

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
PÓLO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À
CORROSÃO DE LIGA BIOCAMPATÍVEL Ti – 6Al - 7Nb
ANODIZADA POR MICROARCO A -27°C E + 25°C.

ELAINE CRISTINA BATISTA ALOISIO LARCHER



ORIENTADOR: Prof. Dr. ELIVELTON ALVES
FERREIRA

Volta Redonda
2020

ELAINE CRISTINA BATISTA ALOISIO LARCHER

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGA BIOCOMPATIVEL
Ti -6Al-7Nb ANODIZADA POR MICROARCO A -27°C E +25°C.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica.

Área de concentração: Processamento e Caracterização de materiais.

Orientador: ELIVELTON ALVES FERREIRA, D. Sc.

Volta Redonda

2020

ELAINE CRISTINA BATISTA ALOISIO LARCHER

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGA BIOCOMPATÍVEL

Ti – 6Al – 7Nb ANODIZADA POR MICROARCO A -27°C E + 25°C.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica.

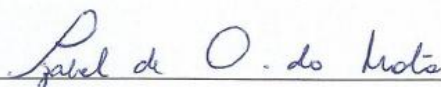
Área de concentração: Processamento e Caracterização de materiais.

Aprovada em 21 de fevereiro de 2020.



Prof. Elivelton Alves Ferreira, D.Sc. (Orientador)

Universidade Federal Fluminense (UFF)



Prof^a Izabel de Oliveira da Mota, D.Sc.

Centro Universitário de Volta Redonda (UniFOA)



Prof. Ladário da Silva, D.Sc.

Universidade Federal Fluminense (UFF)

Volta Redonda

2020

DEDICATÓRIA

Ao meu amor, e melhor amigo Rômulo Larcher, e principalmente a Deus.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida.

Agradeço ao meu amor, e melhor amigo, Rômulo Larcher, pela paciência, cuidado e carinho comigo durante esses anos difíceis de estudo e trabalho. Amo você.

Agradeço a minha mãe, Maria Aparecida, a minha tia, Maria de Lourdes, ao meu irmão, Frederico Augusto pelo apoio incondicional. Amo vocês.

Agradeço a todos os meus familiares e amigos, que de certa forma puderam me acompanhar e me ajudar sempre com palavras de incentivo e gestos de amizade.

Agradeço a minha grande amiga e parceira de mestrado Isadora Rapoza Zenóbio, que durante o ano de 2019 esteve sempre ao meu lado, dividindo momentos de conquistas e dificuldades. Obrigada por me ajudar sempre e dividir esse momento comigo.

Agradeço a Semcon e, principalmente a Sabine Poertas pela sua generosidade e compreensão, me ajudando a conciliar a minha vida acadêmica com a profissional. Fica aqui os meus sinceros agradecimentos.

Agradeço aos profissionais Thalita Gama, Andersan dos Santos Paula do Instituto Militar de Engenharia (IME), aos professores Michele Lemos de Souza e Ladário da Silva do Instituto de Ciências Exatas (ICEX), por todas as análises de caracterização e microscopia realizadas e pelos ensinamentos que fundamentam este trabalho.

Agradeço a todos os professores, amigos de sala de aula e funcionários da EEIMVR que contribuíram de alguma forma para a minha formação.

Agradeço em especial ao professor Elivelton Alves Ferreira, pela orientação, paciência, pelos conhecimentos e aprendizados durante esses anos no mestrado. Muito obrigada.

EPIGRAFE

“Determinação, coragem e autoconfiança são fatores decisivos para o sucesso. Se estamos possuídos por uma inabalável determinação conseguiremos superá-los. Independentemente das circunstâncias, devemos ser sempre humildes, recatados e despidos de orgulho. ”

Dalai Lama

RESUMO

O presente trabalho relata o comportamento de proteção dos revestimentos obtidos pela Oxidação Anódica a Microarco (MAO) sobre a liga Ti-6Al-7Nb na solução 3mol/L KOH e 1,1 mol/L Na₂SiO₃ anodizada em diferentes temperaturas: a -27°C e a + 25°C. O titânio e suas ligas são utilizados nas mais diversas áreas e aplicações industriais e biomédicas. Possuem uma camada natural, fina e aderente de óxido na sua superfície que funciona como uma barreira contra corrosão. Esta resistência à corrosão e a biocompatibilidade podem ser melhorados através de técnicas de anodização. Neste trabalho foram realizadas anodizações pelo método MAO e os óxidos formados foram caracterizados por Difração de Raios-X e analisados pelo Microscópio Eletrônico de Varredura. Além disso, a técnica de Microscopia Confocal verificou a rugosidade do filme protetivo formado. Estas análises permitiram inferir que o óxido predominante é o TiO₂, sendo parcialmente cristalino, com a presença da fase anatase. A resistência à corrosão foi avaliada por meio de medidas do potencial a circuito aberto (OCP) em função do tempo, ensaios eletroquímicos de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (SEM) e curvas de polarização potenciodinâmica (CP). Os ensaios eletroquímicos foram realizados em solução de Hank, mostrando que o processo de anodização, assim como a modificação da composição das amostras anodizadas em temperaturas negativas melhoraram significativamente a resistência à corrosão da liga.

Palavras-chave: Liga Ti-6Al-7Nb, Oxidação Anódica, Revestimento MAO, Potencial em Circuito Aberto, Curva de Polarização.

ABSTRACT

The present work reports the protective behavior of coatings obtained by Oxidation Microarco Anodic (MAO) over Ti-6Al-7Nb alloy in 3mol / L KOH and 1.1 mol / L Na₂SiO₃ solution anodized at different temperatures: -27 ° C and + 25 ° C. Titanium and its alloys are used in more diverse areas and industrial and biomedical applications. They have a natural, thin and adherent layer of oxide on its surface that acts as a barrier against corrosion. This corrosion resistance and biocompatibility can be improved through anodizing techniques. In this work, anodisations performed by the MAO method and the oxides formed were characterized by Diffraction of X-rays and analyzed by the Scanning Electron Microscope. In addition, the Microscopy technique Confocal verified the roughness of the formed protective film. These analyzes allowed infer that the predominant oxide is TiO₂, being partially crystalline, with the presence of the anatase. Corrosion resistance was assessed using open circuit potential (OCP) measurements as a function of time, electrochemical tests of Electrochemical Impedance Spectroscopy (SEM) and potentiodynamic polarization (CP) curves. Electrochemical tests were performed in solution Hank, showing that the anodizing process, as well as the modification of the composition of the anodized samples at negative temperatures significantly improved corrosion resistance of the alloy.

Key words: *Ti-6Al-7Nb alloy, Anodic Oxidation, MAO Coating, Open Circuit Potential, Polarization Curve, Electrochemical Impedance Spectroscopy.*

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2 JUSTIFICATIVA	21
3 OBJETIVOS	22
3.1 OBJETIVO GERAL.....	22
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	22
4 REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO	23
4.1 BIOMATERIAIS	23
4.2 TITÂNIO E LIGAS DE TITÂNIO	27
4.2.1. OS ELEMENTOS DE LIGA DE TITÂNIO	32
4.3 CORROSÃO	38
4.4 ANODIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	42
4.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO E ELETROQUÍMICAS	47
4.5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	47
4.5.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN	49
4.5.3 MICROSCOPIA CONFOCAL.....	51
4.5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	52
4.5.5 POTENCIAL EM CIRCUITO ABERTO (E_{ocp})	54
4.5.6 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)	56
4.5.7 CURVAS DE POLARIZAÇÃO (CP).....	57
5 MATERIAL E MÉTODOS.....	59
5.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	59
5.2 OXIDAÇÃO ANÓDICA.....	59
5.3. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MICRO ESTRUTURAL DAS AMOSTRAS ...	62
5.3.1 DIFRAÇÃO POR RAIOS X (DRX).....	62
5.3.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN	63
5.3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	64
5.3.4 MICROSCOPIA CONFOCAL.....	65
5.4 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS	66
5.4.1 MEDIDAS DE POTENCIAL A CIRCUITO ABERTO (OCP)	67
5.4.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS).....	69
5.4.3 CURVA DE POLARIZAÇÃO CÍCLICA (CP)	70
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
6.1 FASES DOS ÓXIDOS DE TITÂNIO.....	71
6.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN	72
6.4 MICROSCOPIA CONFOCAL	75

6.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM)	80
6.3 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS	97
6.3.1. MEDIDAS DE POTENCIAL A CIRCUITO ABERTO (E_{ocp})	97
6.3.2. CURVAS DE POLARIZAÇÃO (CP).....	99
6.3.3. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS).....	100
7 CONCLUSÕES	103
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	106

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Alguns exemplos de dispositivos metálicos de fixação para implantes ortopédicos.	25
Figura 2: Comparativo dos metais em relação à densidade.	28
Figura 3: Estrutura Cristalina do Titânio nas fases alfa e Beta.	30
Figura 4: Fase do Titânio: rutilo (a) e anatase (b).	31
Figura 5: Influencia dos elementos de liga nos diagramas de fase das ligas de Titânio.	33
Figura 6: Processo de eletrólise em uma solução eletrolítica aquosa.	44
Figura 7: Diagramas de processo de oxidação por micro-arco.	45
Figura 8: Difração de raios X por planos de átomos (A-A' e B-B').....	48
Figura 9: Esquema básico do funcionamento de um equipamento de espectroscopia de Raman.	49
Figura 10: Tipos de Dispersões: Stokes, Anti-Stokes e Rayleigh.	50
Figura 11: Comprimentos para avaliação de rugosidade.	52
Figura 12: Princípio de funcionamento do MEV.	53
Figura 13: Exemplos de Curvas de Potencial de Circuito Aberto.....	55
Figura 14: Arranjo experimental típico para se obter medidas de impedância em sistemas eletroquímicos.	56
Figura 15: Exemplo de uma Curva de Polarização de um Material Passível.....	57
Figura 16: Oxidação anódica. a) Configuração final do aparato. b) Detalhe da célula eletroquímica.	60
Figura 17: Aparato eletroquímico realizado a -27°C	61
Figura 18: Amostras antes e depois do processo de oxidação anódica.....	62
Figura 19: Equipamento Utilizado para Difração de Raios - X.	63
Figura 20: Equipamento utilizado para espectroscopia Raman do LEM IQUSP.....	64

Figura 21: Equipamento de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizado no laboratório do IME.....	65
Figura 22: Equipamento de Microscopia Confocal do Laboratório LMCM.....	66
Figura 23: Detalhe da célula eletroquímica para as medidas eletroquímicas.....	68
Figura 24: Difratoograma obtido da liga Ti-6Al-7Nb após processo de oxidação anódica a temperatura ambiente (25°C).	71
Figura 25: Difratoograma obtido da liga Ti-6Al-7Nb após processo de oxidação anódica a	72
Figura 26: Espectro de Raman da amostra anodizada a 25°C.	73
Figura 27: Espectro de Raman da amostra anodizada a - 27°C.	73
Figura 28: Análise utilizando aumento de 10X da superfície da amostra a 25°C. Em (a) Imagem da superfície da amostra; (b) Topografia; e (c) Perfil da superfície ao longo da região central da amostra.	76
Figura 29: Análise utilizando aumento de 10X da superfície da amostra a -27°C. Em (a) Imagem da superfície da amostra; (b) Topografia; e (c) Perfil da superfície ao longo da região central da amostra.	77
Figura 30: Micrografia do titânio antes do processo de anodização por MAO.....	80
Figura 31: Espectro EDS da amostra branco da liga de Titânio - Ti-6Al-7Nb.	81
Figura 32: Imagem do MEV da superfície da liga Ti-6Al-7Nb após o processo de anodização.	82
Figura 33: Imagens do MEV da liga Ti-6Al-7Nb depois do processo de anodização a 25°C.	83
Figura 34: Imagens do MEV da liga Ti-6Al-7Nb depois do processo de anodização a -27°C.	85
Figura 35: Espectro EDS das amostras anodizadas a temperatura ambiente (a, c, e, g, i) e a temperatura negativa (b, d, f, h, j). As imagens de SEM obtidas numa ampliação de 500 vezes.	87

Figura 36: Pontos escolhidos para análise dos espectros EDS na amostra anodizada a 25°C.	89
Figura 37: Espectro EDS da amostra anodizada a 25°C referente ao ponto P1 (a), P2 (b) e P3 (c).	90
Figura 38: Pontos escolhidos para análise dos espectros EDS na amostra anodizada a -27°C.	92
Figura 39: Espectro EDS da amostra anodizada a -27°C referente ao ponto P1(a), P2(b) e P3(c).	93
Figura 40: Gráfico comparativo de EDS das amostras anodizadas a 25°C e a -27°C.	96
Figura 41: Variação do potencial a circuito aberto (OCP) em função do tempo para as amostras anodizadas e sem revestimentos Ti-6Al-7Nb em solução de <i>Hank</i> .	98
Figura 42: Curvas de polarização (CP) das amostras com e sem anodização prévia em solução de <i>Hank</i> .	99
Figura 43: Diagramas de Bode $-\theta$ versus $\log f$ (A) das amostras anodizadas em diferentes temperaturas.	100
Figura 44: Diagramas de Bode $\log Z $ versus $\log f$ (B) das amostras anodizadas em diferentes temperaturas. Inserção: destaque no quadro inserido para região de baixas de frequências no diagrama.	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Teor dos elementos químicos dos aços inoxidáveis (ASTM F138 (316 L)).	26
Tabela 2: Propriedades físicas e mecânicas do Titânio de alta pureza.	32
Tabela 3: Propriedades das ligas de Ti nos três tipos de estruturas: α , $\alpha+\beta$, β	35
Tabela 4: Composição nominal da liga Ti-6Al-7Nb.....	37
Tabela 5: Composições e propriedades mecânicas em variações de graus os TiCp.....	38
Tabela 6: Solução de <i>Hank</i> utilizada neste estudo.....	69
Tabela 7: Frequências e espécies de simetria dos modos vibracionais característicos das duas principais formas cristalinas do TiO ₂	74
Tabela 8: Medidas de Rugosidade das amostras de Ti-6Al-7Nb anodizadas a 25°C e a -27°C.	79
Tabela 9: Percentual em massa dos elementos químicos encontrados na amostra branco.	81
Tabela 10: Percentual em massa dos elementos químicos encontrados no espectro EDS da amostra anodizada a 25°C referente aos pontos P1, P2 e P3.....	92
Tabela 11: Percentual em massa dos elementos químicos encontrados no espectro EDS da amostra anodizada a -27°C referente aos pontos P1, P2 e P3.....	95

LISTA DE ABREVIATURA, SÍMBOLOS E SIGLAS

Al	Alumínio
ASO	Anodic Sparking Oxidation
BSED	Backscattered Electrons Detector
C	Carbono
CCC	Cúbica de Corpo Centrado
CP	Curvas de polarização
CSN	Companhia Siderúrgica Nacional
DRX	Difração de Raios-X
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica
E_{corr}	Potencial de corrosão
E_{ocp}	Potencial a circuito aberto
E_{pp}	Potencial de passivação
E_{r}	Potencial crítico
ER	Eletrodo de Referência
ET	Eletrodo de Trabalho
Fe	Ferro
H	Hidrogênio
HCP	Hexagonal Compacta
i_{pp}	Corrente de crítica passivação
i_{rp}	Corrente residual de passivação
ICEX	Laboratório do Instituto de Ciências Exatas
IME	Instituto Militar de Engenharia

IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KOH	Hidróxido de potássio
Na ₂ SiO ₃	Silicato de sódio
MAO	Oxidação Anódica a Micro arco
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
N	Nitrogênio
Nb	Nióbio
O	Oxigênio
P	Fósforo
SEM	Scanning electron microscope
Si	Silício
Ta	Tântalo
Ti	Titânio
TiCp	Titânio Puro
TiO ₂	Óxido de Titânio
V	Vanádio
XRD	X-ray diffraction
α	Fase alfa
β	Fase beta
η	Polarização
η_a	Polarização anódica
η_c	Polarização catódica

1. INTRODUÇÃO

Nos dias atuais é cada vez mais notória a exigência de materiais mais resistentes, fáceis de se manipular com um baixo custo de desenvolvimento. Nas indústrias automotivas, aeroespaciais e petrolíferas, o interesse por materiais que suportem ambientes extremamente corrosivos e agressivos é alvo de inúmeros estudos e esforços nas últimas décadas. Dito isto, o Titânio é um material que possui características excelentes para este tipo de aplicação. Com uma densidade relativamente baixa, cerca de $4,5 \text{ g/cm}^3$, um alto ponto de fusão (1668°C) e 107GPa de módulo de elasticidade, o Titânio e suas ligas são extremamente resistentes em comparação com o aço. Além disso, são altamente dúcteis e facilmente usinadas e forjadas (CALLISTER, 2001). Estes possuem uma camada natural, fina e aderente de óxido de Titânio na sua superfície. A camada de óxidos funciona como uma barreira, impedindo que os íons do interior do material sejam liberados para o meio, prevenindo assim a corrosão do metal (LUZ, 2013).

Esta camada é contínua, pois se a mesma se danificar em um meio oxidante, em milissegundos a camada é reconstruída (VELTEN, *et al.*, 2002). Porém, existem vários pontos fracos que não garantem que essa camada de óxido natural de proteção seja suficientemente boa para a proteção do metal em um ambiente agressivo, permitindo que íons corrosivos penetrem na camada, gerando a sua degradação (LUZ, 2013; LIU, *et al.*, 2012).

A oxidação anódica pode ser usada para propiciar à superfície uma aparência colorida devido à formação de uma camada nanométrica de óxido sobre o metal. O fenômeno é atribuído a interferências construtivas e destrutivas da radiação. As cores são geradas pela interferência de feixes múltiplos de luz nos filmes de óxidos anódicos transparentes sobre metais (DIAMANTI, *et al.*, 2011).

A codificação por cores pode ser usada para facilitar a identificação de placas de osteossíntese, parafusos e instrumentação nas salas de cirurgia permitindo à equipe médica escolher rapidamente as peças e verificar sua compatibilidade (PEDEFERRI, 2015).

