Os parâmetros de processamento, na obtenção dos revestimentos superficiais são determinantes na propriedade

de osseointegração, como a porosidade, a estrutura cristalina, a composição química e o grau de cristalinidade do material, que induz a adesão de células precursoras e resultam na formação do tecido que permite a fixação do implante na região circunvizinha. Para obtenção dos parâmetros desejáveis, modificação superficial pode ser adotada.

Alguns estudos têm sido realizados com o objetivo de se desenvolver superfícies bioativas de titânio, ou seja, que favorecem a osseointegração, o que reduz a necessidade de utilização de cimento cirúrgico e evita as implicações de seu uso, como necroses e desprendimento de cimento. Segundo Liu (2004, p.49), a bioatividade depende de características da interface entre o implante e o tecido, de reações que ocorrem na superfície do biomaterial e sofrem a interferência das seguintes características: composição, energia de superfície, topografia e rugosidade.

As interações na interface óssea-implante são muito importantes para a osseointegração, por isso, a demanda de pesquisa na área é grande. Atualmente são encontrados muitos estudos relacionado às modificações bioquímicas de superfícies de titânio. No entanto, se faz muito importante também, a análise das características da interface revestimento-substrato, a dureza, a rugosidade e principalmente a adesão. Dois fatores que contribuem significativamente para melhor compreensão dos efeitos finais dessas modificações são a nanotopografia e habilidade de formação de apatita de culturas celulares. A Figura 9 mostra algumas propriedades relevantes no desempenho do sistema substrato/revestimento.

Figura 9 - Propriedades importantes do sistema substrato/revestimento.



Fonte: Adaptado (BUNSHAH, 2001; ANCÉZIO, 2015).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

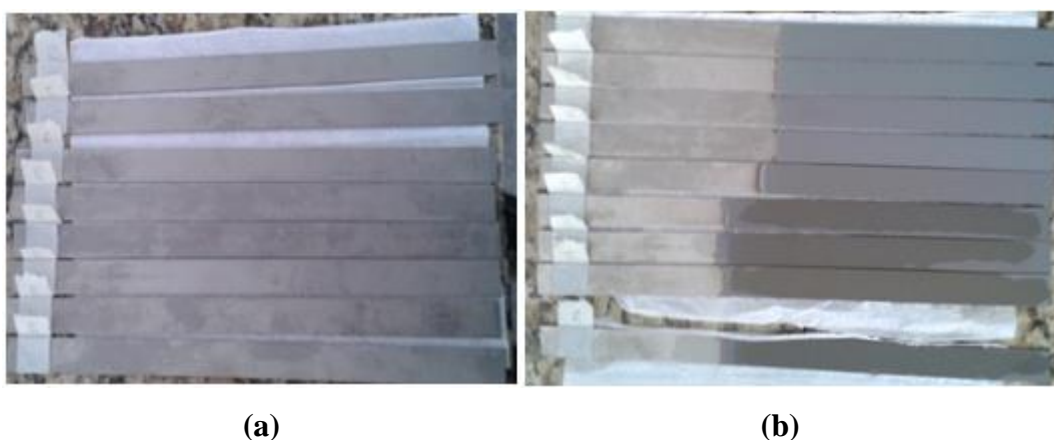
4.1 Material

Para realização do procedimento experimental deste trabalho, foram utilizadas chapas da liga de Ti6Al4V, nas condições de anodizadas e não anodizadas. O material foi fornecido pela empresa OTP Biomédica, com especificações e laudo da Labmat.

Segundo laudo, a liga foi descrita como sendo bifásica globular $\alpha+\beta$, finamente dispersa, característica típica do titânio. Tal estrutura em questão é normatizada por ASTM F 136-O8 e NBR ISO 5832-3 de 1997, cumprindo com especificações requeridas para uso em biomateriais.

As chapas foram então cortadas nas dimensões de 270mm x 20mm x 2mm (comprimento x largura x espessura). As amostras, já analisadas por teste de citotoxicidade in vitro, apresentaram-se em condições de biocompatibilidade, mostrando não haver toxicidade, conforme exigido pela ANVISA para materiais com aplicações ortopédicas. Na figura 10 são mostradas as chapas do material, antes e depois do tratamento eletroquímico, onde se fez o recobrimento com óxido.

Figura 10 - Chapas de Ti6Al4V: (a) Não anodizada (CP2) e; (b) Anodizada (CP1)



Fonte: Elaboração própria.

Foram informados os parâmetros do processamento eletroquímico, como mostra a tabela 6.

Tabela 5 - Valores dos parâmetros do processamento eletroquímico.

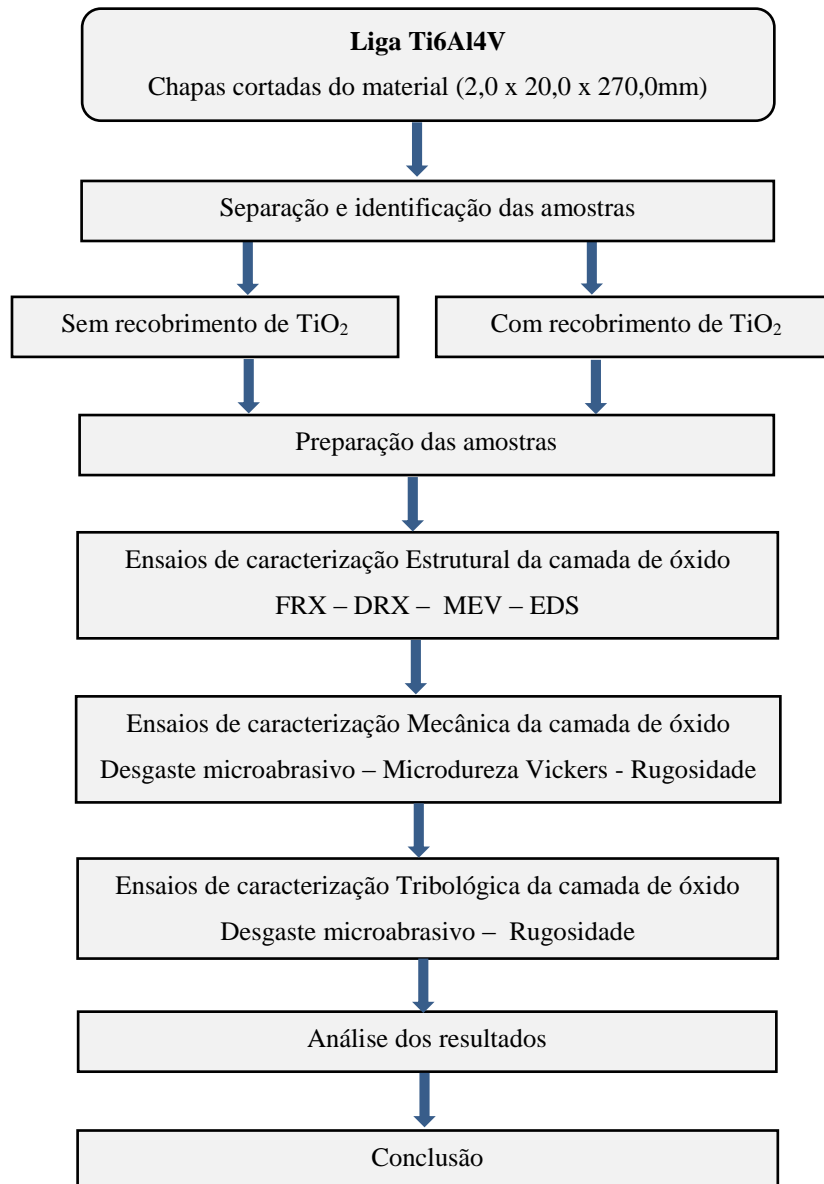
Amostra	Tempo (s)	Tensão (V)	Concentração (mol/L)
CP1	60	180	1

Fonte: Elaboração própria

4.2 Procedimento Experimental

N figura 11 é apresentado um fluxograma com os métodos experimentais.