Durante o espessamento do filme de óxido por anodização, pode ocorrer a incorporação do eletrólito no filme. A anodização de próteses de titânio em eletrólitos contendo fosfato, silicato e cálcio formam óxidos cristalinos dopados com P, Si ou Ca, proporcionando uma forte passivação do óxido na superfície do metal com melhorias na resistência à corrosão e modificação das propriedades da superfície a fim de melhorar ainda mais a biocompatibilidade, podendo eventualmente, atingir uma superfície bioativa. Em geral, os eletrólitos fosfatos são os mais estudados, devido ao maior efeito na resistência à corrosão combinada com o efeito bioativa induzido por polifosfatos, fósforo elementar ou fosfetos no revestimento (CLYNE, *et al.*, 2019; ENGLKAMP, 2020, WU, *et al.*, 2019).

Sendo assim, é notória a necessidade de se modificar a superfície desse óxido afim de obter uma melhora na resistência ao desgaste. Na literatura é possível observar, várias técnicas e tratamentos, tanto físicos como químicos, para o Titânio, porém a técnica de oxidação por micro-arco ou oxidação anódica por faísca, também conhecida em inglês como *Micro- arc oxidation (MAO)* e *Anodic Spark Oxidation (ASO)*, respectivamente, é a mais promissora e um atrativo método de se produzir filmes cristalinos com alta resistência à corrosão (FAZEL, *et al.*, 2018). A oxidação anódica é capaz também de aumentar a rugosidade e o grau de porosidade da camada superficial do óxido de Titânio, com espessura variada (LUZ, 2013; LIU, *et al.*, 2004; LIU, *et al.*, 2012). O processo envolve uma ruptura dielétrica, acompanhado pelo aparecimento de micro descargas na superfície da camada de óxido do material. O centelhamento contribui para a formação de um filme de morfologia porosa externa e uma barreira interna na superfície do metal, podendo melhorar as características de corrosão (LUZ, 2013; SUL, *et al.*, 2001). Vale a pena destacar que a

resistência à corrosão deste revestimento é afetada pelos parâmetros eletroquímicos estabelecidos, como por exemplo: a solução utilizada como eletrólito, concentração dos reagentes, temperatura, os parâmetros elétricos, tempo de anodização, etc. (LIU, *et al.*, 2004; LIU, *et al.*, 2012; CUI, *et al.*, 2009). Assim como os parâmetros eletroquímicos, as próprias propriedades do filme afetam significativamente o comportamento do crescimento do mesmo, como: tamanho dos poros, espessura e morfologia da superfície (LUZ, 2013).

Desta forma, faz-se necessário este tipo de estudo, uma vez que quando um metal é submetido a ambientes corrosivos, poucos são os materiais que resistem a essas condições severas, sendo um dos problemas mais críticos para as aplicações práticas de engenharia. Levando-se estes fatores em conta, este estudo é dedicado à investigação das mudanças nas características superficiais e o comportamento frente à corrosão de uma liga de Titânio (Ti-6Al-7Nb) submetido a técnica de oxidação por micro-arco (MAO) a partir da comparação dos resultados obtidos das anodizações em temperaturas diferentes: 25°C e a -27°C. Este estudo está dividido em seis capítulos, sendo:

- Primeiro, segundo e terceiro capítulos: introdução do tema, bem como sua justificativa e objetivos geral e específicos.
- Quarto capítulo: referencial teórico referente ao titânio e suas ligas, corrosão, oxidação anódica, técnicas de caracterização e eletroquímicas.
- Quinto capítulo: materiais e métodos empregados no desenvolvimento deste estudo. São mostrados aqui todos os procedimentos realizados para a modificação da camada superficial da liga de titânio e os parâmetros considerados para o emprego das técnicas utilizadas.
- Sexto capítulo: apresentação dos resultados.
- Sétimo capítulo: as conclusões obtidas.

- Oitavo capítulo: todas as referências bibliográficas que embasaram este trabalho.

2 JUSTIFICATIVA

Existe uma grande expectativa nos setores industriais e biomédicos de se produzir materiais cada vez melhores, com alta qualificação e com preços compatíveis com a realidade atual. O comportamento do titânio e suas ligas tem sido amplamente estudado, o que pode ser comprovado na literatura atual, que contempla diversos estudos. Nesse aspecto, o presente estudo visa o melhoramento da liga Ti-6Al-7Nb em meios corrosivos.

Assim sendo, este trabalho se justifica por suas contribuições referentes à caracterização do filme de óxido formado na superfície da liga Ti-6Al-7Nb submetida à técnica de anodização (MAO) em solução eletrolítica específica, realizada em diferentes temperaturas.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desse trabalho foi avaliar o efeito da temperatura a 25°C e a -27°C nos filmes de óxidos formados por oxidação anódica por faísca sobre a liga Ti-6Al-7Nb.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos são:

1. Caracterizar a camada de óxidos produzida através da técnica de anodização na liga Ti-6Al-7Nb, no que diz respeito à estrutura e morfologia, e correlacionar esses resultados com as medidas eletroquímicas e, conseqüentemente, à resistência à corrosão.
2. Avaliar o efeito da técnica de anodização sobre as propriedades dos filmes anódicos crescidos sobre as ligas de Titânio e a resistência à corrosão das mesmas em solução que simula o ambiente fisiológico.

4 REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

4.1 BIOMATERIAIS

Com o passar dos anos, o envelhecimento causa aos seres vivos danos nos ossos, dentes, órgãos e tecidos. Estes se desgastam com o tempo, fragilizando-se. Além disso, práticas esportivas, acidentes de trânsito, ou com armas e ferramentas podem ocasionar mutilações, esmagamento, quebra, desfigurando o corpo humano. Sabendo disso, a procura de materiais que possam substituir essas perdas por consequência de causas naturais ou não, com uma resposta tóxica mínima ao hospedeiro é cada vez mais crescente nos dias atuais. O grande desafio é encontrar um material que possa ser implantado no organismo de um ser vivo, que tenha as mesmas propriedades físicas dos órgãos, tecidos ou ossos originais. A interação entre o material de reparo ou regeneração com o tecido vivo pode ser benéfica ou limitante em algumas condições específicas e, portanto, deve-se levar em conta alguns dos seguintes fatores para a escolha conveniente do material a ser empregado, tais como: físicos, biológicos, clínicos e tecnológicos (ORÉFICE, *et al*, 2006).

O campo de estudos dos biomateriais se desenvolveu enormemente e, existe uma grande variedade de materiais, tais como: metais e suas ligas, cerâmicos, polímeros e compósitos, que são utilizados na fabricação de dispositivos implantáveis (ASSIS, 2006). São encontrados nas mais diversas aplicações biomédicas, como: na cardiologia, odontologia, ortopedia e entre outros. Podem ser definidos como qualquer substância de origem sintética ou não, que possa substituir, aumentar ou tratar de forma provisória ou definitiva quaisquer funções do corpo. A classificação dos biomateriais pode ser feita em quatro tipos de atividades biodinâmicas principais (SYKARAS *et al*, 2000; BHAT, 2002). São eles:

- Biotolerante: são materiais que não são necessariamente rejeitados pelo organismo quando em contato com o tecido vivo, mas é cercado por uma camada fibrosa na forma de uma cápsula através da liberação de compostos químicos, íons, entre outros.
- Bioinerte: Diferente dos materiais biotoleráveis, estes possuem contato direto com o tecido ósseo sem que haja a formação da camada envoltória fibrosa, sendo assim mais tolerado pelo organismo. Permitem uma aplicação mais próxima de osso em sua superfície, levando ao contato osteogênese.
- Bioativo: Permitem a ligação de natureza química entre a matéria e o tecido ósseo, chamada osseointegração. Há uma troca de íons com o tecido hospedeiro levando à formação de uma ligação química ao longo da interface (ligação osteogênica).
- Absorvíveis: Também conhecido como biodegradável, são materiais que acabam sendo degradados pelo próprio organismo após um período de tempo, tendo exercido sua função específica.

Os biomateriais bioativos, como já mencionado anteriormente, propiciam o fenômeno da osseointegração, que é associada ao processo de cicatrização óssea, e funciona como uma conexão direta entre o osso e o implante (BRANEMARK, 1985). Fatores relacionados ao próprio paciente, ao material do implante e as condições cirúrgicas podem influenciar no processo de osseointegração e a avaliação das características que melhoram este processo, tais como: composição, energia de superfície e topografia, devem ser levadas em consideração, pois regulam a adsorção de proteínas na superfície (RAMAZANOGLU, *et al.*, 2011; LUCAS, *et al.*, 2013.). Os implantes metálicos são comumente utilizados em aplicações ortopédicas como as próteses, que tem como objetivo substituir ossos quebrados e outros tecidos, estabilizando-os. Abaixo são mostrados alguns exemplos de dispositivos de fixação encontrados hoje em dia, tais como: placas ósseas, hastes intramedulares, parafusos, pinos, entre outros (BHAT, 2002).

Figura 1: Alguns exemplos de dispositivos metálicos de fixação para implantes ortopédicos.



Fonte: ORÉFICE, *et al.* (2006).

A aplicação dos metais como implantes ocorreu inicialmente com a utilização do aço inoxidável, principalmente os austeníticos do tipo 316 L (ASTM F138) que caracterizam-se por uma elevada resistência à corrosão na maioria dos meios em comparação dos demais aços, devido a adição de cromo na sua composição química (acima de 12%). O cromo em contato com o oxigênio forma uma fina película de óxido de cromo aderente e impermeável, responsável pela alta resistência aos ataques da maioria dos agentes químicos. Utilizados principalmente nas aplicações ortopédicas, o aço inoxidável austenítico possui 8% do elemento de liga níquel, que é responsável por garantir a sua estabilidade em temperatura ambiente. Além desses elementos é comum adicionar outros elementos para aumentar a resistência à corrosão, como por exemplo o molibdênio. Conforme a Tabela 1, é possível verificar as composições específicas para os aços austeníticos AISI 316 e AISI F318 graus 1 e 2 para fins de implantes ortopédicos (ORÉFICE, *et al.*, 2006).

Tabela 1: Teor dos elementos químicos dos aços inoxidáveis (ASTM F138 (316 L)).

Elemento	Composição (%) –ASTM F138	
	Grau 1	Grau 2
Carbono	0,08 máx.	0,03 máx.
Manganês	2,00 máx.	2,00 máx.
Fósforo	0,025 máx.	0,025 máx.
Enxofre	0,010 máx.	0,010 máx.
Silício	1,00 máx.	1,00 máx.
Cromo	17,00 – 19,00	17,00 – 19,00
Níquel	13,00 – 15,50	13,00 – 15,50
Molibdênio	2,00 – 3,00	2,00 – 3,00
Nitrogênio	0,10 máx.	0,10 máx.
Cobre	0,50 máx.	0,50 máx.

Fonte: ORÉFICE, *et al* (2006).

O referencial teórico afirma que a presença do elemento níquel ocasiona uma resposta alérgica em muitos pacientes. Em substituição, a combinação de nitrogênio e manganês garante a estrutura austenítica e promove o aumento da resistência à corrosão e a resistência mecânica.

Posteriormente, as ligas cobalto-cromo vieram em substituição ao aço inoxidável, mesmo sendo mais acessíveis economicamente, em virtude da superior resistência à corrosão devido à formação de um filme passivo, Cr_2O_3 (ASSIS, 2006). Usadas tanto em aplicações ortopédicas quanto na área odontológica, se destacam também em implante de juntas artificiais, pois apresentam um desgaste muito baixo se sujeitas a milhões de ciclos.

Em razão das superiores propriedades mecânicas, eletroquímicas e de biocompatibilidade, as ligas de titânio tornaram-se ainda mais atrativas. Na década de 50, as primeiras ligas de titânio foram desenvolvidas com o intuito na área militar, nas indústrias aeroespaciais e aeronáutica, porém devido a suas propriedades mecânicas privilegiadas, as mesmas começaram a ser desenvolvidas e empregadas na área biomédica.

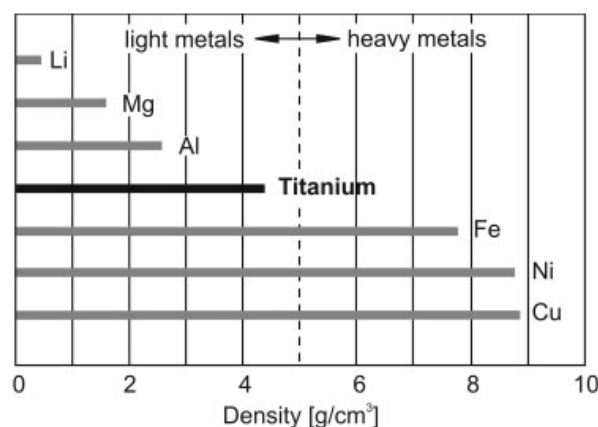
4.2 TITÂNIO E LIGAS DE TITÂNIO

O Titânio (Ti) é um metal de transição, descoberto em 1791 pelo mineralogista e químico britânico William Gregor, a partir da areia de praia quem continha o minério ilmenita (FeTiO_3) e o mineral rutilo (TiO_2). A primeira forma de titânio praticamente puro foi produzida, resultante da redução do tetracloreto de titânio (TiCl_4) com posterior aquecimento com sódio, por Matthew Albert Hunter em Troy, Nova York (FATICHI, 2017). Apesar de ter conseguido isolar o titânio de seus minérios, a comercialização na indústria não se apresentou fácil devido sua alta tendência de se reagir com o oxigênio e nitrogênio. Porém, Wilhelm Justin Kroll, é reconhecido como o pai da indústria do titânio, que em 1932, produziu quantidades significativas de titânio, combinando TiCl_4 com cálcio. Mais tarde, ele demonstrou que o titânio poderia ser extraído comercialmente reduzindo o TiCl_4 e alterando o agente redutor de cálcio para magnésio, em um sistema fechado e despressurizado, com uma atmosfera de gás inerte, conhecido hoje em dia como o "processo Kroll" (LEYENS, PETERS, 2003). O titânio não é realmente uma substância rara, pois é o nono mais abundante elemento e o quarto metal estrutural mais abundante na crosta terrestre e se destaca devido sua alta resistência à corrosão (maior do que o aço inoxidável, por exemplo) e baixo módulo de elasticidade, se comparado com outros materiais metálicos. Devido a sua alta versatilidade, elevada resistência à corrosão e alta razão resistência mecânica/massa específica, apresenta inúmeras possibilidades de aplicação, com destaque nas indústrias aeroespacial, aeronáutica,

naval e biomédica. Devido à estas boas propriedades mecânicas e estabilidade química é notável o crescimento de estudos realizados com Ti e suas ligas, tornando-o um material promissor para fins estruturais. Infelizmente, raramente é encontrado em altas concentrações e nunca encontrado em estado puro, dificultando o seu processamento, tornando-o caro e gerando dispendiosos custos de energia (DONACHIE, 1985). Encontrado geralmente em areias minerais contendo ilmenita (FeTiO_3), o dióxido de titânio ou rutilo (TiO_2) é um pigmento branco muito versátil usado em tinta, papel e plástico e consome a maior parte da produção mundial. Ainda hoje, é produzido apenas em processo em lote e não existe processo contínuo como para outros metais estruturais (LEYENS, PETERS, 2003).

O titânio é classificado como um metal não ferroso de ligação metálica, ou seja, este material possui elétrons de valência móveis a sua rede cristalina sendo capaz de conduzir eletricidade, deformação plástica por deslizamento atômico em treliças de cristal e produzir ligas por incorporação átomos de impureza, resultando em um aumento da dureza e força, reduzindo sua ductilidade (LEYENS, PETERS, 2003). Na Figura 2, pode-se verificar que o Titânio pode ser considerado um metal leve mais pesado. Conforme este gráfico, o ponto de separação entre metais leves e pesados é de 5g cm^{-3} e, portanto, o lítio tem a menor densidade ($0,5\text{g cm}^{-3}$) enquanto o titânio possui $4,51\text{g cm}^{-3}$.

Figura 2: Comparativo dos metais em relação à densidade.



Fonte: LEYENS, PETERS (2003).

É também um elemento biologicamente inerte sendo usado amplamente na área dos biomateriais (ASSIS, 2006). Os biomateriais são substâncias naturais ou sintéticas, não tóxicos, que podem substituir tecidos do corpo (KRZAKAŁAA, *et al.*, 2012). Sua utilização na área biomédica é devido à sua boa biocompatibilidade, resistência à corrosão e propriedades mecânicas, sendo utilizados como materiais de implantes metálicos (BORN, *et al.*, 1998; POPA, *et al.*, 2011, LILJA, *et al.*, 2011). Além disso, possui alto ponto de fusão, cerca de 1670°C permitindo que este material seja aplicado em altas temperaturas sem perdas significativas nas suas propriedades mecânicas. Na sua forma elementar é um metal branco e brilhante, com raio atômico de 0,145nm, número atômico 22 e configuração eletrônica [Ar]3d²4s². Sua alta resistência à corrosão é outra característica importante, sendo capaz de formar ligas com pseudo-elasticidade e efeito memória de forma (BROOKS, 1982).

O Titânio pode apresentar várias estruturas cristalinas, porém cada modificação é somente estável dentro de faixas de temperaturas específicas. Dá-se o nome de transformação alotrópica quando há uma transformação completa de uma estrutura cristalina em outra diferente, e sua respectiva temperatura de transformação é denominada temperatura *transus* (LEYENS, PETERS, 2003). Porém, é possível destacar duas formas cristalográficas principais, que estão exemplificadas na Figura 3.

Figura 3: Estrutura Cristalina do Titânio nas fases alfa e Beta.