Figura 11 - Fluxograma dos métodos experimentais.



Fonte: Elaboração própria.

4.3 Caracterização do material

Na caracterização da liga Ti6Al4V com filme de TiO₂ do presente trabalho, foram usadas as técnicas de Fluorescência de raios-X, Difração de raios-X, Microscopia eletrônica de varredura, Microdureza Vickers, Desgaste Microabrasivo e Rugosidade.

4.3.1 Caracterização Estrutural

Fez-se a preparação das amostras, com lixas de Carbetto de Silício em granulometrias crescentes de 180, 220, 320, 400, 500, 600 e 1000 mesh e, posteriormente, poliu-se com pasta de diamante nas granulometrias 9,3 e 1 μm . Seguiu-se ao ataque metalográfico com solução de Kroll (3mL de ácido fluorídrico, 6mL de ácido nítrico e 91mL de água destilada). Depois, seguiu-se com as caracterizações (FRX, DRX, MEV, Microdureza Vickers, Desgaste microabrasivo e rugosidade) realizadas nos laboratórios do CEFET-MG.

4.3.1.1 Fluorescência de raios-X (FRX)

Neste ensaio foi usado para análise por fluorescência de raios-X, o equipamento Shimadzu EDX-720 do Laboratório de Caracterização e Microscopia do CEFET-MG, mostrado na figura 12.

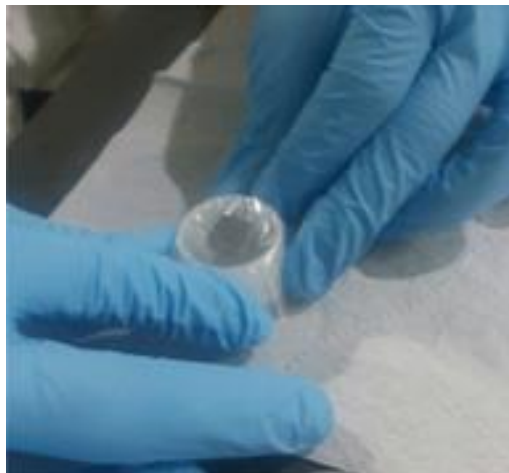
Figura 12 - Equipamento Shimadzu EDX-720.



Fonte: Elaboração própria.

Buscou-se analisar a composição química da amostra. Os corpos de prova foram devidamente cortados em amostras de 10 mm², foram corretamente identificados e, em seguida, posicionados no equipamento, para poder iniciar-se a análise da composição química no filme. O procedimento de preparação da amostra é mostrado na figura 13.

Figura 13 - Preparação da amostra para medição da composição química no FRX.



Fonte: Elaboração própria.

4.3.1.2 Difração de raios-X (DRX)

Neste ensaio foi usado como equipamento, o difratômetro de raios-X, Shimadzu-7000 do Laboratório de Caracterização e Microscopia do CEFET-MG. A figura 14 mostra o equipamento utilizado.

Figura 14 - Difratômetro Shimadzu EDX-720.



Fonte: Elaboração própria.

Buscou-se analisar a natureza das fases formadas na amostra. Os corpos de prova foram devidamente cortados em amostras com área de 10 mm² foram corretamente identificados e posicionados no equipamento. O software XRD-6000/7000 Ver.5.21 identificou as fases descritas nos respectivos difratogramas.

4.3.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Neste ensaio, foi realizada a análise por elétrons secundários em microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), modelo Shimadzu – SSX 550, do Laboratório de Caracterização e Microscopia do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG. A figura 15 mostra o equipamento utilizado.

Figura 15 – Microscópio eletrônico de varredura Shimadzu – SSX 550.



Fonte: Elaboração própria.

Buscou-se, mediante cada objetivo, uma análise, para auxiliar na análise da superfície do filme, a morfologia, porosidade, espessura e até medição das circunferências das calotas geradas no ensaio abrasivo.

4.3.2 Caracterização Mecânica

4.3.2.1 Microdureza Vickers

Para avaliar a microdureza Vickers (HV), foi utilizado o equipamento do modelo HMV da marca Shimadzu, disponibilizado no Laboratório de Metalografia do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG. A figura 16 mostra o equipamento utilizado

Figura 16 - Microdurômetro Shimadzu HMV.



Fonte: Elaboração própria.

Com base na literatura, buscou-se realizar o ensaio com as cargas de 200gf e 100gf, mas obtiveram-se resultados imprecisos. Então, decidiu-se realizar o ensaio com a menor carga possível de 25gf, e tempo de indentação de 15s. O penetrador é uma pirâmide de diamante de base quadrada, com um ângulo de 136° entre as faces opostas. Os valores de dureza podem ser lidos diretamente no visor do aparelho, de forma em que também haja um ganho no tempo de operações.

Ao iniciar-se o ensaio, ajusta-se a luminosidade do equipamento na metade. Depois posiciona-se a amostra com o ajuste do brilho e contraste. A ampliação da imagem é feita de acordo com a multiplicação de duas lentes, sendo a primeira fixa de 10x, e a segunda móvel, opcional de 10x ou 40x, portanto opera-se com ampliações de 100x e 400x respectivamente. Usou-se o aumento de 100x apenas para verificar a região e para ajustes iniciais.

Escolhe-se a carga aplicada pelo indetador, faz-se os ajustes iniciais, selecionando next step, depois start para a primeira indentação. A partir disso, segue-se com a lente de 40x, une-se as linhas de medição das diagonais da base da pirâmide impressa na indentação, de modo coincidam em sobreposição, uma à outra, como calibração.

Segue-se com o aumento de 400x, conforme operação desejada para maior ampliação e visualização das indentações até o fim do ensaio, onde mede-se cada uma das diagonais da

indentação, apenas invertendo a caixa de visualização. Foram realizadas 10 medições, longe das bordas e longe uma das outras, para qualquer possível influência do encruamento. Na realização do ensaio deve-se levar em conta a sensibilidade do equipamento, e atenção na execução correta das diagonais, assim como na observação dos valores.

Os valor de carga aplicada durante o ensaio foi de 25gf.

Tempo de indentação = 15s

Para o cálculo da dureza Vickers pode ser utilizada a equação 2.

$$HV = \frac{1,854.F}{D_m^2} \quad (1)$$

Onde:

HV = Dureza Vickers

F = Carga aplicada [kgf]

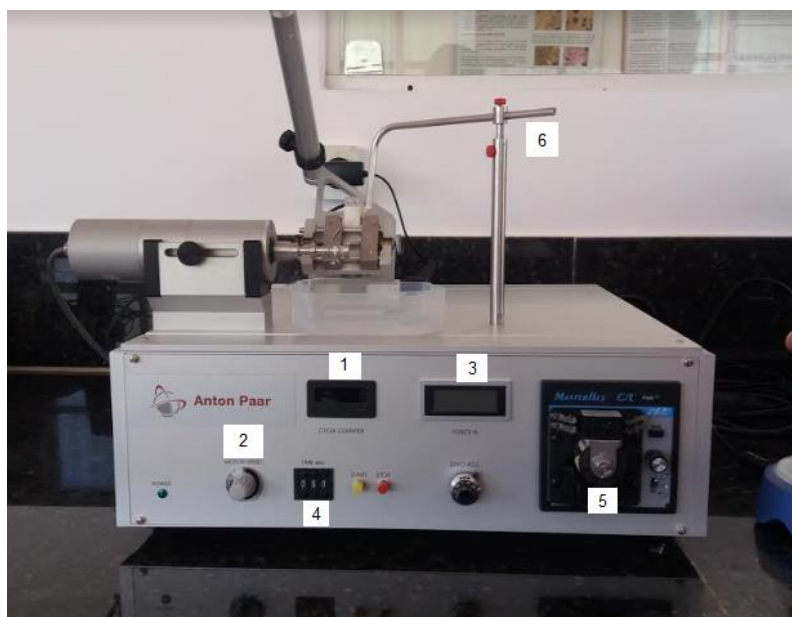
D_m = Diagonal média [mm]

4.3.3 Caracterização Tribológica

4.3.3.1 Desgaste microabrasivo.

Na análise da resistência ao desgaste abrasivo das amostras de Ti6Al4V, tratada e não tratada eletroquimicamente por óxido de titânio foram realizados ensaios usando o equipamento Calowear da marca Anton Paar, no laboratório de Materiais, Tribologia e Superfícies do Departamento de Engenharia Mecânica do CEFET-MG. A visão geral do equipamento encontra-se ilustrado na figura 17.

Figura 17 - Equipamento Calowear usado no ensaio de desgaste microabrasivo.



Fonte: Elaboração própria

São enumerados os seguintes elementos:

1. Contador de ciclos;
2. Dispositivo de ajuste da velocidade do eixo;
3. Visor dos valores de força;
4. Contador de tempo de teste;
5. Bomba para suspensão abrasiva;
6. Suporte para mangueira com a suspensão abrasiva.

Antes de tudo, providenciou-se um abrasivo, onde foi escolhido o carbeto de silício, que poderia também ser substituído pela alumina. Iniciou-se o teste pesando o abrasivo para preparo da suspensão abrasiva, foi pesado 40g de carbeto de silício em balança analítica, misturou-se em 100 mL de água destilada. Essa suspensão foi constantemente agitada por um agitador magnético durante todo o ensaio, para evitar a aglomeração, e entupimento da mangueira, esta conectada ao equipamento para transportar a suspensão que será gotejada na esfera. Essa mangueira mantida em um agitador magnético com a finalidade de evitar a deposição possui um suporte superior para conduzi-la e embaixo é presa em uma bomba que exerce pressão. A mangueira de transporte da suspensão. Em seguida foram selecionados o tempo de ensaio, a velocidade do eixo, a concentração de abrasivos em suspensão e a inclinação do corpo de prova na montagem, que influencia diretamente na força a que o mesmo está submetido, que é uma

variável de resposta assim como o número de ciclos que é estimado de acordo com a rotação do eixo. Observa-se que o aparelho faz a medição de rotações do eixo.

Definidos os parâmetros, foram posicionados o corpo de prova e a esfera escolhida conforme a montagem da figura 18.

Figura 18 - Elementos do Caloteste.



Fonte: Elaboração própria

Na figura 17 encontram-se enumerados os elementos listados a seguir:

1. Corpo de prova;
2. Esfera de desgaste;
3. Eixo de acionamento;
4. Mangueira com suspensão abrasiva;
5. Coletor para a suspensão abrasiva.

Os corpos de prova foram testados em posições similares, no mesmo ângulo e em seguida para eliminar a interferência da variação da espessura do filme ao longo da altura de cada um. A esfera de 20 mm foi escolhida, por ser a menor e exercer menor força de abrasão para a análise do do desgaste da camada de óxido, muito fina. Na escolha do ângulo usou-se o mesmo critério de estabelecer força menos abrasiva.

A suspensão utilizada foi o Carbetto de Silício, na proporção de 40 g para 100 mL de suspensão, quantidade limitada devido às restrições operacionais em questão, principalmente devido ao diâmetro da mangueira que possui histórico de entupimento e agitação pouco eficiente da

suspensão. A manutenção da estabilidade da suspensão foi de fundamental importância para a continuidade entre os testes e minimizar interferência de recursos limitados nos resultados.

Após o teste, analisou-se cada amostra em uma lente para visualização da calota gerada, assim como a medição de seu diâmetro e cálculo do coeficiente de desgaste. Para visualizar melhor a calota, foi usada uma lente de ampliação de 10x acoplada ao equipamento de desgaste na lupa e no MEV.

4.3.3.2 Rugosidade

Para avaliar a Rugosidade (HV), foi usado o equipamento do modelo Rugosurf da marca Tesa Technology, de utilização do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG. A figura 19 mostra o equipamento utilizado.

Figura 19 – Equipamento Rugosurf utilizado.



Fonte: TESA technology.

O equipamento é automático, permite medição rápida, fez-se necessário um local de apoio plano e sem vibração para não interferir nos resultados, devido a sensibilidade da medição. Primeiro realizou-se três medições na direção longitudinal (comprimento original da chapa laminada), depois três medições na transversal (largura da chapa). Apesar de o equipamento fornecer vários parâmetros, fez-se uso apenas do Ra.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização estrutural

5.1.1 Fluorescência de raios-X

Na tabela 7 é mostrado o resultado da composição química obtida de fósforo e outros elementos.

Tabela 6 - Valores de composição química de alguns elementos obtidos por FRX.