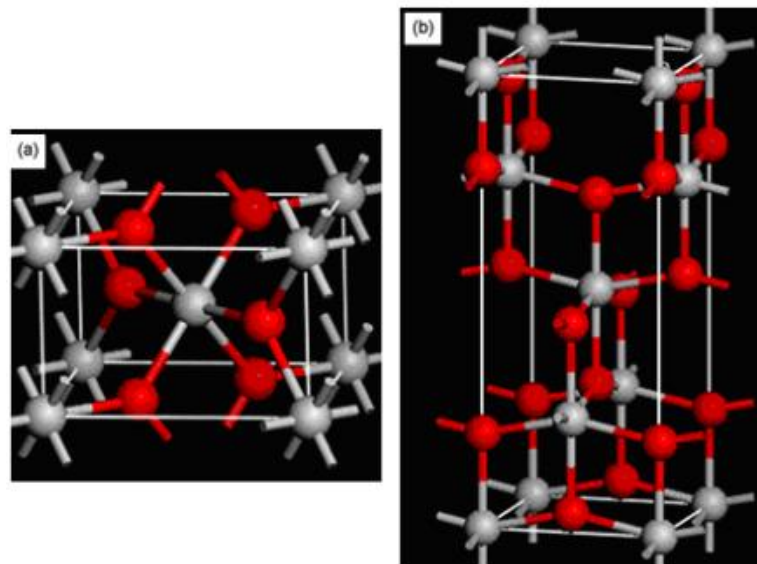
Fonte: SILVA (2016)

A Figura 3(a) corresponde a fase alfa (α) e apresenta um reticulado cristalino hexagonal compacto (hcp) e ocorre em temperatura ambiente, sendo chamado comercialmente de Titânio puro. Já a segunda imagem representa a fase beta (β), de estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (ccc) e ocorre em temperaturas altas, acima de $882 \pm 2^\circ\text{C}$ (Figura 3b). O estudo das estruturas cristalinas é de grande importância, pois ajuda a esclarecer alguns comportamentos mecânicos e compreender a grande variedade de propriedades alcançadas pelas ligas de titânio (LEYENS, PETERS, 2003).

Como já foi mencionado anteriormente, as ligas de titânio se destacam por serem altamente resistentes em temperaturas mais altas, superando, a esse respeito, o aço inoxidável, contudo a temperatura máxima de aplicação é limitada pelo seu comportamento de oxidação. A alta resistência à corrosão do Ti se deve à formação natural de um óxido estável em sua superfície, reagindo com o oxigênio do ar ou da água. Dependendo da sua composição, do meio onde se encontra e da temperatura, esse filme pode ter uma espessura entre 2 a 7 nm. Essa película compacta protetora (TiO_2), pode ser dividida em três fases alotrópicas espontâneas. São elas: rutilo, broquita e anatase. A fase rutilo é constituída por um mineral

escasso, de coloração vermelha, composto por dióxido de titânio (TiO_2) com até 10% de impurezas, sendo uma fase estável, enquanto as fases anatase e broquita são metaestáveis em qualquer temperatura. A anatase (TiO_2) possui coloração castanha, contém de 98,4 a 99,8% de TiO_2 , e é cineticamente estável a temperaturas mais baixas, mas se converte em rutilo entre as temperaturas de 600°C a 800°C (BALACHANDRAN, *et al.*, 1982; MA, *et al.*, 2007; LILJA, *et al.*, 2011; SAVIO, *et al.*, 2012). A Figura 4 mostra as fases dos óxidos de titânio: rutilo e anatase.

Figura 4: Fase do Titânio: rutilo (a) e anatase (b).



Fonte: LUZ (2013).

Essa camada de óxido de titânio tem se mostrado fundamental para que este tipo de material seja utilizado como um implante metálico, pois forma uma interface entre o sistema biológico e o material de implante (HOBBO, *et al.*, 1997; BORN, *et al.*, 1998; LINDBERG, *et al.*, 2008; LILJA, *et al.*, 2011; GAMES, *et al.*, 2012; LIU, *et al.*, 2012). É através deste filme de óxido que o Ti consegue criar uma barreira que impede os íons metálicos do material sejam liberados para o meio, prevenindo assim a sua corrosão (LUZ, 2013).

4.2.1. OS ELEMENTOS DE LIGA DE TITÂNIO

O uso do titânio como um material apropriado para aplicações de implante foi amplamente utilizado a partir da década de 70. Porém o titânio puro é um material limitado a aplicações onde as solicitações mecânicas não são elevadas, tais como: implantes dentários, marca-passos e pinos. O grau de pureza do titânio puro (TiCp) é cerca de 98 a 99,5% (SILVA, O. S. 2016) Através da Tabela 2, são especificadas algumas informações sobre o Titânio de alta pureza (DONACHIE JR, 2000).

Tabela 2: Propriedades físicas e mecânicas do Titânio de alta pureza.

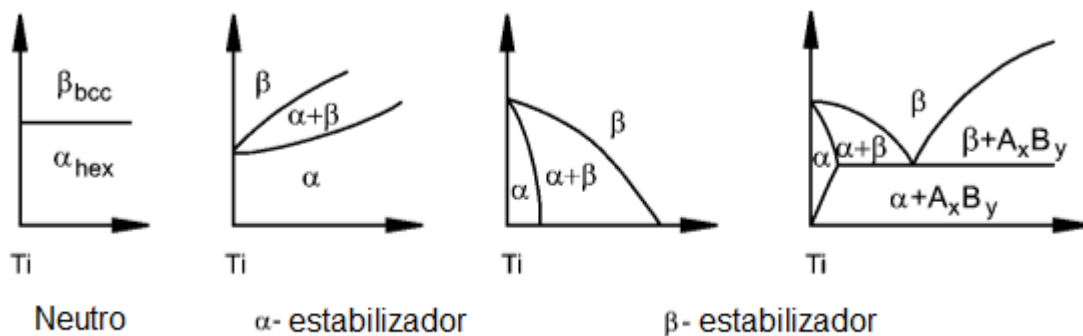
Propriedades	Temperatura	Grandeza	Unidade
Símbolo		Ti	
Nº Atômico		22	
Massa Atômica		47,9	
Densidade da Estrutura Cristalina	20°C fase α	4,51	g/cm ³
	885°C fase β	4,35	g/cm ³
Ponto de Fusão		1664 -1672	°C
Ponto de Ebulição		3300	°C
Calor Específico Cp	25 °C	522	J/Kg°K
Calor Latente de Fusão		840	KJ/Kg
Condutibilidade Térmica		11,4	W/m.°K
Resistividade Elétrica	20 a 25°C	420-565	nΩm
Potencial de Ionização		6,83	eV
Eletronegatividade		1,6	
Coefficiente de Expansão Térmica	20°C	$8,41 \times 10^{-5}$	μm/m°K
Condutividade Elétrica		3%	Relativa ao cobre
Estrutura Cristalina	Acima de 882,5 °C	β -Ti rede (CCC)	a=0,2951nm
	Abaixo de 882,5 °C	α -Ti rede (HC)	C=0,4692nm
Módulo de Elasticidade	20 a 25 °C	98,5-115	GPa
Módulo de Cisalhamento	25 °C	44	GPa

Fonte: DONACHIE JR (2000).

Porém quando se trata de implantes ortopédicos, sujeitos a elevados níveis de solicitações, iniciou-se a adição de outros elementos químicos ao titânio, melhorando

significativamente suas propriedades mecânicas. O Oxigênio (O), Ferro (Fe), Nitrogênio (N), Carbono (C) e o Hidrogênio (H) são alguns elementos residuais proveniente de um processo de purificação do Titânio, podendo variar a propriedade física do mesmo, pois agem como um interstício dentro do arranjo cristalino, impedindo a movimentação dos átomos e aumentando assim a resistência a possíveis deformações plásticas. Sendo assim, a adição de elementos de liga pode influenciar diretamente as propriedades mecânicas do Titânio, inclusive aumentando ou diminuindo a temperatura de transformação de fase, assim como a quantidade presente de cada fase. Dependendo de sua influência na temperatura, os elementos de liga do titânio são classificados como: neutros, α -estabilizadores ou β -estabilizadores, conforme a Figura 5 (LEYENS, PETERS, 2003).

Figura 5: Influencia dos elementos de liga nos diagramas de fase das ligas de Titânio.



Fonte: LEYENS, PETERS (2003).

Sob esse aspecto, os α -estabilizadores são aqueles elementos que atuam na fase α , formam uma solução sólida intersticial com o titânio e ajudam a estabilizar a fase α , agindo no aumentando a temperatura de transição β . O alumínio (Al), oxigênio (O), nitrogênio (N) e carbono (C), sendo que os três últimos são considerados impurezas, tem maior solubilidade na estrutura hexagonal compacta (hc) da fase α do que na estrutura cúbica de corpo centrado (ccc) da fase β . Já molibdênio (Mo), nióbio (Nb), tântalo (Ta) e vanádio (V) são considerados β -estabilizadores isomorfos, ou seja, que tem a mesma forma, e apresentam altíssima

solubilidade no titânio. Também pode-se destacar os elementos β -estabilizadores eutetóides, que são: ferro (Fe), manganês (Mn), cromo (Cr), cobre (Cu), níquel (Ni), cobalto (Co), silício (Si) e hidrogênio (H), podendo formar compostos intermediários. Esses elementos prolongam o campo da fase β , diminuindo a temperatura de transição β . O zircônio (Zr), háfnio (Hf) e o estanho (Sn) são considerados elementos neutros que tem baixa influência na temperatura β -*transus* e nas estabilidades das fases, e por isso apresentam solubilidade tanto nas fases α e β , podendo se comportar como α -estabilizadores ou β -estabilizadores dependendo de outros elementos presentes na liga (FATICHI, 2017). Existem cinco categorias referente as ligas de titânio, que dependem da composição, tratamento térmico e da mudança de estrutura (FATICHI, 2017, ASSIS, 2006; SILVA, 2016).

- **Ligas α :** Compreende o titânio comercialmente puro (TiCp) e ligas de titânio com α -estabilizadores e/ou elementos neutros. Possuem resistência mecânica que varia de baixa a média, ótima resistência à fluência em altas temperaturas, assim como resistência à oxidação, à corrosão e a deformação. Geralmente soldáveis, boa tenacidade ao entalhe, boa ductilidade.
- **Ligas *near- α* :** Quando é adicionado pequenas frações de elementos β -estabilizadores em uma liga α . Possuem alta resistência à temperaturas altas (500° - 550°C), assim como resistência à oxidação, devido à combinação de propriedades de excelente resistência das ligas α com a alta resistência mecânica das ligas $\alpha + \beta$.
- **Ligas $\alpha + \beta$:** Ligas amplamente utilizadas e estudadas, caracterizadas por apresentar uma fração volumétrica da fase β de 5-40% em temperatura ambiente. Possuem alta resistência mecânica em virtude da presença de duas fases, podendo girar em torno de 900 a 1300 Mpa. São soldáveis e tratáveis termicamente, adequadas para conformação a quente, mas sua resistência e fluência em altas temperaturas é inferior se comparado as ligas alfa.

- **Ligas β - metaestáveis:** Ocorre quando uma proporção de elementos β - estabilizadores é elevada a um nível em que a fase β não se transforma em martensita, quando submetida à rápida têmpera, permanecendo $\alpha + \beta$, com um equilíbrio de fração volumétrica da fase α de mais de 50%.
- **Ligas β :** Com elementos de liga das ligas de titânio convencionais, podem ser endurecidas até níveis grandes de resistência mecânica. Possuem alta resistência mecânica (até 1500 Mpa), boa conformabilidade a frio e alta temperabilidade. Baixo módulo de elasticidade com superior resistência à corrosão. Geralmente são soldáveis e possuem alta resistência à fluência a médias temperaturas e apresentam boa combinação de propriedades para aplicações em chapas, seções grossas, elementos de fixação e molas.

Tabela 3: Propriedades das ligas de Ti nos três tipos de estruturas: α , $\alpha+\beta$, β .

	α	$\alpha + \beta$	β
Densidade	+	+	-
Força	-	+	++
Ductilidade	+/-	+	+/-
Tenacidade à fratura	+	-/+	+/-
Força de fluência	+	+/-	-
Comportamento de corrosão	de ++	+	+/-
Comportamento de oxidação	de ++	+/-	-
Soldabilidade	+	+/-	-
Conformabilidade a frio	a --	-	-/+

Fonte: Adaptado LEYENS, PETERS, 2003.

Em resumo, a resposta de uma liga de titânio ao tratamento térmico dependerá da composição química do metal.

Em relação a liga de estudo, Ti-6Al-7Nb, denominada comercialmente como IMI-367, esta veio em substituição da liga até então muito utilizada em próteses e dispositivos de implantes, a liga Ti-6Al-4V. Apesar de ser muito empregada em aplicações biomédicas, e

possuir larga disponibilidade e alta resistência mecânica, baixo módulo de elasticidade, boa biocompatibilidade e excelente resistência à corrosão; alguns estudiosos apontam que esta liga possui certa toxicidade neurológica associada ao alumínio e ao vanádio. Na sua superfície forma-se espontaneamente os óxidos de titânio (TiO_2), de vanádio (VO_2), que é termodinamicamente instável e está associado a problemas que podem comprometer o funcionamento respiratório; e o óxido de alumínio (Al_2O_3), associado a distúrbios neurológicos. Todavia, alguns autores defendem o uso da liga Ti-6Al-4V afirmando que a mesma sempre foi utilizada desde os anos 50, sem registros de problemas graves à saúde dos pacientes e reafirmam que o vanádio é eliminado do corpo humano por até 24 horas. Por isso, a liga Ti-6Al-7Nb foi desenvolvida substituindo o elemento químico vanádio pelo nióbio, e tem oferecido vantagens de biocompatibilidade, mesmo que ainda contenha o elemento alumínio e não apresenta valores de módulo de elasticidade significativamente menores que a liga Ti-6Al-4V. Sendo assim, a composição química nominal desta liga é mostrada na Tabela 4, que também evidencia algumas propriedades mecânicas da mesma (SILVA, 2016).

Tabela 4: Composição nominal da liga Ti-6Al-7Nb.

Liga Ti- 6Al-7Nb						
Composição química ASTM F 1295-97a		Resistência a Tração (Mpa)	Limite de Escoamento (Mpa)	Along. (%)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Liga Tipo
Elemento Químico	% (massa)	900-1050	880-950	8.1-15	114	$\alpha + \beta$
C	0,08					
H	0,009					
N	0,05					
O	0,20					
Al	5,50 – 6.50					
Nb	6,50 – 7,50					
Ta	0,5					
Fe	0,25					

Fonte: ASSIS, 2006; SILVA, 2016

Como já foi dito anteriormente, o titânio tem uma ótima resistência mecânica, porém pode-se aumentar ainda mais essa e outras características através da adição de elementos de liga, assim como pelos tratamentos térmicos. A Tabela 5 mostra as variações em porcentagem da adição de alguns elementos ao titânio, que é dividido, pela ASTM, em quatro graus com diferentes classificações para as propriedades mecânicas de cada um deles.

Tabela 5: Composições e propriedades mecânicas em variações de graus os TiCp.

Porcentagem máxima (em peso) em solução ácida	GRAU 1	GRAU 2	GRAU 3	GRAU 4
N	0,03	0,03	0,05	0,05
C	0,10	0,10	0,10	0,10
O	0,18	0,25	0,35	0,40
H	0,0125	0,0125	0,0125	0,0125
Fe	0,20	0,30	0,30	0,50
Limite de Resistência, Mpa	240	343	440	550
Limite de Escoamento, Mpa	170-310	275-410	377-520	480
Alongamento, %	24	20	18	20

Fonte: DONACHIE JR, 2000.

4.3 CORROSÃO

Muitos estudiosos na área de corrosão definem este conceito como sendo a deterioração de um material metálico ou não-metal ocasionado por uma reação química e eletroquímica com o meio operacional, modificando-o quimicamente, podendo gerar perdas econômicas diretas ou indiretas. O dano causado por este processo pode ocorrer com ou sem esforços mecânicos (GENTIL, 1996). O mesmo explica que essa interação entre o material e o meio (ar, água, solo por exemplo) pode representar modificações indesejáveis como, desgaste, variações químicas ou até mesmo modificações estruturais, tornando-o seu uso impróprio. É considerado um processo espontâneo, que ocorre nas mais variadas atividades, tais como: automobilística, construção civil, naval, química, entre outros e também nas áreas da saúde, como na odontologia e ortopedia. Quando a corrosão for considerada destrutiva,

comprometendo a durabilidade e desempenho, a corrosão acontece na superfície dos materiais e necessita dos seguintes elementos para ocorrer:

- Oxidação: perda de elétrons, gerando íons positivos na solução, agindo como um agente redutor. Esse eletrodo é chamado de anodo, que terá a sua massa do eletrodo diminuída, gerando uma semi-reação anódica;
- Redução: ganho de elétrons, agindo como um agente oxidante. Esse eletrodo é chamado de catodo, que terá a sua massa do eletrodo aumentada, gerando uma semi-reação catódica;
- Eletrólito: É a solução de imersão, responsável pelo transporte dos íons;
- Circuito elétrico: Quando o processo não for espontâneo, necessita-se de uma fonte externa de energia, geralmente elétrica para conduzir os íons no processo.

Os itens descritos acima dizem respeito a uma configuração de uma pilha eletroquímica. O anodo e o catodo, que também podem ser chamados de eletrodos, podem ser ligados em recipientes juntos ou não, utilizando uma ponte porosa ou uma ponte salina, respectivamente. Toda pilha é caracterizada por suas semi-reações (catódica e anódica), que estão associadas a um potencial de eletrodo. Esses potenciais são tabelados, conforme a IUPAC, e o potencial da reação global de corrosão é calculado através da equação (1):

$$E_{\text{pilha}} = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}} \quad (1),$$

Onde E_{catodo} e E_{anodo} são os potenciais de redução dos eletrodos que compõem a pilha. Quando o potencial não for padrão, ou seja, quando as concentrações iônicas presentes não forem iguais a 1 mol L^{-1} ou atividade unitária, utilizamos a equação de Nernst (2) para determinar os novos potenciais:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \frac{\ln a_{\text{est. red.}}}{\ln a_{\text{est. oxid.}}} \quad (2)$$

Onde,

E: potencial observado;

E° : potencial padrão;

R: constante dos gases perfeitos (para fins práticos: $R=8,314 \text{ j K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$);

T: temperatura, em graus Kelvin (25°C é a temperatura utilizada para medidas eletroquímicas, $T=298 \text{ K}$);

N: número de elétrons envolvidos;

F: constante de Faraday;

$a_{\text{est. red.}}$: atividade do estado reduzido do eletrodo;

$a_{\text{est. oxid.}}$: atividade do estado oxidado do eletrodo.