CP	Ti (%)	Al(%)	V(%)	P(%)	Si(%)
1	86,1	2,2	7,5	3,6	0,5

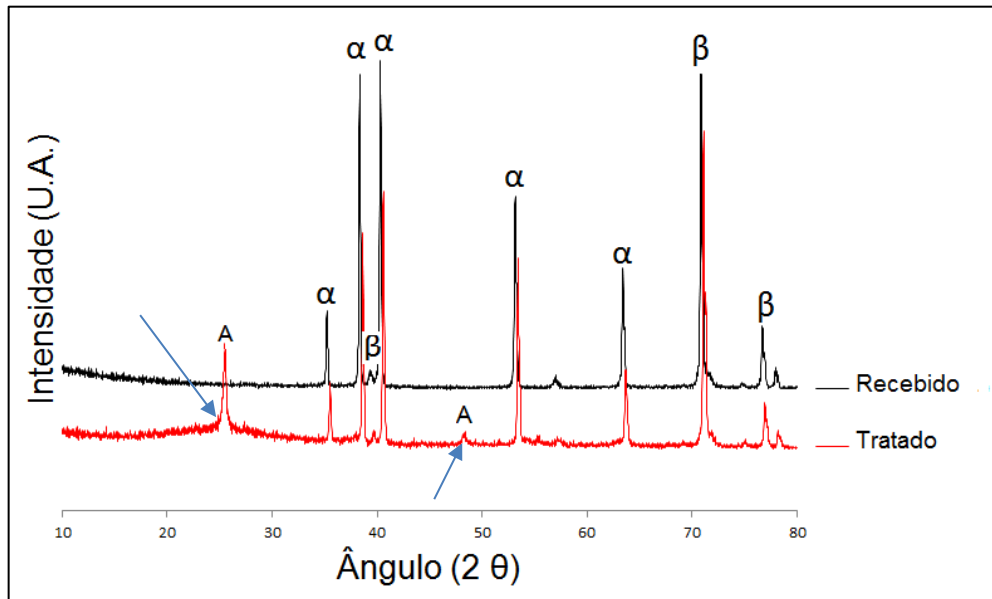
Fonte: Elaboração própria

Na análise por FRX identificou-se, a partir dos resultados, uma inclusão de fósforo, que pode ser justificada pelo ácido fosfórico (1mol/L) utilizado no tratamento eletroquímico de obtenção do revestimento em questão. Essa inclusão de fósforo 3,6% é um resultado positivo, uma vez que esse elemento tem papel ativo na formação de fosfato de cálcio, podendo conferir potencial de bioatividade e osseointegração.

5.1.2 Difração de raios-X

O difratograma confirmou a presença das fases α e β na liga de Ti6Al4V, estando presente nas duas amostras CP1 e CP2. Na figura 20 é mostrado o gráfico comparativo das composições do material como recebido (sem anodização) e tratado eletrodeposição anódica de TiO₂.

Figura 20 - Gráfico comparativo dos ensaios de DRX para a amostra tratada e não tratada por deposição eletroquímica de TiO_2 .



Fonte: Elaboração própria.

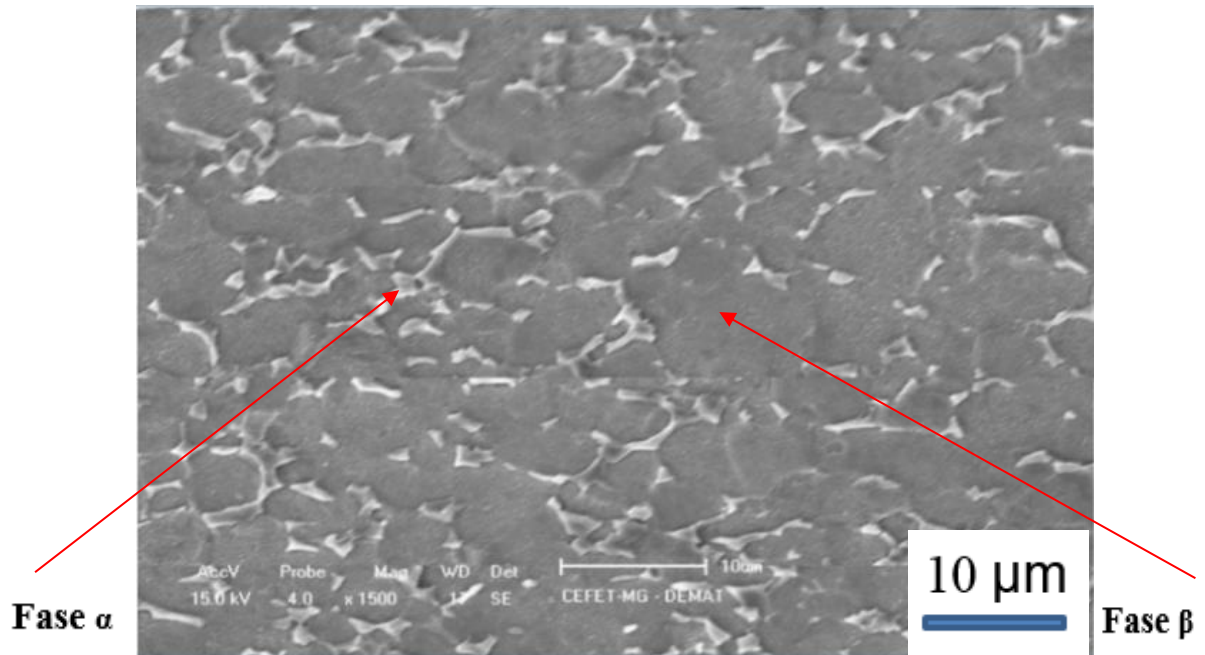
O difratograma confirmou a presença das fases α e β na liga de Ti6Al4V , estando presente nas duas amostras CP1 e CP2. Na análise, verificou-se no difratograma da amostra tratada a formação do óxido de titânio na sua forma de anatásio (A), indicado no gráfico por setas, com uma fração amorfa, ou seja, o que pode contribuir para menor grau de cristalinidade e menor dureza do Corpo de prova CP1, revestido com TiO_2 .

5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Obteve-se algumas micrografias, mediante cada objetivo, uma análise, da superfície do filme, da morfologia, da porosidade, da espessura e até medição das circunferências das calotas geradas no ensaio de desgaste microabrasivo.

Na figura 21 é mostrada uma micrografia com as fases presentes na liga .

Figura 21 - Micrografia do substrato (MEV) – liga não tratada (CP2).