Por convenção, dizemos que o fluxo de íons parte do catodo ao anodo e aquele que obtiver o menor potencial de redução se oxidará. A reação é considerada espontânea quando $E_{\text{pilha}} > 0$. Deve-se ressaltar que, o sinal negativo ou positivo do E_{pilha} se deve somente a espontaneidade da pilha e não da velocidade, pois a diferença de potencial indica apenas quem atuará como o catodo e quem será o anodo. Deve-se ter em mente que existem dois tipos de velocidades de corrosão: a média e a instantânea. A primeira estima-se o tempo de vida útil do eletrodo e a última diz respeito à verificação de aumentar ou diminuir a concentração de um inibidor, podendo ser medida através da equação (3) conhecida como Lei de Faraday (GENTIL, 1996):

$$M = \frac{KI t}{F} \quad (3)$$

Onde,

M: é a massa do metal que reage;

K: equivalente eletroquímico;

I: intensidade da corrente em ampère

t: tempo em segundos

Esta equação é uma relação quantitativa para se medir a massa do material que é oxidado ou reduzido nos eletrodos, capaz de medir uma corrente de corrosão uniforme (em toda a área exposta do equipamento). Porém, a mesma serve para medir a velocidade de corrosão em um instante t em segundos. A corrente de corrosão é igual a corrente anódica (E_{corr}) e a mesma não pode ser medida diretamente através de um amperímetro, pois existe uma corrente de mesmo valor, porém de sentido oposto (corrente catódica), anulando a corrente que está circulando no metal (GENTIL, 1996). Portanto, deve se utilizar de métodos indiretos, como extrapolação de retas de Tafel ou métodos para diagnóstico e monitoração.

O potencial do eletrodo não é o único critério a se considerar na análise da eventualidade de um processo corrosivo (GENTIL, 1996). Para a avaliação do comportamento eletrolítico de materiais metálicos, a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica não destrutiva bastante utilizada, que possibilita a realização de ensaios em função do tempo (ASSIS, 2006). Além disso, a curva de polarização associada ao eletrodo é um indicador que possui informações completas sobre a cinética dos processos que podem ocorrer em um determinado sistema. É sabido que existe uma variação do potencial de corrosão ou potencial misto quando dois metais diferentes são ligados e mergulhados em um eletrólito. Essa diferença se deve a corrente circular que passa pelo eletrodo e é conhecida como sobrepotencial ou polarização (η), calculada conforme a equação (4):

$$\eta = E' - E \quad (4)$$

Onde,

E' : novo valor de potencial;

E : valor de potencial inicial.

Como o tempo, o potencial do anodo se aproxima do catodo e vice e versa, diminuindo a diferença de potencial. Sendo assim, as velocidades das reações anódicas e catódicas dependerá das características de polarização do sistema (GENTIL, 1996). Se η for positivo, temos uma sobretensão ou polarização anódica (η_a), caso contrário teremos uma polarização catódica (η_c).

Porém, ainda existem casos onde a corrosão não degrada o material e sim torna-o melhor. Como exemplo podemos citar a formação e filme de óxido formado na superfície de algum material exposto em um ambiente agressivo. Neste caso, a anodização eletroquímica é uma ferramenta que permite a proteção do material.

4.4 ANODIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

Apesar de o Titânio ter a capacidade natural de desenvolver uma camada de óxido, que já fornece boas propriedades superficiais, existem vários pontos fracos nesta camada, permitindo que os íons corrosivos entrem em contato com o metal resultando na sua degradação (LUI, *et al.*, 2012). Por isso, vários estudos e esforços são feitos para modificar e/ou incrementar este filme natural, a fim de melhorar a sua resistência à corrosão.

Existem diversas tecnologias que visam melhorar a camada superficial dos metais, como por exemplo: tratamento mecânico, pulverização térmica, sol-gel, tratamento químico e eletroquímico, implantação de íons, entre outros (SUL, *et al.*, 2002; GRIGAL, *et al.*, 2012). A anodização eletroquímica vem ganhando cada vez mais espaço devido seu baixo custo para a obtenção de um filme na superfície do material. Com esta técnica, podemos ter filmes de óxido de Titânio com diferentes porosidades e rugosidades, dependendo dos eletrólitos utilizados e as condições elétricas consideradas.

O fenômeno da passivação metálica é um conceito que está diretamente ligado a anodização eletroquímica, pois o mesmo está associado à formação de uma camada de óxidos

sobre a superfície do material, que protege o metal impedindo que o processo de corrosão continue diminuindo sua reatividade. Determinados materiais estão em um estado passivo quando não pode ser mais atacado por determinados meios ou eletrólitos (o titânio se passiva no ar, por exemplo), revelando um potencial mais nobre (GENTIL, 1996). A película formada pelo processo de oxidação confere ao material características de passivação, melhorando a resistência à corrosão em um meio que ele se degradaria facilmente. As curvas de polarização auxiliam na identificação dos sistemas metal/meios passíveis e os parâmetros de interesse dessas curvas são (GENTIL, 1996).

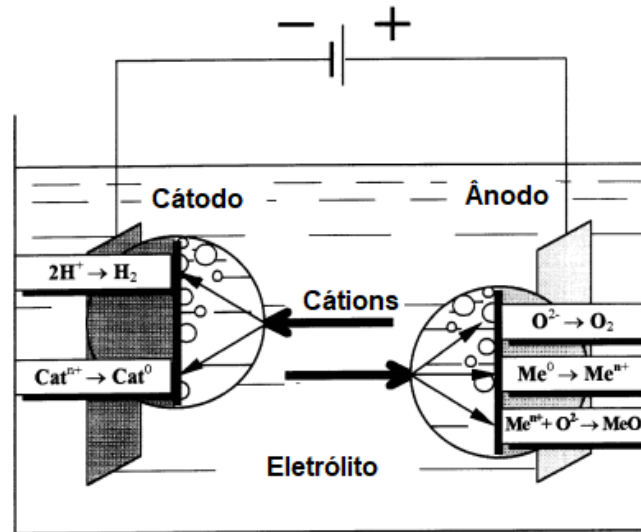
- Corrente crítica ($i_{crit.}$): corrente tal para que o metal sofra a passivação. Quanto menor essa corrente mais fácil será o processo de passivação;
- Potencial de passivação (E_p): quanto mais próximo estiver do potencial de corrosão, menor a polarização que o material precisa para passivar.

É importante salientar a ocorrência de corrosão por pites. Essa acontecerá quando houver uma ruptura localizada na camada do óxido passivo a partir de um certo potencial. Caso não houver a possibilidade de eliminar esse tipo de corrosão, deve-se ao menos se verificar o potencial em que ela for ocorrer seja o mais alto possível, pois assim dificilmente atingirá as condições naturais.

O processo de anodização é composto pelos eletrodos de trabalho (anodo) e o contra eletrodo (catodo) e as reações acontecem por meio de um campo elétrico, no qual impulsiona os íons de oxigênio (O^{2-}) oriundos da água, em direção à camada de óxido que se forma naturalmente. Desta mesma forma, os íons metálicos (M^{n+}) também se movem a partir do metal para a solução, formando um filme de óxido do próprio metal na superfície do anodo. A liberação de oxigênio e/ou a oxidação do metal ocorre na superfície do anodo, enquanto a redução de cátions e/ou a liberação de hidrogênio ocorrem no catodo. Dependendo do

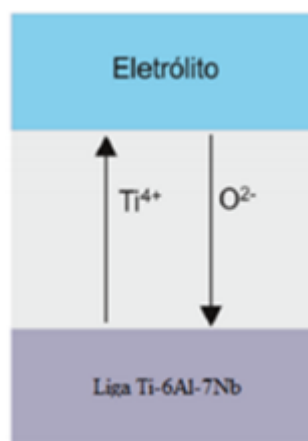
material a ser utilizado no processo de oxidação, poderá ocorrer a dissolução da superfície ou a formação de um filme de óxido (YEROKHIN, *et al.*, 1999). Este processo eletrolítico pode ser exemplificado através da Figura 6, onde é mostrado um modelo simplificado representado por um sistema bifásico, ou seja, metal-eletrólito ou óxido-eletrolítico.

Figura 6: Processo de eletrólise em uma solução eletrolítica aquosa.

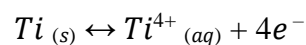


Fonte: YEROKHIN, *et al.*(1999).

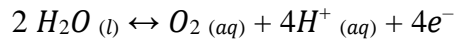
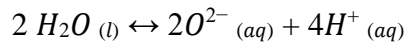
No caso da liga Ti-6Al-7Nb, as reações envolvidas no anodo durante o processo de oxidação são esquematizadas abaixo (ROY, *et al.*, 2011; LIU, *et al.*, 2004).



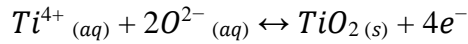
Na interface Ti/Ti óxido:



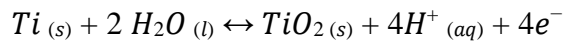
Na interface Ti óxido / eletrólito:



Nas duas interfaces:



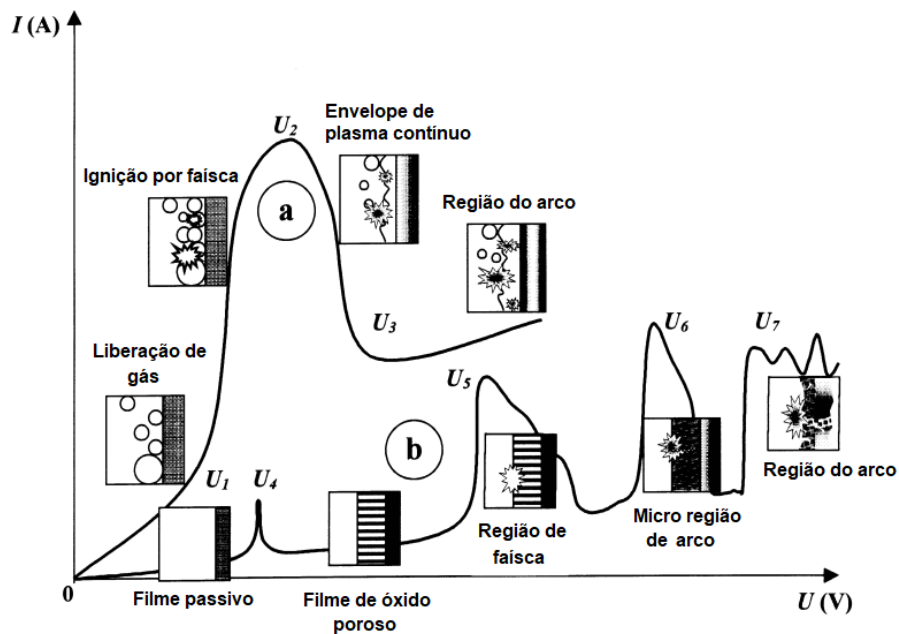
Reação global:



Podemos observar que os íons Ti^{4+} e O^{2-} formados são conduzidos através do campo elétrico aplicado, formando assim a camada de óxido de titânio.

A partir do processo mencionado anteriormente, pode-se gerar um gráfico de perfil corrente x potencial, representado pela Figura 7. Nele é possível observar dois fenômenos: a curva reproduzida neste gráfico como “a” representa um sistema metal/ solução com liberação de gás tanto na superfície do anodo quanto no catodo; e a curva “b” ocorrer a formação do filme de óxido.

Figura 7: Diagramas de processo de oxidação por micro-arco.



Fonte: YEROKHIN *et al.* (1999).

A oxidação anódica, também conhecida como Oxidação Micro- Arco (MAO) consiste em uma célula eletroquímica com dois eletrodos (anodo de titânio, catodo de platina ou titânio). Ao aplicar uma corrente ou tensão constante, as reações de oxidação ou redução ocorrem no anodo, estabelecendo um campo elétrico que orienta a difusão de íons presentes no eletrólito, gerando assim, o crescimento de uma camada de óxido na superfície do anodo.

Existem dois tipos de oxidação anódica, que são eles: o modo galvanostático e o modo potencioestático (LUI, *et al.*, 2004). No primeiro caso, a oxidação gera um trabalho elétrico e a densidade de corrente é constante, já o último caso, o potencial ficará constante e o processo não é espontâneo, sendo necessário uma energia elétrica para que a reação ocorra (LIU, *et al.*, 2004; CHANMANCE, 2007). Quando a tensão aplicada exceder o limite de ruptura dielétrica do óxido, está passará a ser o condutor, gerando faíscas devido a libertação de gás. Este centelhamento é favorável para a formação do filme de óxido de morfologia porosa (SUL, *et al.*, 2001). Quando a tensão aplicada não for suficientemente forte para ocorrer a ruptura dielétrica, a espessura, d , da camada desse óxido dependerá linearmente da tensão aplicada (LIU, *et al.*, 2004).

Sabendo disso, o titânio e suas ligas é um material que possui alta resistividade em relação ao eletrólito e ao substrato metálico. Na literatura é apresentada seguinte conclusão: “Desde que o campo elétrico seja suficientemente elevado para a condução dos íons através do óxido, com um fluxo livre de corrente, o óxido continuará crescendo, criando uma camada mais espessa” (LUZ, 2013).

A MAO é uma técnica que gera diferentes óxidos anódicos, que variam devido diversos fatores, tais como: diferentes ácidos utilizados como eletrólitos, a concentração dos reagentes, temperatura, parâmetros elétricos, tempo de anodização, etc.; afetando significativamente o comportamento do crescimento e das propriedades químicas e estruturais dos filmes (LIU, *et al.*, 2004; CUI, *et al.*, 2009; LIU, *et al.*, 2012). Admite-se também que a

velocidade de dissolução do óxido para a formação desse filme é dependente da natureza do eletrólito, porém ainda existem algumas incertezas a respeito de que forma o eletrólito influencia na formação de fases cristalinas de óxidos de titânio nas superfícies de Ti formadas anodicamente (JAEGGI, *et al.*, 2012). É sabido que os óxidos podem crescer em tipos diferentes de formas: densa ou porosa, amorfos ou cristalinos, ou como nanotubos, dependendo das condições da oxidação (LIU, *et al.*, 2012). A temperatura é um fator que influencia diretamente no processo de anodização, o aumento dela faz acelerar a taxa de dissolução homogênea na camada que está sendo oxidada e, portanto, muitas vezes os processos ocorrem a temperaturas ambientes para evitar que os óxidos se dissolvam (YAO, *et al.*, 2007). A literatura mostra que a cristalização em filmes galvanostaticamente crescidos foi encontrada a partir de potenciais baixos (10-20 V), mas em geral, um filme anódico amorfo se forma em baixas tensões e a estrutura cristalina se transforma quando as tensões aumentam (JAEGGI, *et al.*, 2012; SUL, *et al.*, 2001; LIU, *et al.*, 2012).

Visto isso, podemos enfatizar que o processo de oxidação anódica é uma grande técnica para se modificar a estrutura do titânio, gerando as fases anatase e/ou rutilo nos óxidos produzidos, que são melhores e mais eficientes resultando em um material capaz de suportar ambientes agressivos e corrosivos nas mais diversas aplicações industriais ou biomédicas.

4.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO E ELETROQUÍMICAS

4.5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Esta técnica, no que se refere a análise e compreensão dos arranjos atômicos e molares em sólidos, foi e ainda é muito importante na compreensão e no desenvolvimento de novos materiais. A técnica de DRX pode ser entendida basicamente como a utilização de raios-x para a determinação das estruturas cristalinas de um material. A difração é um fenômeno que é detectado pelo DRX, visto que quando um feixe de elétrons incidente interage com uma

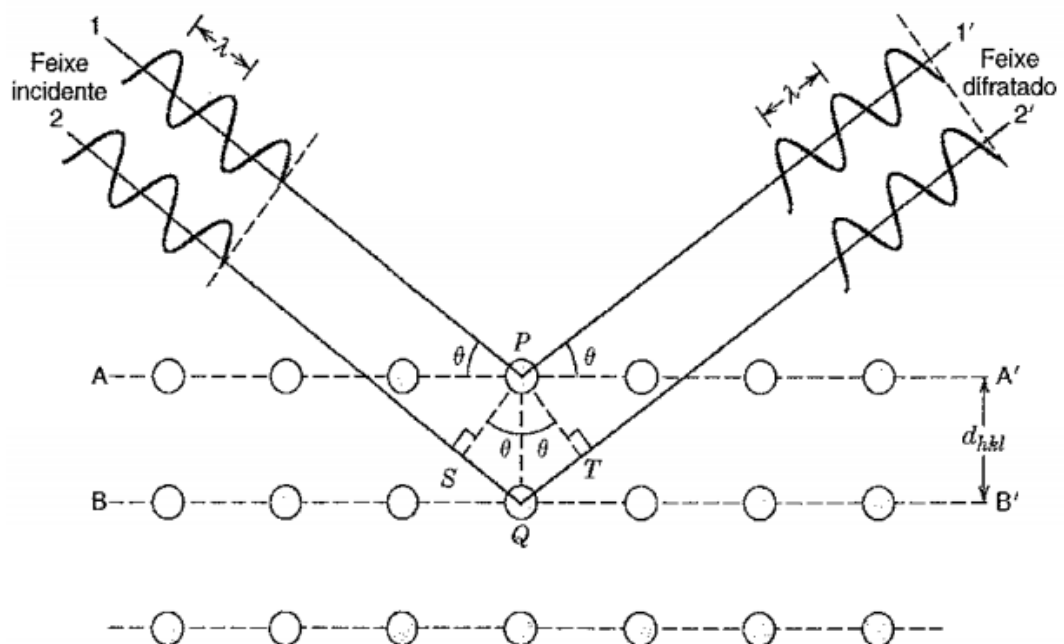
rede cristalina de parâmetro de ordem d , o detector é capaz de captar interferências construtivas, que são visualizadas como picos em um difratograma. Caso o feixe de elétrons incida em um material amorfo, não há picos definidos.

A lei de Bragg é amplamente conhecida, exemplificada através da Figura 8, relaciona o comprimento de onda dos raios X (λ) e o espaçamento interatômico (d_{hkl}) ao ângulo do feixe difratado (θ), representada pela equação 9.

$$n\lambda = d_{hkl} \sin\theta + d_{hkl} \sin\theta = 2 d_{hkl} \sin\theta \quad (9)$$

Onde “ n ” representa a ordem da reflexão (1, 2, 3... ou qualquer outro número inteiro) e o $\sin\theta$ não pode exceder esta unidade. Caso esta lei não for atendida, a interferência será de natureza não-construtiva (CALLISTER, 2000). Vale a ressalva que também existem interferências intermediárias que resultam em finais pouco definidos (CALLISTER, 2000).

Figura 8: Difração de raios X por planos de átomos (A-A' e B-B').



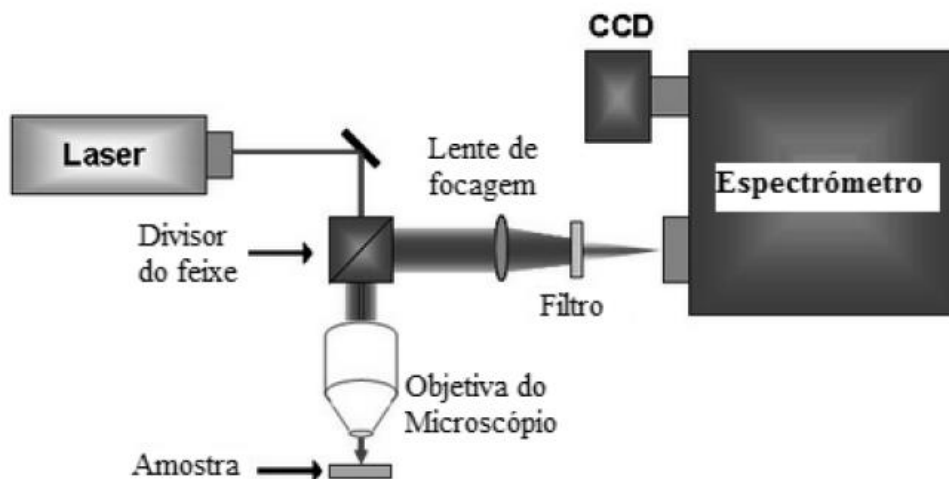
Fonte: CALLISTER (2000).

Através da DRX podem ser obtidos, através das posições angulares dos picos de difração associado com as intensidades relativas desses picos, a quantidade, o grau de cristalinidade e a constituição de fases presentes em uma amostra, assim como o seu tamanho e geometria, de acordo com os parâmetros de rede do material (CALLISTER, 2000).

4.5.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A técnica da espectroscopia Raman permite o estudo da composição e estrutura molecular de um material que pode ser orgânico ou inorgânico através da identificação dos seus modos vibracionais. Na Figura 9 pode se observar um esquema resumido do funcionamento dessa técnica, onde o laser atravessa num feixe de luz incidindo na amostra e parte da radiação pode ser refletida, transmitida, absorvida ou dispersa. Da parcela de radiação dispersa, podem ocorrer dois fenômenos: a dispersão inelástica ou dispersão Raman e a dispersão elástica ou dispersão Rayleigh (SMITH, *et al*, 2005).

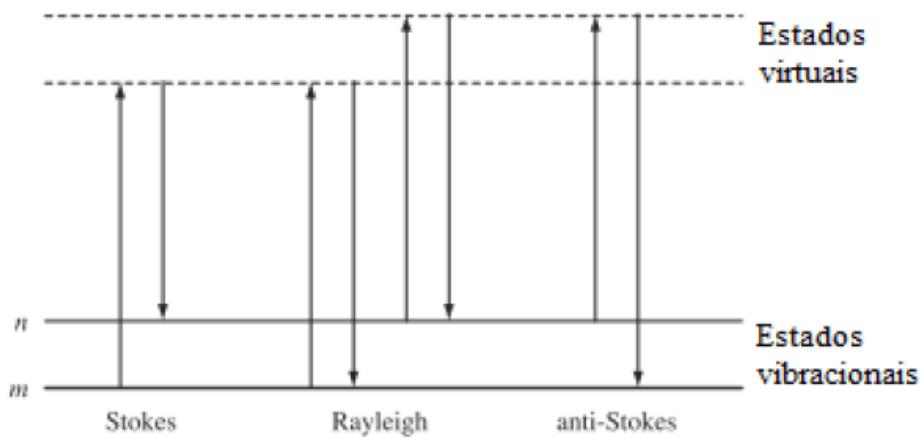
Figura 9: Esquema básico do funcionamento de um equipamento de espectroscopia de Raman.



Fonte: Adaptado PAYNE, *et al.*(2014).

O fenômeno de Rayleigh ocorre com mais frequência e está relacionado quando a frequência do fóton disperso é armazenada após a integração com a molécula. Já a dispersão de Raman ocorre quando o fóton disperso sofre uma alteração, subdividindo-se em dois fenômenos distintos: Dispersão de Stokes e Dispersão anti-Stokes.

Figura 10: Tipos de Dispersões: Stokes, Anti-Stokes e Rayleigh.



Fonte: Adaptado PAYNE, *et al.* (2014).

A dispersão de Stokes é caracterizada quando após a incidência da luz na amostra, o nível de energia passa para um estado vibracional acima do inicial, ou seja, a frequência da radiação dispersa é menor que a frequência da radiação incidente, perdendo energia. O contrário é conhecido como a dispersão anti-Stokes. Como exemplificado na Figura 10, na espectroscopia Raman a molécula é excitada para um nível vibracional virtual quando o laser incide na mesma, voltando ao seu estado vibracional inicial ou diferente, dependendo do seu número de átomos presentes e a sua geometria (PIEIDADE, 2014).

É uma técnica não destrutiva, pois as amostras permanecem intactas após a análise, requerendo pouca ou nenhuma preparação. É uma técnica muito vantajosa por se basear em fenômenos de dispersão e não absorbância, não se limitando, portanto, em amostras

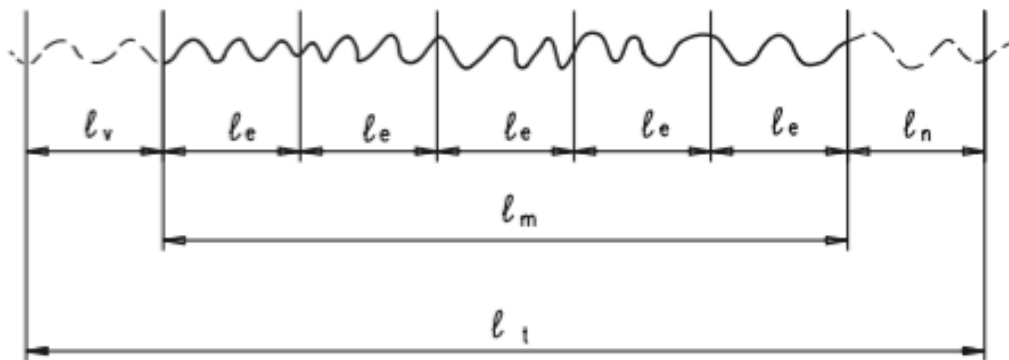
transparentes. A fluorescência é o principal efeito prejudicial da espectroscopia Raman, e se resume a interação ressonante da luz com os estados eletrônicos da amostra. A detecção confocal neste caso será a melhor alternativa. Porém, esse fenômeno é quase inexistente, o que torna a técnica ainda mais viável (DIEING, *et al.*, 2010).

4.5.3 MICROSCOPIA CONFOCAL

A olho nu, o ser humano possui uma grande limitação para analisar superfícies de qualquer tipo de material. Desta forma, a microscopia confocal é uma técnica que está ganhando cada vez mais espaço no mercado de metrologia de superfície, pois é capaz de medir de forma confiável topografias, espessuras e rugosidades em escalas milimétricas a nanométricas (ARTIGAS, 2008). Através de lentes de aumento e luz de LED, possui várias vantagens principalmente a capacidade de controlar a profundidade do plano focal. Em determinadas aplicações, a rugosidade deve ser especificada e controlada e seus parâmetros de medição, servem para definição de projetos, tais como: coeficiente de atrito, desgaste, lubrificação entre outros.

É comum o uso da norma DIN 4768 para se obter a rugosidade do material. Em resumo, o comprimento total (l_t) é composto por 7 comprimentos iguais, conhecidos como *cut-off*. Destes 7, o primeiro (l_v) e o último (l_n) são descartados, pois representam regiões de aceleração e frenagem, respectivamente. As 5 regiões restantes de comprimento de amostragem (l_e), formam o comprimento total para a medida da rugosidade. A média dessas 5 medidas e seu desvio padrão representam a rugosidade média da superfície (R_a) de acordo com a norma. O valor de *cut-off* é adotado de acordo com norma DIN 4768.

Figura 11: Comprimentos para avaliação de rugosidade.



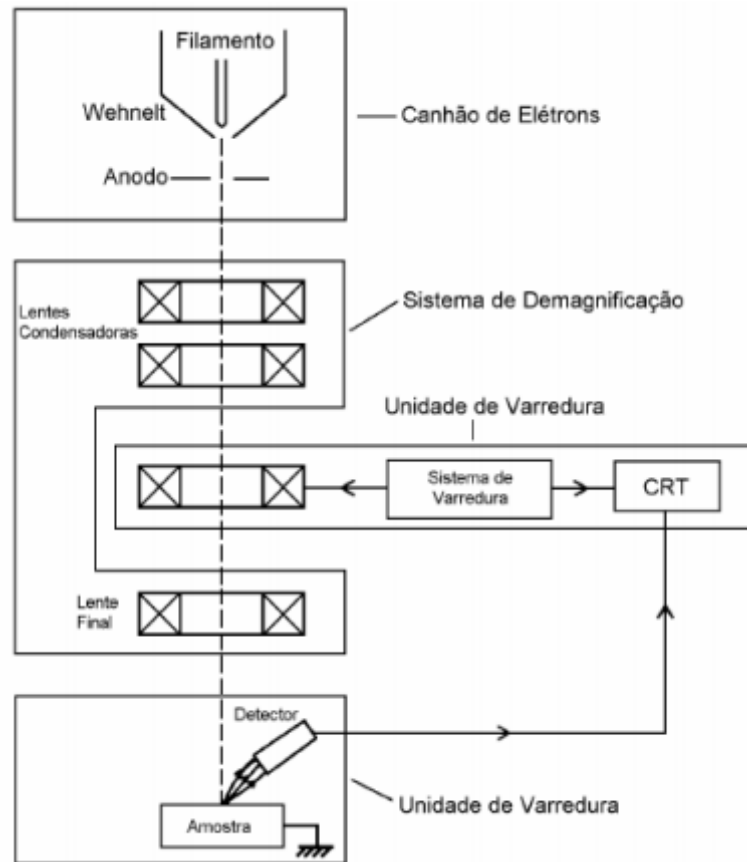
Fonte: Adaptado de Telecurso Profissionalizante Mecânica- Metrologia (2010).

Existem também outros indicadores da rugosidade de superfície, tais como: Rugosidade máxima ($R_{máx}$ ou R_y); Rugosidade total (R_t); Rugosidade média parcial (R_z). (“DIN 4768 Determination of Surface Roughness Ra, Rz, R Max, With Electric Stylus Instruments”, 1990).

4.5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia é uma ferramenta utilizada para investigação das características microestruturais de todos os tipos de materiais, permitindo tornar visível aquilo que o olho humano não é capaz de detectar. Geralmente, para os equipamentos mais sofisticados, é comum atrelá-lo a algum conjunto fotográfico capaz de visualizar e registrar uma imagem da amostra estudada. O MEV é um microscópio eletrônico de varredura que permite ampliações que variam de 10 e mais de 50.000 diâmetros de resolução, além de profundidades de campo muito grandes (CALLISTER, 2001). A Figura 12 mostra esquematicamente o princípio de seu funcionamento.

Figura 12: Princípio de funcionamento do MEV.



Fonte: MALISKA (2004).

A grande diferença entre este equipamento e o microscópio óptico é que o MEV utiliza um feixe de elétrons, no lugar de fótons, além de uma coluna de vácuo e não luz refletida, conseguindo assim maiores ampliações, resoluções e foco. O MEV permite análises de pequenos detalhes estruturais através da interação do feixe com a superfície da amostra, liberando energia: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios γ , elétrons Auger e fótons, que fornecem informações específicas sobre a amostra analisada, tais como: tomografia da superfície, composição de elementos químicos, cristalografia entre outros.

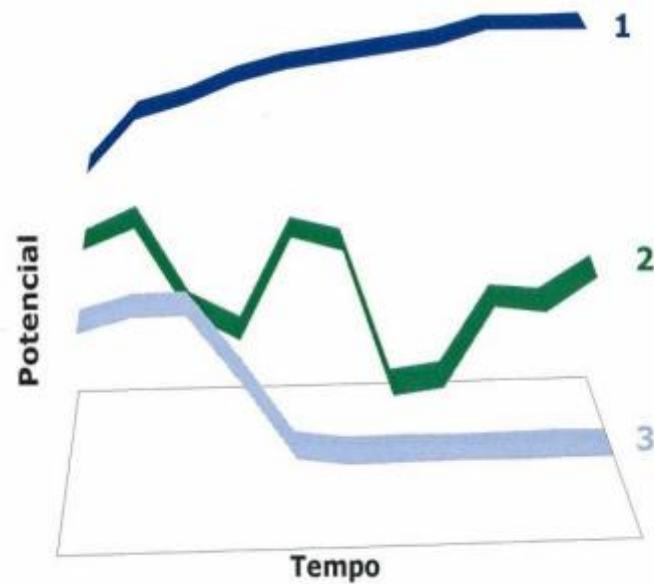
O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é composto basicamente por um sistema composto por: um canhão que gera o feixe de elétrons; lentes condensadoras, que reduzem o diâmetro do feixe e bobinas, todos armazenados dentro de uma coluna sob vácuo

(MALISKA, A. M; 2004). Além disso, para aumentar mais ainda o seu potencial, é possível incluir um detector de espectros de raios-X. A espectroscopia de energia dispersiva (EDS) é uma técnica mais empregada e permite a realização de análise química da amostra. Quando o material em análise é bombardeado por um feixe de elétrons e, após o choque com a superfície da amostra, perdem energia para os elétrons da amostra liberando linhas de raios-X. Essas linhas são específicas do número atômico do material, o seu comprimento de onda pode ser utilizado para identificar o elemento químico que está emitindo a radiação. Além disso, o EDS consegue determinar a energia dos fótons que ele recebe, sendo possível obter gráficos para quantificação dos elementos químicos (DEDAVID, *et al.*;2007).

4.5.5 POTENCIAL EM CIRCUITO ABERTO (E_{ocp})

Algumas técnicas, como a monitorização do potencial de circuito aberto em relação ao tempo são importantes para entendermos melhor o comportamento corrosivo de ligas de titânio. O potencial de corrosão (E_{corr}) pode ser definido como o potencial espontâneo de um material em contato com o ambiente, sem interferência com qualquer corrente externa (TORRES, 2019). Este valor dependerá dos potenciais de equilíbrio e das sobre tensões dos processos anódicos e catódicos que ocorrem simultaneamente durante a oxidação na superfície do metal, assim como a relação das áreas disponíveis de cada um deles (CALDEIRA, 2011). Através de representações gráficas do potencial *versus* o tempo, são geradas curvas, chamadas de curvas de potencial de circuito aberto, que indicam a formação ou a destruição de um revestimento protetivo na superfície do metal (TORRES, 2019).

Figura 13: Exemplos de Curvas de Potencial de Circuito Aberto.



Fonte: CALDEIRA (2011).

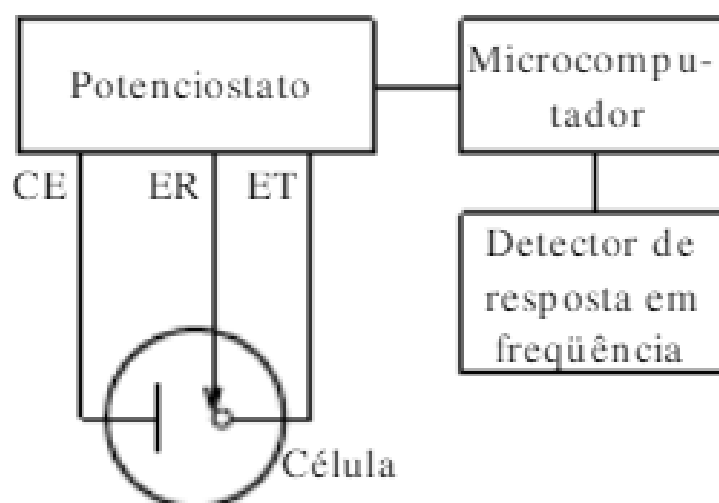
Através das curvas de potencial de circuito aberto geradas, podemos investigar vários tipos de corrosão, como a corrosão generalizada (representada pela curva 3), corrosão localizada (representada pela curva 2) ou saber se o filme gerado protege o material efetivamente (representado pela curva 1) o material, através do fato indicado pelo aumento do valor do potencial ao longo do tempo (CALDEIRA, 2011).

Mesmo sendo uma análise qualitativa, ainda sim é uma técnica bastante valiosa utilizada como uma primeira informação a respeito da progressão da corrosão, ou da eficiência do revestimento protetivo em um meio agressivo. Através da mesma técnica, podemos confirmar se a amostra em estudo atingiu um estado estacionário, para que posteriormente sejam realizadas as demais análises que irão embasar ainda mais o conceito definido. (CALDEIRA, 2011).