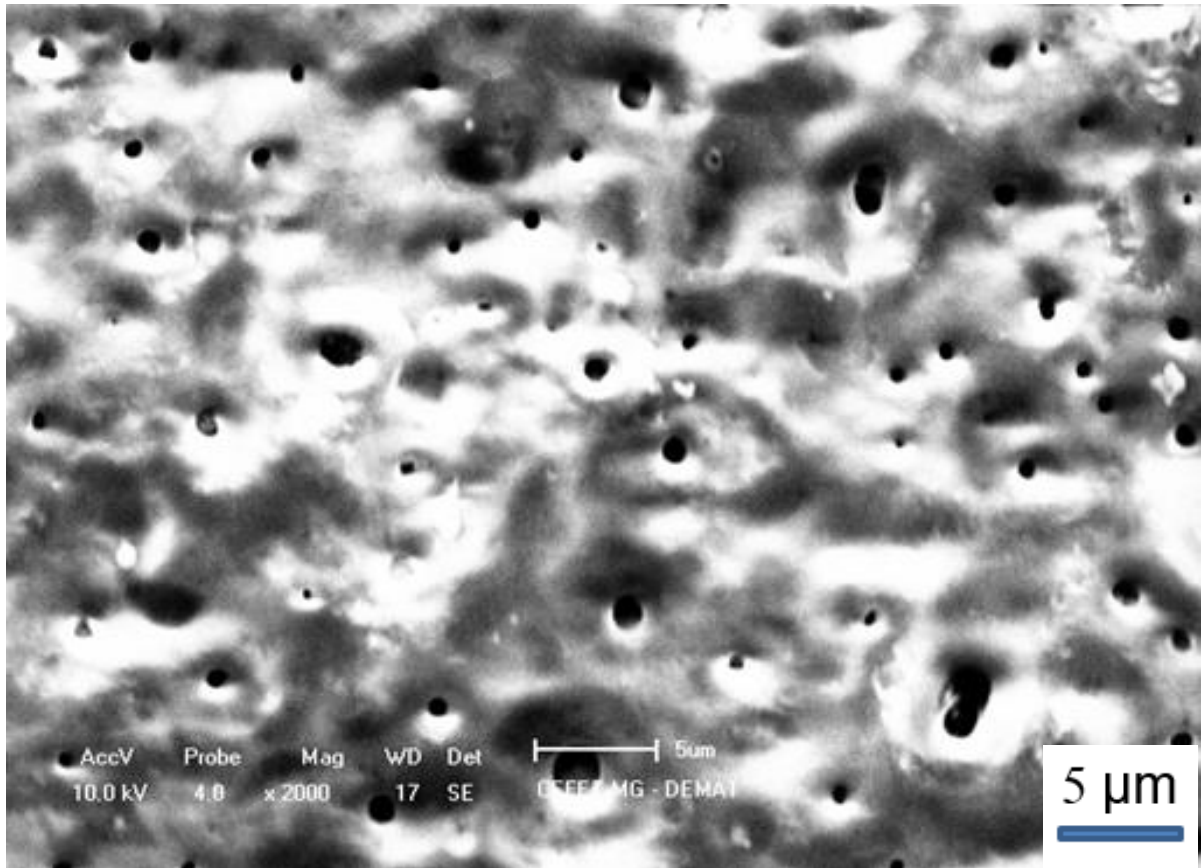


Fonte: Elaboração própria.

Na análise por Microscopia Eletrônica de Varredura foi possível identificar a presença das duas fases, sendo a fase α na região mais clara e fase β na região mais escura, tendo sido mostrado indicadas por setas, confirmando se tratar de uma liga bifásica ($\alpha+\beta$).

Na figura 22 é revelada a porosidade do filme.

Figura 22 - Micrografia da liga de Ti6Al4V (CP1) tratada por eletrodeposição de TiO₂ (MEV).

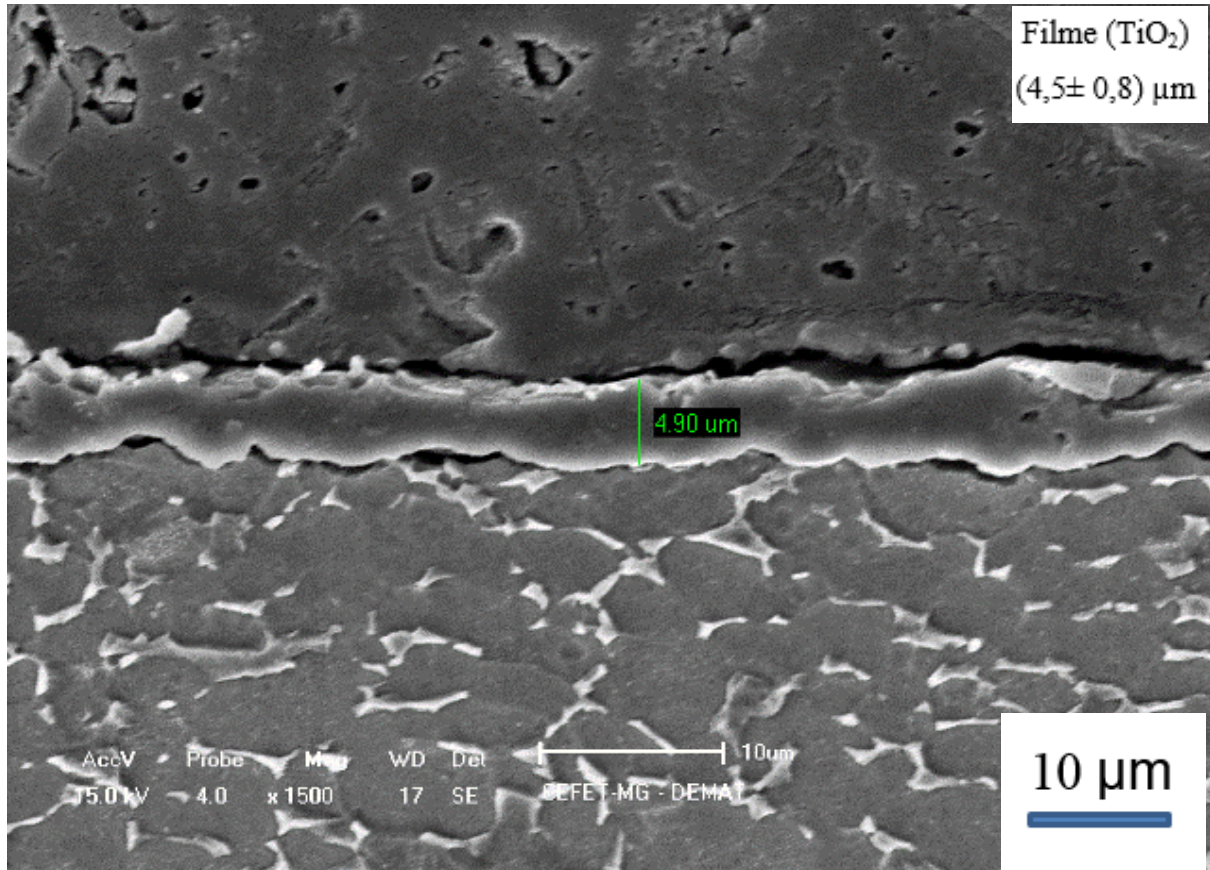


Fonte: Elaboração própria.

A partir da análise da micrografia, visualiza-se a topografia da distribuição dos poros, tal porosidade pode contribuir para que este material tenha menor dureza. Na sua aplicação biomédica, a porosidade se faz satisfatória por estimular um aumento na capacidade de intertravamento da apatita que se forma, permitindo uma melhor fixação do implante e maior proliferação celular.

Para análise da espessura da liga tratada (CP1), obteve-se micrografia (MEV), mostrada na figura 23.

Figura 23 - Micrografia da espessura da liga de Ti6Al4V (CP1) MEV.



Fonte: Elaboração própria

Por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura, visualizou-se a uniformidade da espessura ao longo da camada de óxido. Obteve-se um valor médio de $(4,5 \pm 0,8) \mu\text{m}$, apresentou diferenças insignificativas de espessura ao longo da amostra e pode influenciar menor dureza.

5.2 Caracterização mecânica

5.2.1 Microdureza Vickers

Os resultados dos testes de Microdureza Vickers são mostrados a seguir na tabela 8.

Tabela 7 - Valores de dureza média obtidos pelo ensaio de Microdureza Vickers.

Amostra	Carga (g/f)	Tempo (s)	Dureza Vickers (HV)
CP1	25	15	285 ± 8
CP2	200	15	508 ± 53
Literatura	100	15	437,5 ± 19,1 (Bauer, 2007)

Fonte: Elaboração própria.

Os valores da tabela representam os valores médios dez medições e o desvio padrão das dez medições. A CP1 da liga de Ti6Al4V tratada por eletrodeposição, apresentou microdureza de **285 ± 8 HV_{0,025}**, menor do que CP2 **508 ± 53 HV_{0,2}**, e menor do que **437,5 ± 19,1 HV_{0,1}** segundo Bauer (2007).