4.5.6 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é mais uma técnica que tem como objetivo avaliar a resistência a corrosão de revestimentos superficiais em um determinado meio eletrolítico de baixa condutividade. É possível também obter informações sobre vários parâmetros, com por exemplo: características do material, corrosão interfacial e fenômenos de transferência de massa (MONTEMOR, *et al.*, 2003). É um método não destrutivo e não perturbativo que permite aplicar um potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequência, utilizando sinais muito pequenos que não mudam as propriedades do eletrodo (WOLNEK, 2000). Diferentemente das outras técnicas que aplicam corrente contínua, as medidas de impedância em sistemas eletroquímicos são feitas conforme a ilustração abaixo, onde a aplicação de corrente é realizada através de um potenciostato programada por um computador e aplicada no eletrodo de trabalho, que posteriormente envia todos os dados para o processamento (WOLYNEC, 2003).

Figura 14: Arranjo experimental típico para se obter medidas de impedância em sistemas eletroquímicos.



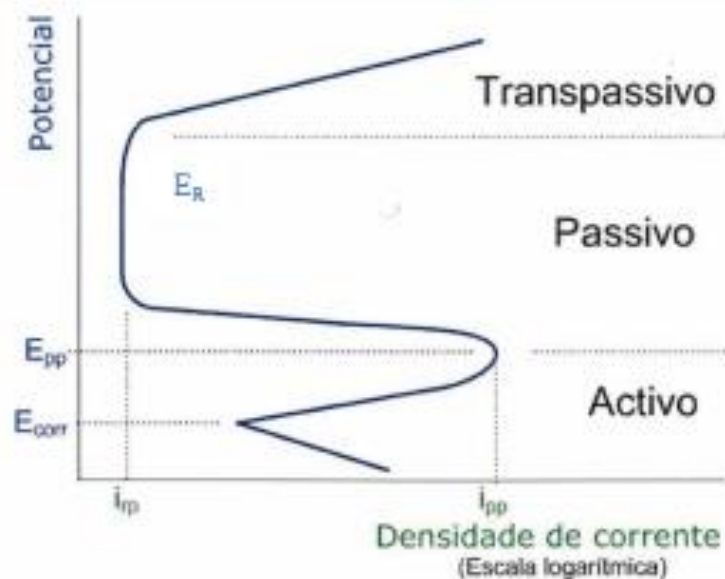
Fonte: WOLNEK (2003).

A interpretação das medidas de EIE experimentais é feita através de representações de gráficos (Nyquist, Bode, representação linear) ou correlacionando dos dados obtidos experimentalmente de Z em um circuito elétrico equivalente. As representações de Nyquist e Bode são as mais utilizadas. O primeiro gráfico correlaciona diretamente os valores $-Z_r(\omega)$ versus $Z_i(\omega)$ e o último consiste na representação de $\log |Z|$ versus $\log \omega$ e de $-\phi$ versus $\log \omega$.

4.5.7 CURVAS DE POLARIZAÇÃO (CP)

Assim, como a técnica do potencial de circuito aberto, as curvas de polarização também são utilizadas para entender o comportamento de uma amostra em relação a corrosão em um meio agressivo. Representadas através do gráfico potencial *versus* densidade de corrente, as curvas de polarização avaliam qualitativamente as diversas reações que acontecem no material. Através da medição da densidade de corrente é possível determinar também a velocidade de corrosão em diferentes potenciais.

Figura 15: Exemplo de uma Curva de Polarização de um Material Passível.



Fonte: CALDEIRA (2011).

As medições ocorrem desde a detecção de um valor baixo (região catódica) ao potencial de corrosão (E_{corr}) até um valor superior a este (região anódica) e o valor de corrente medido deverá ser a diferença entre a corrente associada ao processo de oxidação e redução. Através desta técnica eletroquímica, podemos verificar a ocorrência de algumas etapas (CALDEIRA, 2011):

- 1- Aumento do potencial até atingir o potencial de corrosão (E_{corr}): Ocorre quando o eletrodo de trabalho é imerso no eletrólito sem a aplicação de corrente;
- 2- Aumento do potencial de corrosão (E_{corr}) até atingir um potencial de passivação (E_{pp}): Aumenta-se a corrente até atingir a corrente crítica de passivação (i_{pp}). Após isso, o material se encontra em um estado passivo, ao qual se verifica uma queda de corrente para um valor i_{rp} (corrente de residual de passivação), se mantendo constante mesmo com o aumento de potencial.
- 3- Aumento do potencial de passivação até valores superiores a um dado potencial crítico (E_{r}): aumento da corrente e conseqüentemente a destruição do filme protetivo, sofrendo possivelmente corrosão localizada.

Assim sendo, esse gráfico experimental fornece dados sobre o material a ser estudado se o mesmo está em um estado passivo, ou seja, se resiste a corrosão, ou não, gerando valores do potencial ao qual ocorre a destruição da camada protetiva (CALDEIRA, 2011).

5 MATERIAL E MÉTODOS

A metodologia empregada nesta pesquisa (abordagem quantitativa) é de caráter exploratório, foi desenvolvida, a partir de referências bibliográficas e testes experimentais. Para o processo de anodização, um aparato composto por uma célula eletrolítica e três fontes de tensão DC foram utilizadas. As principais técnicas analíticas empregadas neste trabalho foram: Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), Espectroscopia Raman (ER) e confocal, além da Difração de Raios X (DRX), e testes eletroquímicos.

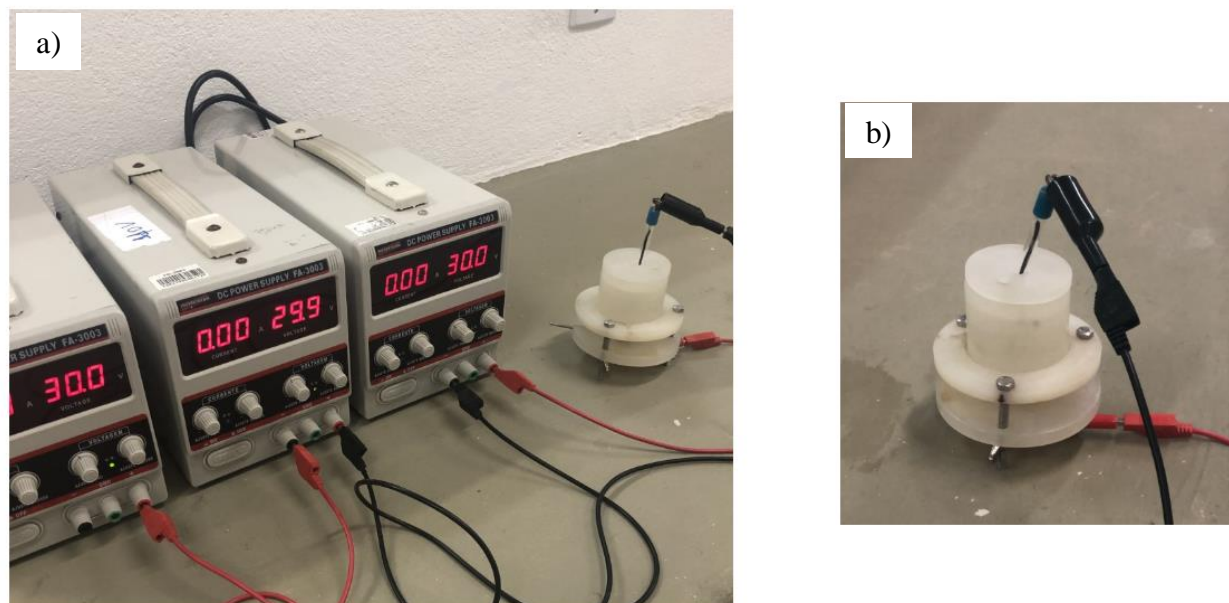
5.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

O material utilizado para confeccionar as amostras dos eletrodos de trabalho a serem estudados neste trabalho foi a liga de Titânio Ti-6Al-7Nb. As barras cilíndricas de 1cm diâmetro foram obtidas pela *Baoji Xinnuo New Metal Materials*, China, com composição química, microestrutura e propriedades mecânicas de acordo com a exigência de ASTM: F1295-11. Três amostras foram cortadas com o auxílio de uma serra fita. As espessuras de cada amostra são de aproximadamente 10mm e 5mm. Houve a preocupação em realizar o lixamento dessas amostras a fim de se obter uma superfície plana e livre de riscos. Para isso, foram utilizadas lixas de carvão de silício de granulometria 600 mesh. Após este processo, as amostras foram limpas com água deionizada e secas a temperatura ambiente.

5.2 OXIDAÇÃO ANÓDICA

Para o processo de anodização por MAO, um aparato composto por uma célula eletrolítica, um eletrodo de referência e um de trabalho, e três fontes de tensão DC de 30V cada da marca *Instrutherm*, modelo FA-3003mr foram utilizados no Laboratório de Materiais e Eletroquímica na Universidade Federal Fluminense (UFF), conforme ilustrado na Figura 16.

Figura 16: Oxidação anódica. a) Configuração final do aparato. b) Detalhe da célula eletroquímica.



Fonte: Próprio autor (2019).

A solução eletrolítica foi uma mistura alcalina de hidróxido e potássio (KOH - massa molecular 56,1056 g/mol) da marca Vetec com 85% de pureza e silicato de sódio (Na_2SiO_3 - massa molecular 122,06 g/mol) da marca Aldrich com 95% de pureza, nas seguintes concentrações 3mol/L e 1,1 mol/L, respectivamente. A quantidade em gramas de KOH e Na_2SiO_3 foram devidamente calculadas e pesadas resultando em 84,157g e 116,675g respectivamente. Posteriormente, foram diluídas em água deionizada em um balão volumétrico de 500 ml. As anodizações foram realizadas em duas temperaturas diferentes: 25°C e a -27°C em um intervalo de tempo de 30 segundos a 90V. Para o processo de oxidação em temperatura negativa, utilizou-se de um freezer comercial da marca Klimaquip, modelo CCK 170. O eletrólito ficou dentro do equipamento a -27°C para atingir o equilíbrio térmico, e posteriormente a célula eletroquímica também foi inserida dentro do freezer, conforme Figura 17.

Figura 17: Aparato eletroquímico realizado a -27°C .



Fonte: Próprio autor (2019).

O eletrodo de referência consistia em um fio de prata recoberto por uma camada de cloreto de prata em contato com uma solução de cloreto de potássio saturada ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$), envolto por um tubo de vidro e soldado a um fio metálico. O fio metálico proporciona microtrincas no tubo de vidro permitindo o contato iônico da solução interna do eletrodo com a solução do trabalho. Utilizou-se uma célula eletroquímica de Politetrafluoretileno (PTFE) que continha um orifício em sua tampa para a entrada do eletrodo de referência. Para o eletrodo de trabalho, o mesmo foi conectado e vedado ao corpo da célula por um “o-ring” situado na parte de inferior da célula. Pode se observar na Figura 18, uma amostra antes e após a oxidação anódica.

Figura 18: Amostras antes e depois do processo de oxidação anódica.



Fonte: Próprio autor (2019).

As amostras, depois da anodização nas diferentes temperaturas, apresentaram em suas superfícies uma camada de produto de corrosão com tonalidade cinza, no formato circular idêntico as dimensões do o-ring usado para vedar a célula eletroquímica.

5.3. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MICRO ESTRUTURAL DAS AMOSTRAS

5.3.1 DIFRAÇÃO POR RAIOS X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas no laboratório de Difração de Raios-X no Instituto Militar de Engenharia (IME) na cidade do Rio de Janeiro. Para a identificação dos óxidos e das fases cristalinas presentes nas amostras formadas através do processo de anodização, foi utilizado um difratômetro da marca *PANalytical*, modelo X'Pert PRO, com filamento de cobre ($K\alpha = 1,790307 \text{ \AA}$), compreendendo a faixa de 20 a 70°, com passo de 0,02°. O equipamento utilizado está representado na Figura 19.

Figura 19: Equipamento Utilizado para Difração de Raios - X.



Fonte: Próprio autor (2019).

5.3.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Para aquisição dos espectros Raman, as amostras anodizadas foram analisadas pelo equipamento Renishaw InVia Reflex, acoplado a um microscópio Leica, de resolução 4cm^{-1} do Laboratório de Espectroscopia Molecular do Instituto de Química da USP (LEM IQUSP).

Figura 20: Equipamento utilizado para espectroscopia Raman do LEM IQUSP.



Fonte: Próprio autor (2020).

Em cada amostra estudada, foram realizados no mínimo três pontos de medição, ajustando o protocolo de aquisição de dados (potência do laser, comprimento de onda, lente, faixa de aquisição, etc.). A seguir está a descrição dos dados finais de cada amostra:

Amostra 25°C: 532nm, 10% laser, 20x lente = faixa entre 130 e 3200 cm^{-1}

Amostra -27°C: 532nm, 50% laser, 20x lente = faixa entre 130 e 3200 cm^{-1}

5.3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Para as análises morfológicas das amostras anodizadas, a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada utilizando um equipamento do fabricante FEI, modelo Quanta 250 FEG instalado no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Instituto Militar de Engenharia (IME), conforme ilustrado na Figura 21.

Figura 21: Equipamento de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizado no laboratório do IME.



Fonte: Próprio Autor (2019).

As magnificações das imagens obtidas foram de 500x, 1.000x, 5.000x. A incorporação dos elementos do eletrólito na camada foi determinada através dos espectros EDS (fabricante Bruker, modelo XFlash Detector 5030) gerados a partir das imagens MEV com magnificação de 500 X. Para obtenção de melhores imagens, as amostras foram recobertas com cobre.

5.3.4 MICROSCOPIA CONFOCAL

Para a análise de microscopia confocal foi utilizado o Micorscópico confocal interferométrico Leica DCM3D do Laboratório Multiusuários de Caracterização de Materiais (LMCM). Este microscópio é capaz de realizar o monitoramento da topografia da superfície e medir a rugosidade da superfície e a configuração do mesmo foi determinada com base na

Norma DIN 4768 (ISSO 4288, 2008). Todas as medições foram realizadas em um ambiente controlado com aproximadamente 40% de umidade e 23 ° C (temperatura ambiente).

Figura 22: Equipamento de Microscopia Confocal do Laboratório LMCM.



Fonte: Próprio Autor (2020).

5.4 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

Medidas do potencial em circuito aberto (OCP) em função do tempo, curvas de polarização potenciodinâmica e a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram as técnicas realizadas neste trabalho. As amostras com o filme de óxido crescidos pela oxidação

anódica e também uma de referência (branco) sem tratamento de anodização foram analisadas.

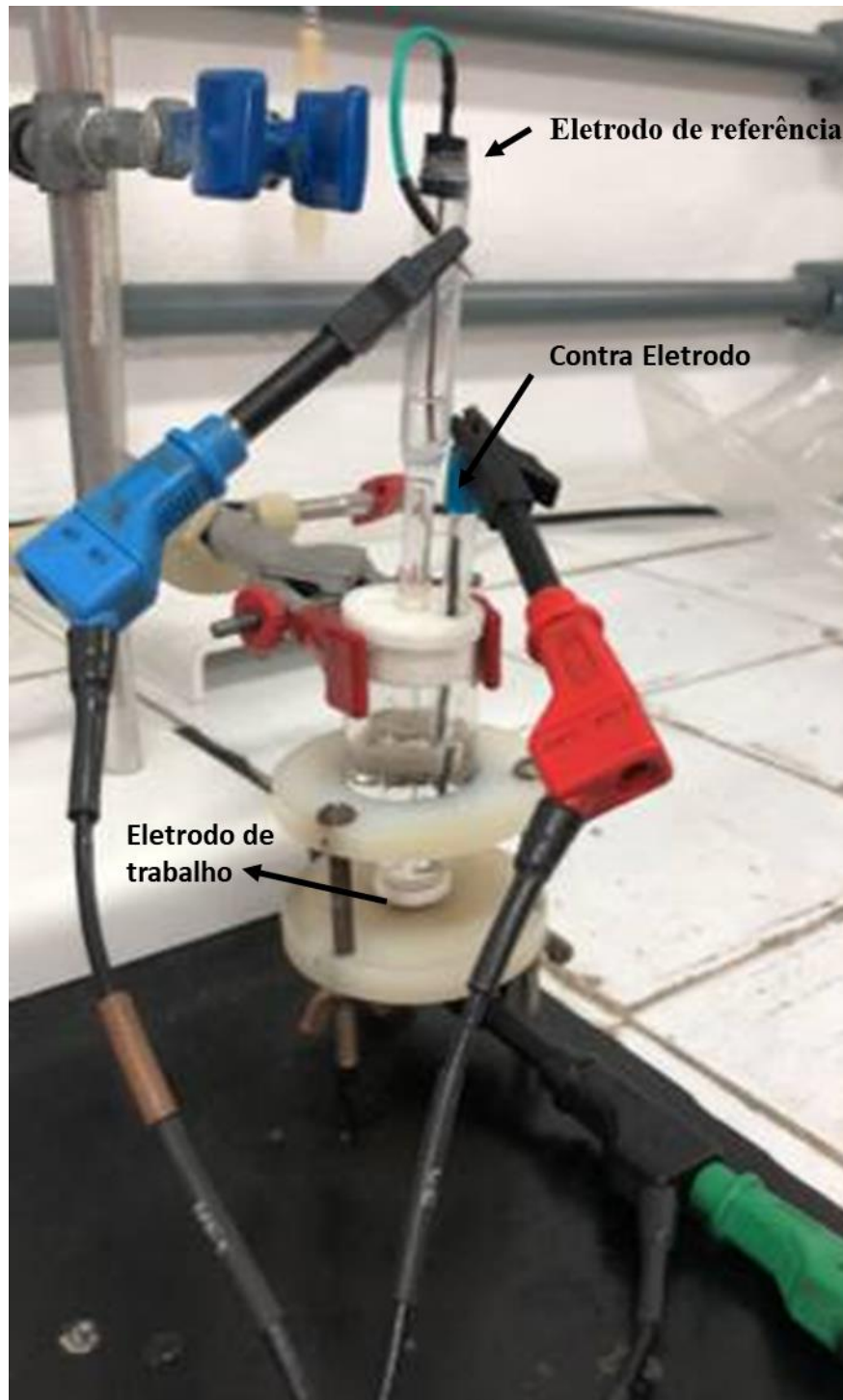
5.4.1 MEDIDAS DE POTENCIAL A CIRCUITO ABERTO (OCP)

Para as medidas de OCP, foi utilizada uma célula eletroquímica do tipo Tait de três eletrodos especificados a seguir (HOLLER et al, 2009).:

- **Eletrodo de referência:** Ag|AgCl|KCl_{sat.}. Utilizado para manter o potencial constante, independente do eletrólito;
- **Eletrodo de trabalho (anodo):** Amostras de Ligas de titânio – Ti-6Al-7Nb.
- **Contra eletrodo auxiliar (catodo):** Confeccionado com um fio de platina. Permite o transporte de corrente entre a fonte e o eletrodo de trabalho através da solução aquosa.

Os eletrodos foram conectados a um potenciostat/galvanostat (Modulab, Solartron Analytical). A Figura 23 ilustra o aparato feito para a medição eletroquímica, com os eletrodos de trabalho (ET), referência (ER) e contra-eletrodo.

Figura 23: Detalhe da célula eletroquímica para as medidas eletroquímicas.



Fonte: Próprio autor (2019).

As medidas de OCP foram conduzidas durante 30 minutos, aproximadamente, enquanto os eletrodos estavam mergulhados em solução de *Hank*, cuja composição se encontra na Tabela 6. A solução de *Hank* imita o fluido corporal humano.

Tabela 6: Solução de *Hank* utilizada neste estudo.

Substâncias	Composição química da solução de <i>Hank</i> (g/L)	Pureza	Marca
NaCl	8,006	99%	Dinâmica
CaCl ₂ .2H ₂ O	0,233	99%	Dinâmica
MgSO ₄	0,096	96%	Dinâmica
KCl	0,403	98%	Dinâmica
KH ₂ PO ₄	0,054	99,5%	Alphatec
Na ₂ HPO ₄	0,043	99%	Alphatec
D-Glucose	1,009	99%	Alphatec
NaHCO ₃	0,353	99,7%	Vetec

Fonte: (ABIDIN et al., 2010).

5.4.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)

Para o ensaio de EIS foi utilizado o mesmo aparato detalhado na Figura 23 na mesma solução de *Hank* anterior. As medidas foram feitas com potencial DC de circuito aberto após 30min de imersão da amostra na solução, numa faixa de 100kHz a 10mHz, com uma amplitude de perturbação de 10mV (rms).

5.4.3 CURVA DE POLARIZAÇÃO CÍCLICA (CP)

Para a obtenção das CPs, os experimentos foram feitos durante um período de 30 minutos, aproximadamente, dos eletrodos imersos em solução de *Hank*, cuja composição já foi mostrada na Tabela 6. Após a estabilização do potencial de circuito aberto, as medidas foram obtidas com a aplicação de um range de potencial de -100 mV vs. OCP a 1,0 V vs. OCP a uma taxa de varredura de 1 mV/s, afim de se verificar o deslocamento do potencial de corrosão e a densidade de corrente. O esquema apresentado anteriormente através da Figura 23 para a obtenção das medidas eletroquímicas anteriores, foi a mesma utilizada para a obtenção da curva de polarização.

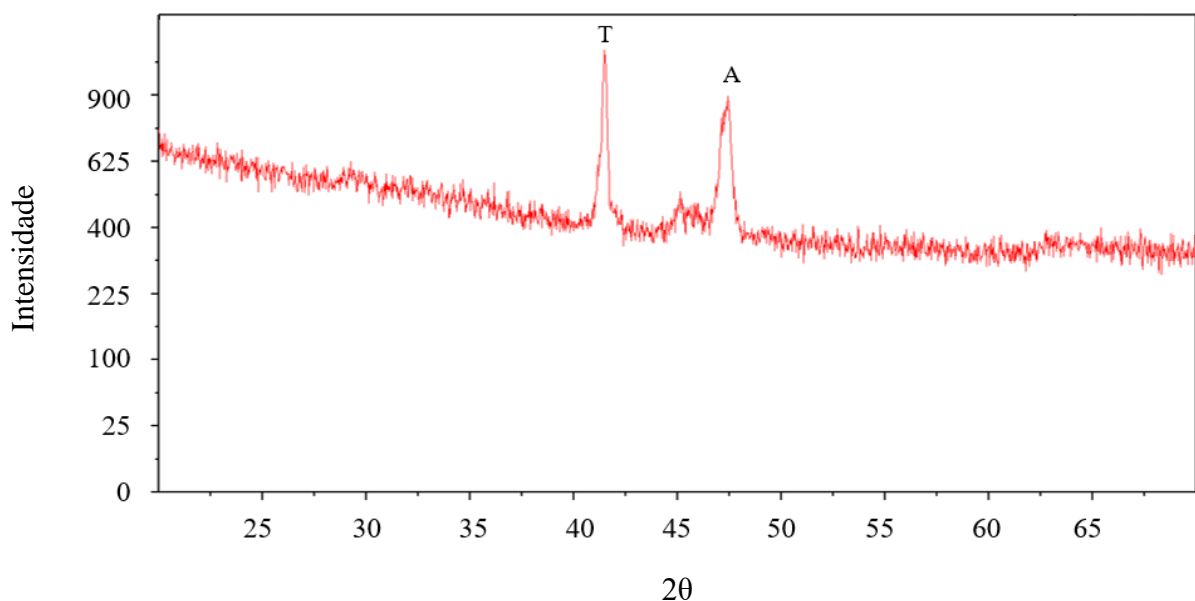
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados experimentais.

6.1 FASES DOS ÓXIDOS DE TITÂNIO

Os difratogramas foram obtidos com θ fixo, compreendendo um intervalo de 20° a 70° . As Figuras 24 e 25 mostram os difratogramas de DRX para as amostras anodizadas em diferentes temperaturas. A primeira imagem refere-se ao resultado obtido da amostra anodizada em temperatura ambiente. Notam-se picos bem definidos, mas este resultado mostrou que os parâmetros adotados não proporcionaram o aparecimento claro de picos relacionados às formas cristalinas dos óxidos de Titânio. Entretanto, baseado em estudos anteriores comparativos, é possível verificar a presença de dois picos bem intensos, que se encontram em aproximadamente 40° e 47° . O pico próximo a 40° parece ser de titânio metálico e o em 47° , TiO_2 na fase anatase, indicados no gráfico pelas letras “T” e “A”, respectivamente (KRZAKAŁA, et al., 2018).

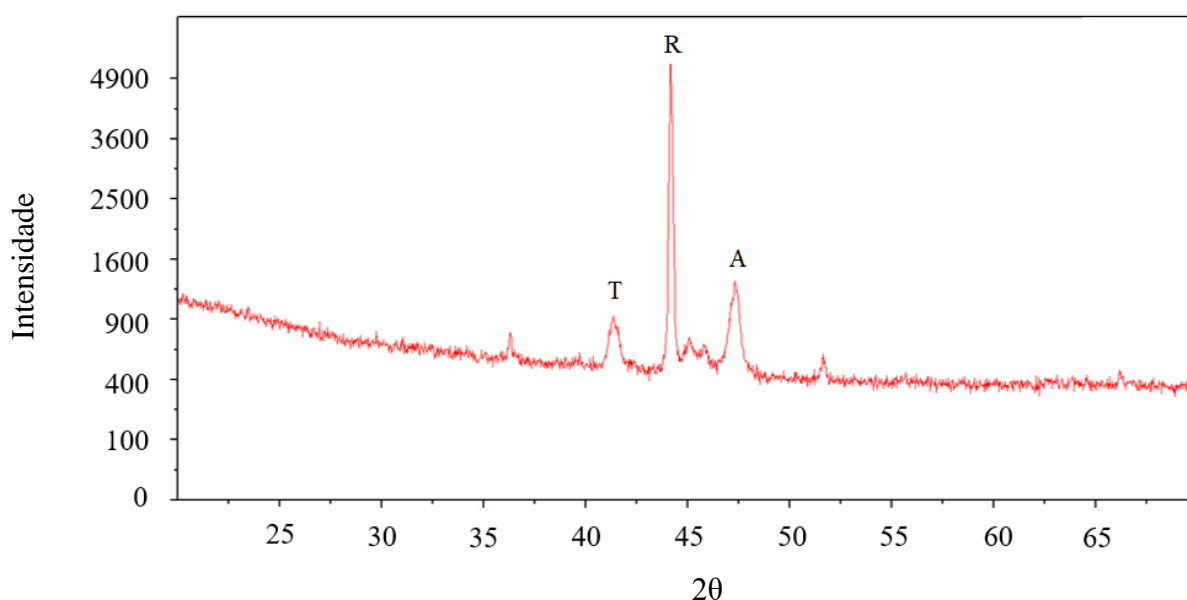
Figura 24: Difratograma obtido da liga Ti-6Al-7Nb após processo de oxidação anódica a temperatura ambiente (25°C).



Fonte: Próprio autor (2019)

Para a amostra anodizada em temperatura negativa, a -27°C , os resultados mostraram-se mais claros e definidos. A partir da figura 25, nota-se claramente três picos mais intensos em aproximadamente 40 , 45 e 47° . Novamente, o de 40° foi associado ao titânio metálico, o de 45° a fase rutilo e a 47° a fase anatase, representados no gráfico pelas letras “T”, “R”, e “A”, respectivamente. Esse resultado mostra que a mudança da temperatura provocou modificações estruturais no filme (FAZEL, *et al.*, 2018).

Figura 25: Difratoograma obtido da liga Ti-6Al-7Nb após processo de oxidação anódica a -27°C .

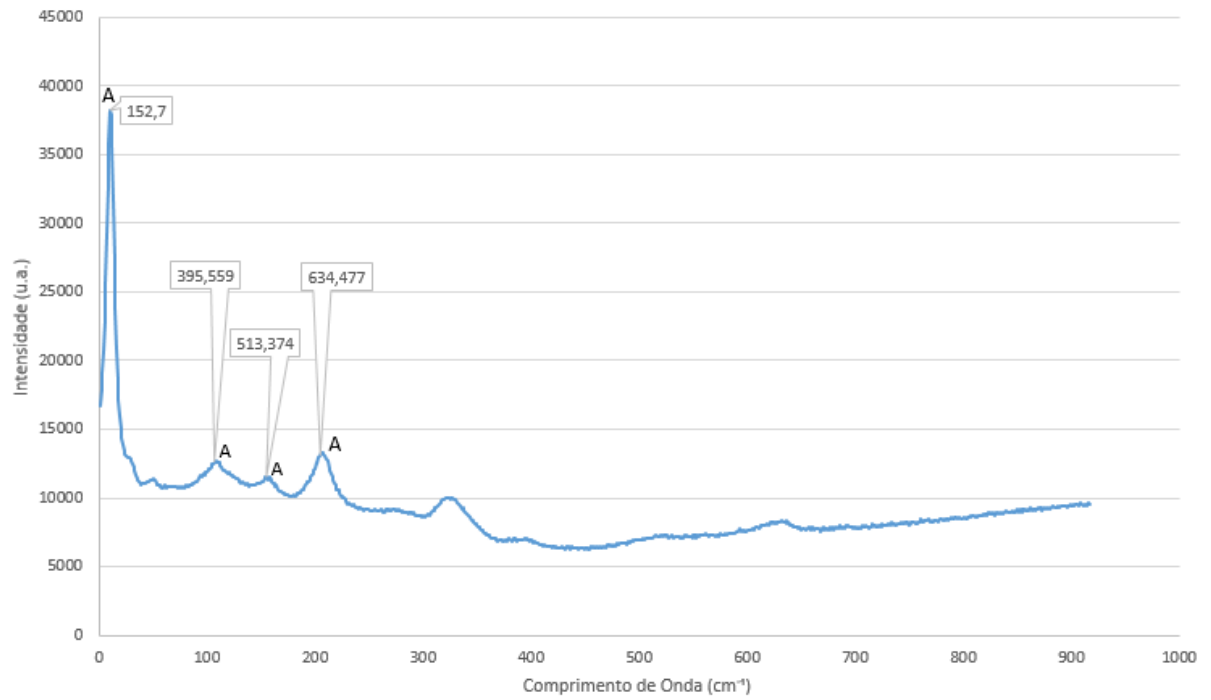


Fonte: Próprio autor (2019)

6.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

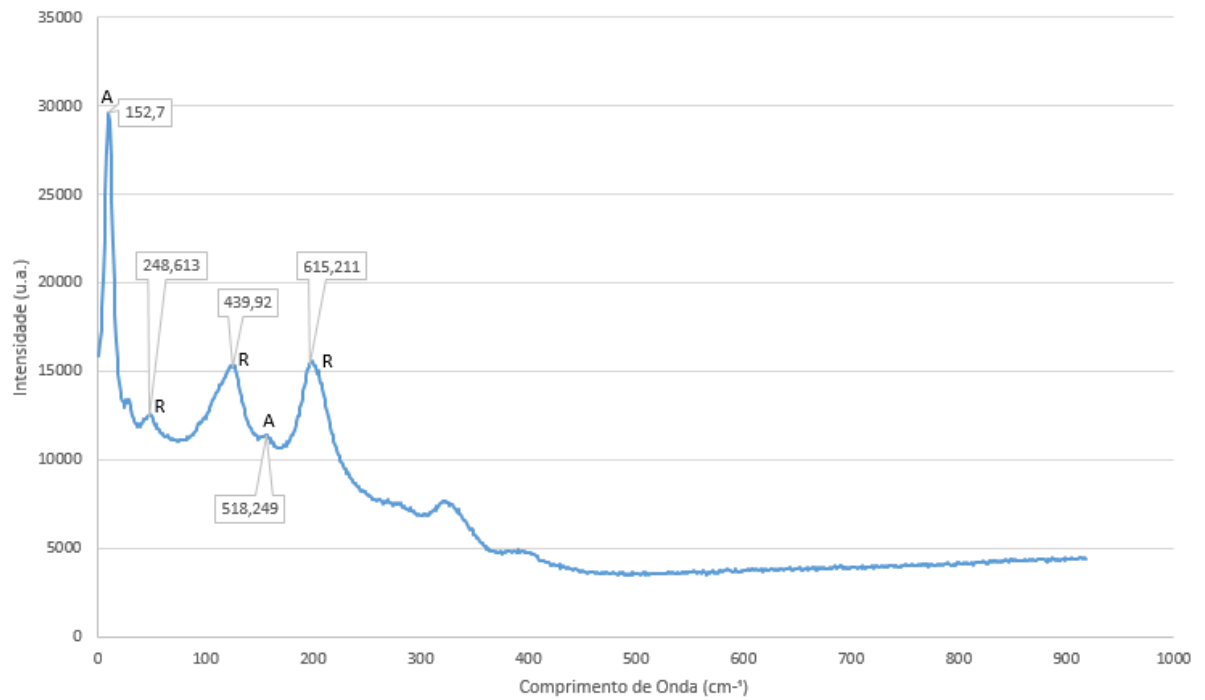
Os resultados das análises realizadas nas amostras anodizadas a 25°C e a -27°C por espectroscopia de Raman estão presentes nas figuras a seguir. O dióxido de titânio avaliado nesta liga de titânio em questão apresenta duas fases cristalinas, a anatase e o rutilo. Os modos vibracionais de espectroscopia Raman utilizado nesta pesquisa pertencem às seguintes representações: $A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$ (anatase) e $A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g$ (rutilo) (BONANCÊA, 2005).

Figura 26: Espectro de Raman da amostra anodizada a 25°C.



Fonte: Próprio autor (2020)

Figura 27: Espectro de Raman da amostra anodizada a - 27°C.



Fonte: Próprio autor (2020)

Na Tabela 7 são apresentadas as frequências Raman das duas fases cristalinas do dióxido de titânio estudadas neste trabalho.

Tabela 7: Frequências e espécies de simetria dos modos vibracionais característicos das duas principais formas cristalinas do TiO₂.

Simetria	Anatase (cm⁻¹)	Rutilo (cm⁻¹)
E _g	143	
B _{1g}		245
B _{1g}	395	
E _g		425
B _{1g} + A _{1g}	515	
A _{1g}		605
E _g	635	

Fonte: BONANCEA, 2005.

Através das imagens obtidas e dos espectros de Raman gerados das amostras anodizadas a temperatura ambiente e a temperatura negativa, e comparando esses resultados com os valores apresentados na Tabela 7, é possível observar que em ambas as análises fica evidente a presença de TiO₂ na fase anatase. No gráfico da Figura 26, verifica-se somente picos de espectros da fase cristalina anatase, representados pela letra “A”, com os seguintes comprimentos de onda: 152,7cm⁻¹, 395,7cm⁻¹, 513,4cm⁻¹, 634,5cm⁻¹.