Embora o ensaio tenha sido feito com uma carga muito menor tendo inviabilizado a comparação direta, o resultado é válido. A microdureza apresentou-se menor, isso pode ter sido devido à sua maior porosidade, assim como pela presença de fração amorfa do óxido na forma anatásio identificada na análise de DRX. Deve-se levar em conta também erros de medição, limitações de brilho e contraste, dificultando a visualização da indentação. Outra limitação, é o fato do filme ser muito fino, o que também contribuiu para dificultar a escolha da carga para CP1, pois se muito alta, podia atingir o substrato e, se muito baixa, impedia a medição da indentação. Tentou-se, previamente, realizar o ensaio com outras cargas maiores, para obter um perfil de dureza com cargas progressivas, mas que não foram possíveis devido as limitações do equipamento, e da própria amostra.

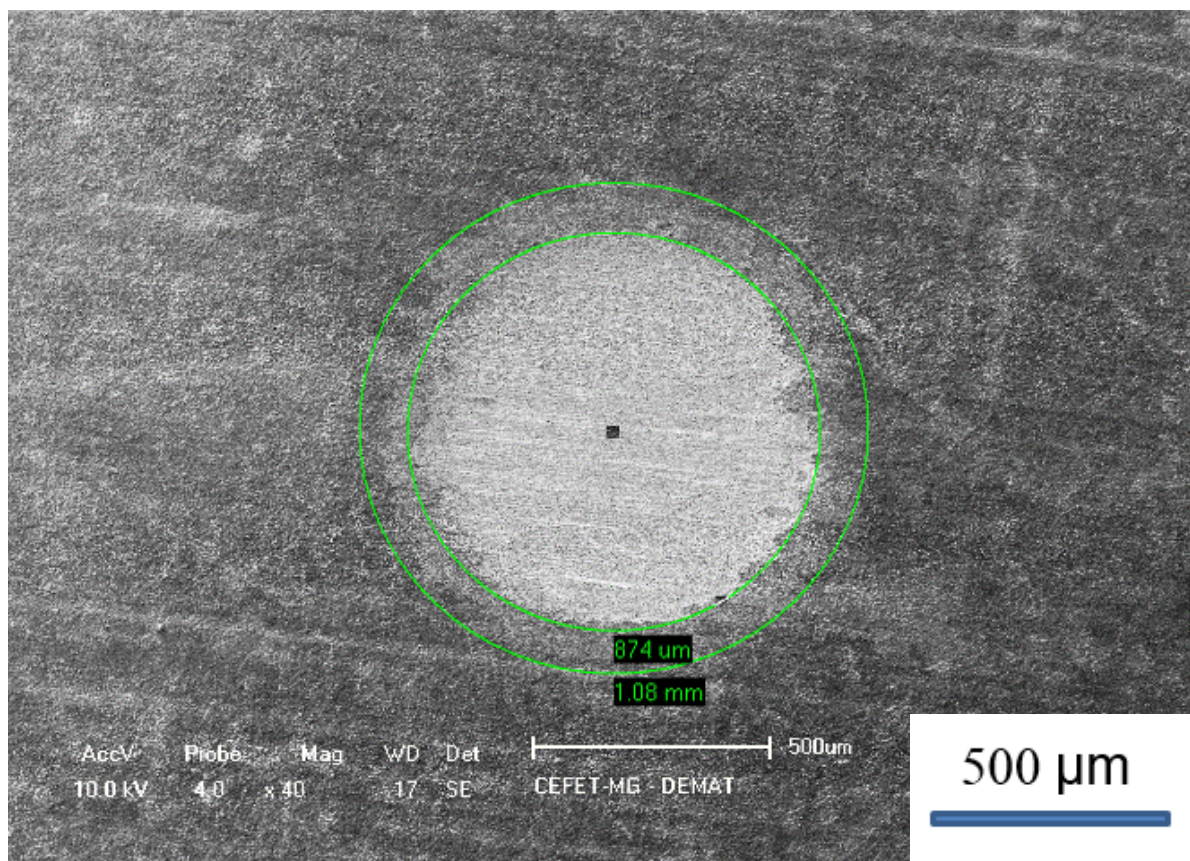
Por meio de cálculos com a geometria da indentação, percebeu-se que o ensaio seria possível somente com aplicação de 25 gf, com penetração de 2,1 µm do indentador, sem alcançar o substrato e invalidar os resultados. Por ter havido uma oscilação nos valores de dureza das amostras, repetiu-se algumas medições. Essa técnica envolveu algumas incertezas no resultado, mas se apresenta em possível conformidade com resultados de outras técnicas do trabalho.

5.3 Caracterização Tribológica

5.3.1 Desgaste abrasivo

No ensaio de desgaste Microabrasivo (Caloteste) usou-se auxílio do MEV, uma vez que os outros dispositivos de visualização da imagem da calota formada para medição da sua circunferência, se mostraram imprecisos. Após obtidos os valores de todas as variáveis necessárias, seguiu-se com a disposição dos valores em uma tabela e com os cálculos. Na figura 24, mostra-se a calota gerada no Caloteste por micrografia MEV.

Figura 24 - Micrografia da gerada na amostra tratada CP1 no Caloteste.



Fonte: Elaboração própria.

Os resultados dos testes de Desgaste Microabrasivo (Caloteste) são mostrados a seguir, na tabela 9.

Tabela 8 – Variáveis e resultados obtidos no Caloteste.

Amostra	Nº de ciclos	Ø Calota (μm)	Força (N)	Distância (mm)	K (m^2/N)
CP1	1421	1080	0,23	89284	3,56E-13
CP2	1425	1230	0,22	89535	5,70E-13

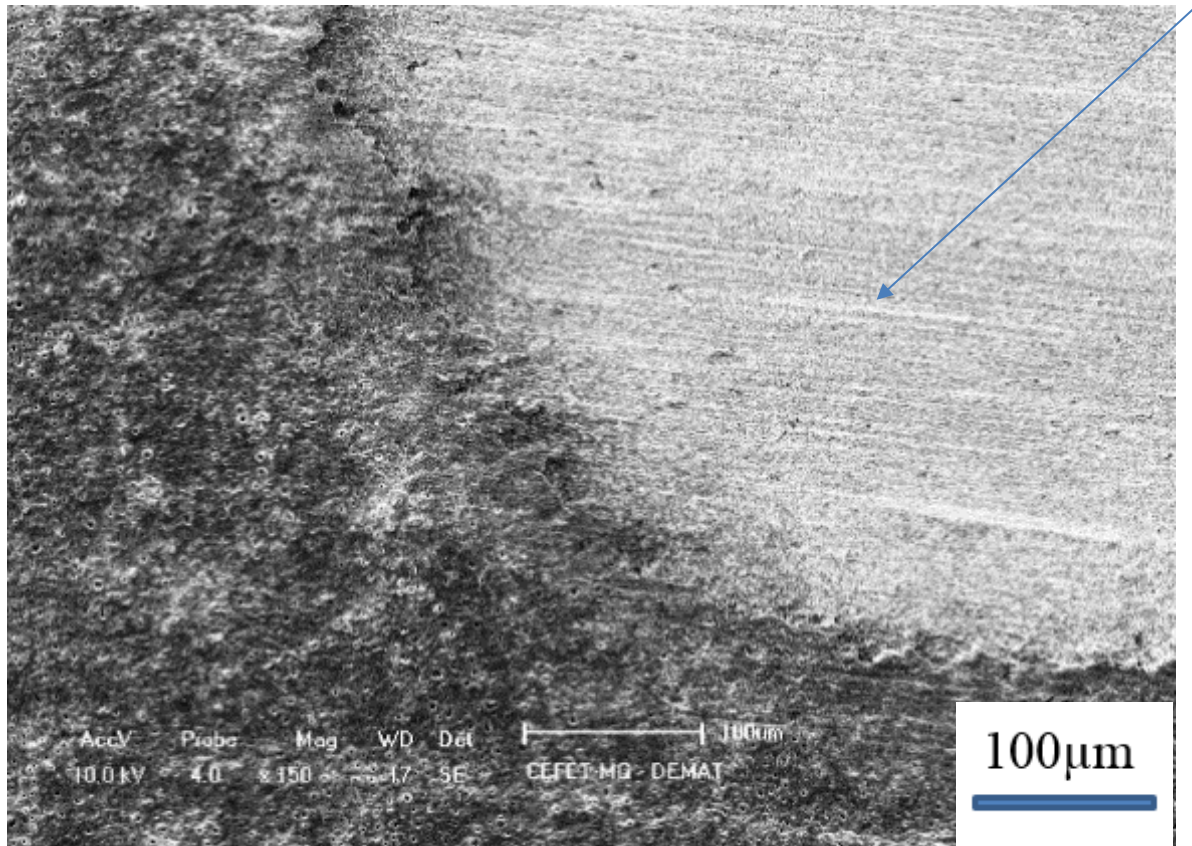
Fonte: Elaboração própria.

A amostra CP1, liga Ti6Al4V tratada, apresentou coeficiente de desgaste K igual a $3,56\text{E}-13$ m^2/N , sendo menor que o da CP2, liga não tratada, que obteve K igual a $5,70\text{E}-13$ m^2/N . O resultado correspondeu ao esperado, com significativa redução do coeficiente de desgaste K da liga tratada em relação a liga não tratada, conferindo melhor resistência ao desgaste, e logo, melhor desempenho para uso ortopédico.

Apesar de no ensaio Caloteste predominar o atrito por rolamento, na análise da micrografia com aumento de 150x, foi verificado poucos indícios do que pode ser um padrão de desgaste abrasivo, característico do deslizamento entre dois corpos que ocorre geralmente quando a esfera tem carga menor e a suspensão é mais abrasiva, confirma em seu trabalho (ANICÉZIO, 2015).

A figura 25 mostra, em detalhe, o desgaste por riscamento na mostra CP1, liga Ti6Al4V tratada.

Figura 25 - Mostra o desgaste por riscamento na mostra CP1, liga Ti6Al4V tratada.



Fonte: Elaboração própria.

5.3.2 Rugosidade

Na tabela 10 é apresentado o valor de rugosidade média e padrão encontrado.

Tabela 9 - Valores de dureza média obtido pelo ensaio de Rugosidade.

Amostra	Rugosidade Longitudinal (μm)	Rugosidade Transversal (μm)
CP 1	$0,311 \pm 0,037$	$0,700 \pm 0,149$
CP 2	$0,273 \pm 0,023$	$0,642 \pm 0,048$

Fonte: Elaboração própria.

No ensaio de rugosidade, conforme medido a média com desvio padrão, dos dois sentidos, longitudinal (comprimento da chapa) e transversal (largura), obteve-se muita diferença, sendo as medidas de rugosidades transversal das amostras maiores do que a longitudinal, o que pode ser consequência do processamento mecânico da chapa que é laminada.

6. CONCLUSÕES

A liga de Ti6Al4V foram tratadas com e sem eletrodeposição, sendo observado os seguintes pontos:

a) na análise por FRX foi possível observar uma variação na composição química de alguns elementos, que pode ter sido ocasionada por uma variação na deposição do óxido. Identificou-se também a partir dos resultados, uma inclusão de fósforo, que pode ser justificada pelo ácido fosfórico (1mol/L) utilizado no tratamento eletroquímico de obtenção do revestimento em questão. Essa inclusão de fósforo é um resultado positivo, uma vez que esse elemento tem papel ativo na formação de fosfato de cálcio, podendo conferir potencial de bioatividade e osseointegração;

b) na caracterização por DRX, verificou-se a formação do óxido de titânio na sua forma de anatásio, representando um uma fração amorfa, ou seja, o que pode contribuir para diminuição do valor de dureza do corpo de prova CP2;

c) na microscopia eletrônica de varredura, obteve-se, a partir de regiões aparentemente mais uniformes do filme, uma média de espessura uniforme de $4,5 \pm 0,8 \mu\text{m}$ com diferença pouco significativa das medidas. Verificou-se a topografia e porosidade da superfície do óxido que mostrou certa distribuição, o que pode contribuir para uma menor dureza, mas também pode ser satisfatório para uma liga com aplicações ortopédicas, pois uma topografia com poros pode promover um intertravamento mais eficaz, com melhor fixação do implante;

d) na análise de microdureza Vickers foram obtidos valores médios com desvio padrão. O CP1 da liga de Ti6Al4V tratada o filme de óxido TiO_2 , apresentou dureza de $285 \pm 8 \text{HV}$, o que pode ter sido devido a sua maior porosidade assim como pela presença da fase amorfa anatásio identificada na difração de raios-X no pico mais largo. Deve-se levar em conta também erros de medição, uma vez que o aparelho apresenta limitações de brilho e contraste, dificultando a visualização correta da impressão de indentação. Outra limitação, é o fato do filme ser muito fino, o que também contribuiu para dificultar a escolha da carga. Cálculos com a geometria do indentador limitaram o ensaio a apenas uma carga de 25gf em que a penetração foi na média de $2,1 \mu\text{m}$, onde somente a microdureza do filme foi medida. Por ter havido uma maior oscilação

nos valores das medidas de dureza do CP1, ainda tentou-se repetir algumas medições. Ainda assim o resultado se faz pertinente ao esperado para sua aplicação;

e) no ensaio de desgaste abrasivo a amostra CP1 (tratada), apresentou coeficiente de desgaste K igual a $3,56E-13$ m²/N, sendo menor que o da CP2, liga não tratada, que obteve K igual a $5,70E-13$ m²/N. O resultado foi satisfatório, com significativa redução do coeficiente de desgaste K da liga tratada em relação a liga não tratada, conferindo melhor resistência ao desgaste, e logo, melhor desempenho para uso ortopédico;

f) as amostra do corpo de prova CP1_{trans} com Ra de $0,700 \pm 0,149$ μm, e CP2_{trans} com Ra de $0,642 \pm 0,048$ μm sem tratamento, apresentaram maior rugosidade no sentido transversal (largura da chapa), do que no sentido longitudinal (comprimento original da chapa), isso pode ser possivelmente reflexo da direção de laminação. Embora não disponha de resultados precisos, a rugosidade em qualquer direção poderia, possivelmente, ser reflexo da concentração do ácido usado.

g) ao fim dos ensaios, foi visto que, ainda que satisfatório e compreensível com algumas inferências, faz-se necessário melhores análises com maior grau de confiabilidade. No caso da liga Ti6Al4V, analisada com e sem tratamento de deposição eletroquímica de TiO₂. Por se tratar de um óxido, ocorreram algumas limitações nas técnicas, nos equipamentos, e incertezas nas medições. Sendo necessário, estabelecer melhores parâmetros, e escolhera de melhores métodos mais apropriados, com maior confiabilidade.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTURO

Tratamento superficial das amostras antes do processamento eletroquímico com o intuito de obter filmes mais uniformes.

Medição da porosidade por softwares de tratamento de imagens das áreas dos poros.

Uso do ensaio de adesividade do filme no substrato.

Uso de técnicas eletroquímicas com o intuito de melhor entender a cinética do filme formado, pela caracterização dos filmes de óxido formados sobre a liga, relação com a técnica usada, qualidade, e resistência à corrosão por ele produzida.

REFERÊNCIAS

AGUIAR, T. J. M. **Estudo da formação e reversão de martensita induzida por deformação na austenita de dois aços inoxidáveis duplex**. Tese (Doutorado em Engenharia). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2012.

ANICÉZIO, T. M. **Avaliação da Resistência ao Desgaste Microabrasivo da Liga Ti-12Cr Revestida por Filmes Finos de TiN e CrN**. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia, Distrito Federal, 2015.

ANTONIASSI, J. L. **Difração de Raios X com método de Rietveld aplicada a bauxitas de Porto Trombetas, PA**. Dissertação (Mestre em Ciências). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2010.

ASTM FUTUROG77-05, 2010.

BARSHILIA, H. C.; JAIN, A.; RAJAM, K. S. Structure, hardness and thermal stability of nanolayered TiN/CrN multilayer coatings. **Vacuum**, v. 72, n. 3, p. 241–248, nov. 2003.

BLACKWOOD, D.J et al. Influence of anodization on the adhesion of calcium phosphate coatings on titanium substrates. **Journal of Biomedical Materials Research**, Singapore, v.93, n.1, p.1551, dec.2009.

BUNSHAH, R. F. **Handbook of Hard Coatings Deposition Technologies, Properties and Applications**. New Jersey: Noyes Publications, 2001.

COZZA, R. C.; TANAKA, D. K.; SOUZA, R. M. Micro-abrasive wear of DC and pulsed DC titanium nitride thin films with different levels of film residual stresses. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 7, p. 4242–4246, dez. 2006.

HOSSEINI, S., Chapter 3, Fatigue of Ti6Al4V, **Engineering, Biomedical Engineering - Technical Applications in Medicine**, book edited by Radovan Hudak, Marek Penhaker and Jaroslav Majernik, ISBN 978-953-51, Published: September 6, 2012. Disponível em: <

<https://www.intechopen.com/books/biomedical-engineering-technical-applications-in-medicine/fatigue-of-ti-6al-4v>>. Acesso em: 10 June, 2017.

IVAN,R.; GUASTALDI, A. C. Estudo do Biomaterial Ti6Al4V Empregando-se Técnicas Eletroquímicas e XPS. **Quim. Nova**, Vol.25, No. 1, p.10-14, 2002.

JESUÍNO, G.A. RIBEIRO, L.M.F., NAKAZATO, R. Z., CODARO, E.N., DE HEIN, L.R. Propriedades Mecânicas e Resistência à Corrosão da Liga Ti-4Al-4V Obtida da Reciclagem da Liga Ti-6Al-4V. **Materials Research**, Vol. 4, No. 2, p..63-69, 2001.

KOKUBO, T., KAWASHITA, M. Novel bioactive materials with different mechanical properties. **Journal of Materials Science: Materials in medicine**, Kyoto, v.24, p. 2161-2175, june, 2003.

LIU, X. et al, C. Surface modification of titanium alloys, and related materials for biomedical applications. **Materials Science and Engineering**, Shanghai, v.47, p. 49-121, nov. 2004.

MANGABOSCO, T. M.; MULLER, I. L.; SANTOS, C. B. DOS. Tribocorrosão da liga Ti6Al4V em solução salina tamponada com fosfato. **Química Nova**, v. 32, n. 9, p. 2263–2267, 2009.

MELLO, G. M. R. **Efeito de Elementos Betagênicos na Estabilidade de Fases e Propriedades de Ligas de Titânio para Implantes Ortopédicos**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), (Materiais e Processos de Fabricação). Departamento de Engenharia dos Materiais, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

MELO, A. L. V. **Análise das Propriedades de Chapas de Titânio ASTM Grau 5 (Ti6Al4V) Soldadas a Laser Nd: YAG**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia Faculdade de Tecnologia, Rio de Janeiro, 2007.

MELO, P.J. **Formação e Caracterização de Óxidos Crescidos Anodicamente Sobre Ti e Ti6Al4V**. Tese (Doutorado em Engenharia), (Ciência dos materiais). Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, Porto Alegre, 2003.

MORRA, M., CASSINELLI, C., CARCARDO, G., BOLLATI, D. Collagen I-Coated Titanium Surfaces for Bone Implantation, **Nobil Bio Ricerche s.r.l**, V. Valcastellana 26,14037, Potacomaro (AT), Italy,2009.

PARK,T., CHOE,H., BRANTLEY,W. A. Bioactivity evaluation of porous TiO₂ surface formed on titanium in mixed electrolyte by **Epark anodization Surface & Coatings Technology**, v.235,p.706–713. Aug.2013.

ROGERO, S. O. et al, Teste *in vitro* de citotoxicidade: estudo comparativo entre duas metodologias, **Mat. Res.** vol.6 no.3 São Carlos Apr./June 2003.

RUTHERFORD, K.; HUTCHINGS, I. A micro-abrasive wear test, with particular application to coated systems. **Surface and Coatings Technology**, v. 79, n. 1-3, p. 231–239, fev. 1996.

SANTOS, W,C. et al. Desenvolvimento de dispositivo e estudo do comportamento ao microdesgaste abrasivo do aço AISI 420 temperado e revenido. **Revista Matéria**, Sorocaba, v.20, p. 304-315, mar. 2015

SOUZA, G.B. **Caracterizações Físicas, Químicas e de bioatividade de superfícies de titânio modificadas para aplicação biomédica**. 2010. 242 f. Tese (Doutorado) – Engenharia e Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, A. W. Abrasive, Erosive and Cavitation Wear. In: **Engineering Tribology**. Third Edit ed.[s.l.] Elsevier, 2006. p. 501–551.

TREZONA, R. I.; ALLSOPP, D. N.; HUTCHINGS, I. M. Transitions between two-body and three-body abrasive wear: influence of test conditions in the microscale abrasive wear test. **Wear**, v. 225-229, p. 205–214, abr. 19.

ZAREIDOOST, A.; YOUSEFPOUR, M.; GHASEME, B.; AANZADETH, A. The relationship of surface roughness and cell response of chemical surface modification of titanium. **Spring Science+Business Media**, v. 23, n.9, 1479-1488 Mar 2012.

YAVARI, S. A., STOK, J. V. D., CHAI, Y. C., WAUTHLE, R., BIRGANI, Z. T., HABIBOVIC, P., MULIER, M., WEINANS, J. S. H., ZADPOOR, A. A. Bone regeneration performance of surface treated porous titanium. **Research Gate**, 1, 12 de abril de 2014. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/262069350>