Analisando os resultados do gráfico da Figura 27, os picos de Raman estão mais intensos e definidos na amostra anodizada a -27°C, indicando uma maior cristalinidade do TiO₂ formado na temperatura abaixo de zero. Podemos observar que além da fase anatase, a fase rutilo (representada pela letra “R”) foi detectada através dos espectros de Raman. As

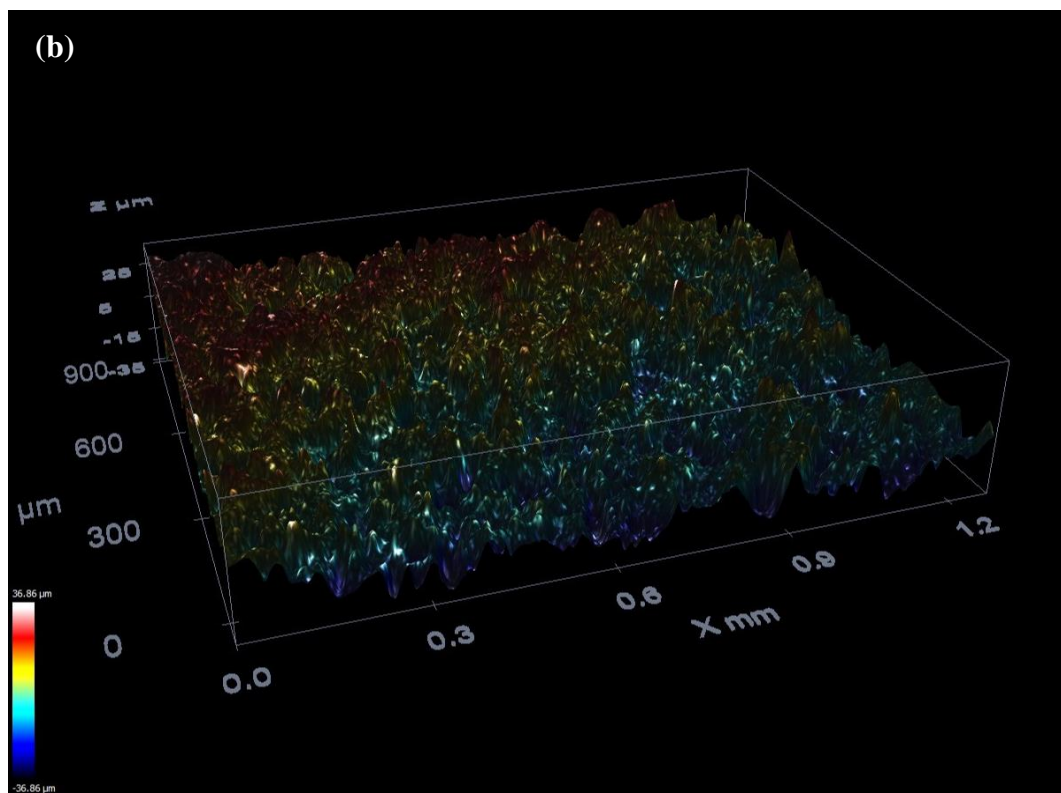
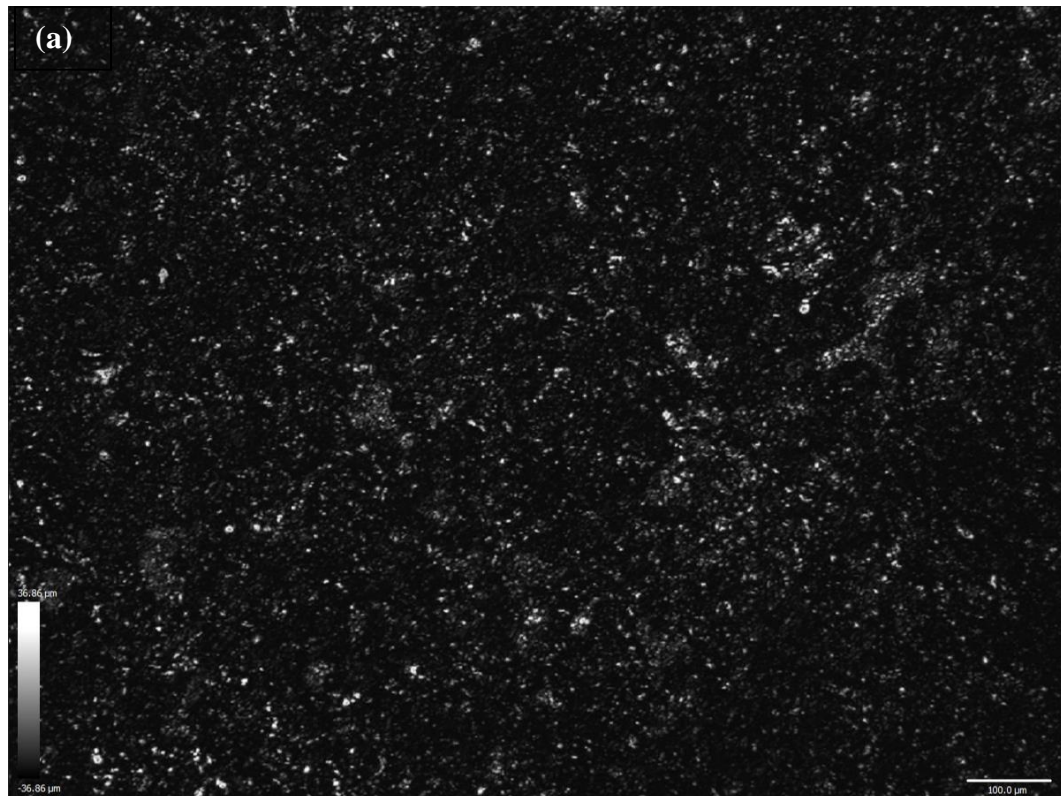
fases encontradas nesse espectro possui os seguintes comprimentos de onda: $152,7\text{cm}^{-1}$ (anatase), $248,6\text{cm}^{-1}$ (rutilo), $439,9\text{cm}^{-1}$ (rutilo), $518,3\text{cm}^{-1}$ (anatase), $615,2\text{cm}^{-1}$ (rutilo).

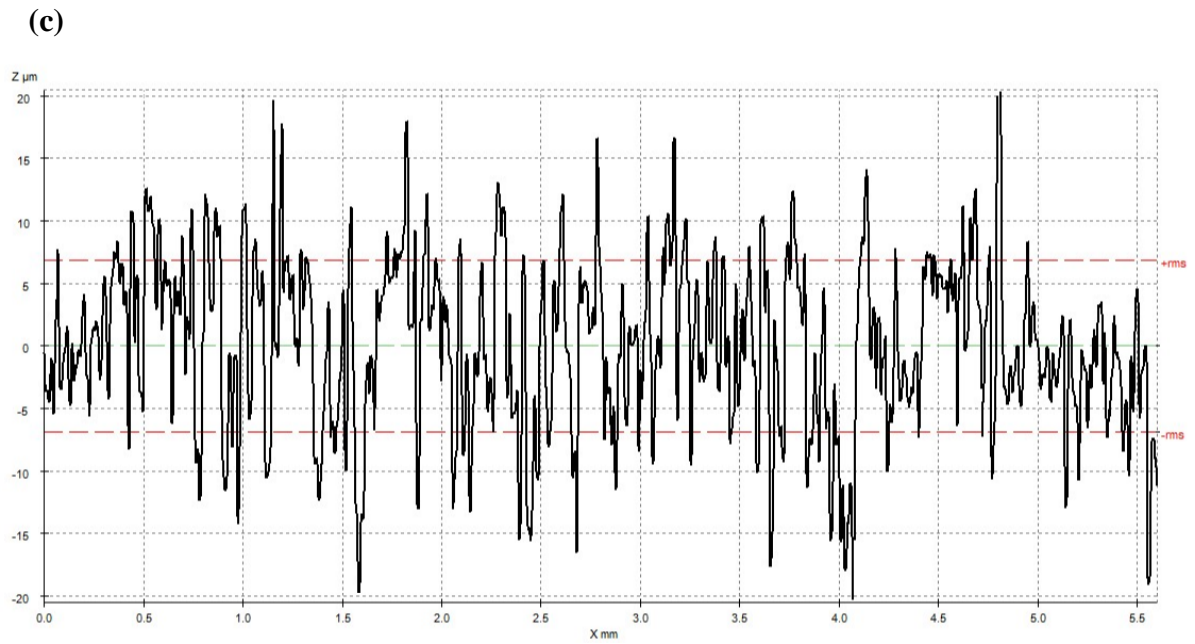
Desta forma, conclui-se através dos espectros de Raman, que o filme protetivo criado pelo processo de anodização produziu óxidos de titânio, que são eficazes na proteção e resistência à corrosão. Podemos destacar ainda que a anodização realizada em temperatura negativa se mostrou mais resistente que a amostra anodizada em temperatura ambiente, pois através da ferramenta de caracterização Raman do TiO_2 utilizada, as duas principais fases cristalinas do dióxido de titânio são encontradas, mostrando que a mudança da temperatura provocou modificações estruturais no filme.

6.4 MICROSCOPIA CONFOCAL

As superfícies das amostras de liga foram analisadas pela técnica de microscopia confocal, cuja finalidade foi examinar a superfície gerada após o processo de anodização utilizando a análise topológica, além de verificar a rugosidade de cada uma. Portanto, as Figuras 28 e 29 mostram os resultados obtidos para as amostras anodizadas a 25°C e a -27°C , respectivamente. Foram geradas imagens microscópicas em 2D, e também da topografia das superfícies em 3D, assim como o gráfico do perfil de uma linha da superfície usada na medida da rugosidade ao longo da região central de cada uma das amostras estudadas.

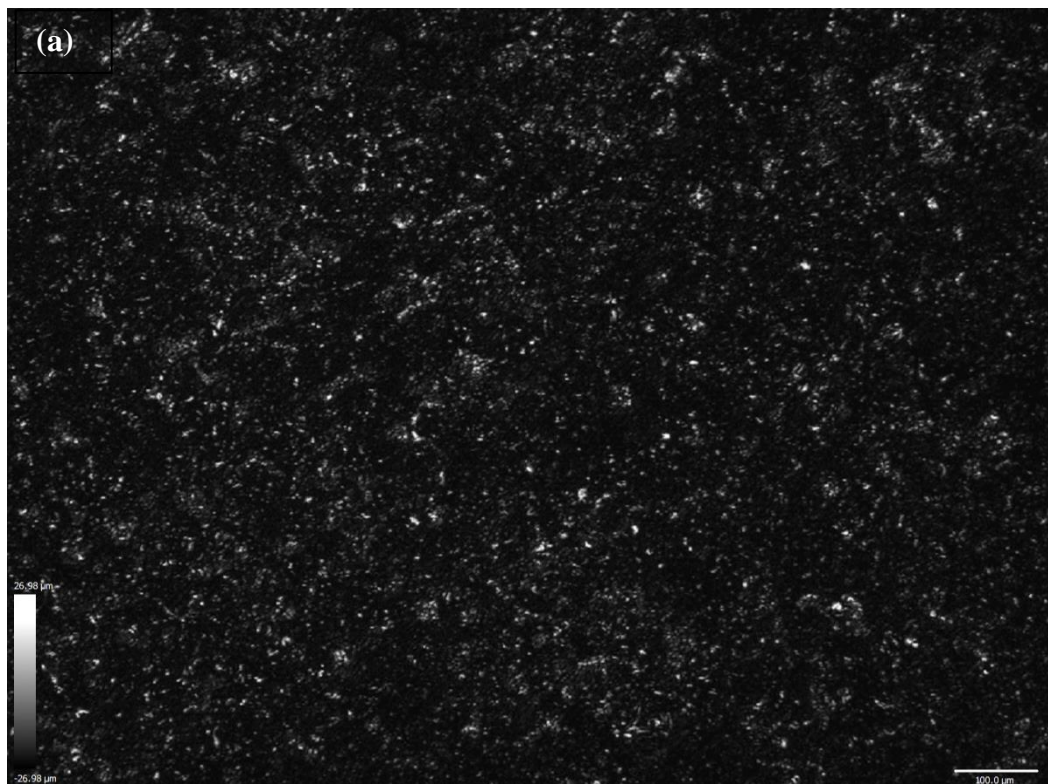
Figura 28: Análise utilizando aumento de 10X da superfície da amostra a 25°C. Em (a) Imagem da superfície da amostra; (b) Topografia; e (c) Perfil da superfície ao longo da região central da amostra.

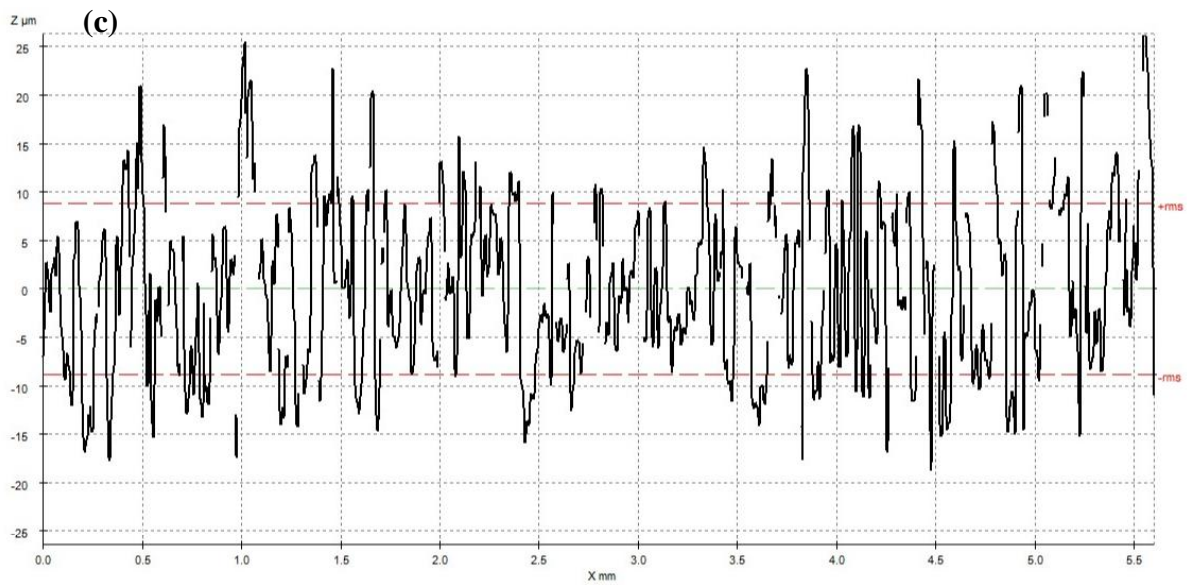
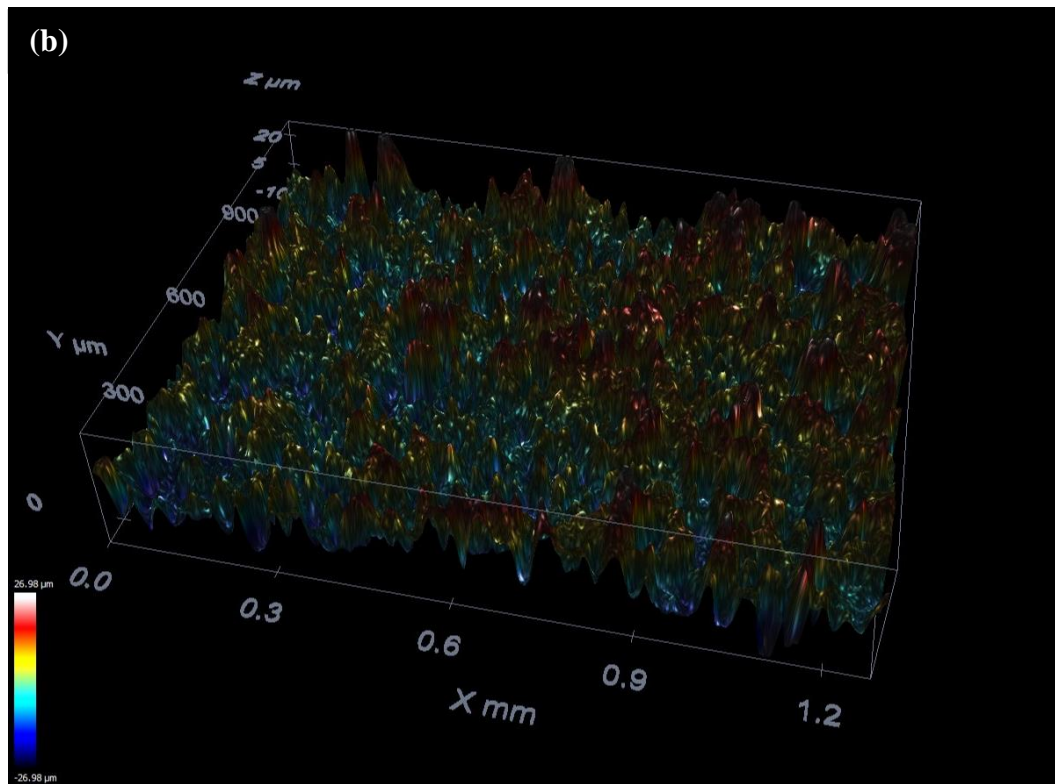




Fonte: Próprio autor (2020)

Figura 29: Análise utilizando aumento de 10X da superfície da amostra a -27°C . Em (a) Imagem da superfície da amostra; (b) Topografia; e (c) Perfil da superfície ao longo da região central da amostra.





Fonte: Próprio autor (2020)

Por meio dos resultados apresentados, os parâmetros topográficos foram calculados, e aplicando filtros de forma, observa-se que a superfície formada é bastante rugosa e irregular para ambas as temperaturas estudadas.

Os valores de rugosidade, a princípio, foram medidos conforme a Norma DIN 4768 / ISO 4288, porém devido ao pequeno tamanho das amostras não foi possível utilizar a mesma.

Conforme a norma, para a seleção do comprimento de amostragem, deve-se obedecer alguns parâmetros pré-determinados. Considerando um perfil aperiódico e que a rugosidade média (R_a) das amostras analisadas estão dentro de uma faixa maior que 2 até $10\mu\text{m}$, o comprimento de amostragem (λ_c) deverá ser 2,5mm. Porém, o comprimento total para a medição das sete linhas deverá ser 175mm (7 linhas multiplicado pelo comprimento de amostragem), sendo portanto insuficiente, já que as amostras tem apenas 10mm de diâmetro. Sendo assim, foi realizado um processo alternativo para se obter as medidas de rugosidade das ligas de titânio. O método multi profile determina que, para se obter a medida da rugosidade de uma amostra através da microscopia confocal deve-se gerar 35 linhas, que irá mapear toda a superfície da amostra. A cada linha gerada é emitido um relatório contendo informações sobre a rugosidade média além de outros parâmetros. De posse de todos esses resultados, foi calculada a rugosidade das amostras através da média de todas as R_a das 35 linhas geradas e para identificar o erro estimado, foi calculado o desvio padrão. O resultado obtido está na Tabela 8.

Tabela 8: Medidas de Rugosidade das amostras de Ti-6Al-7Nb anodizadas a 25°C e a -27°C .

Amostra	Rugosidade média - R_a (μm)	Desvio padrão (μm)
25°C	4,748	0,466
-27°C	6,508	0,959

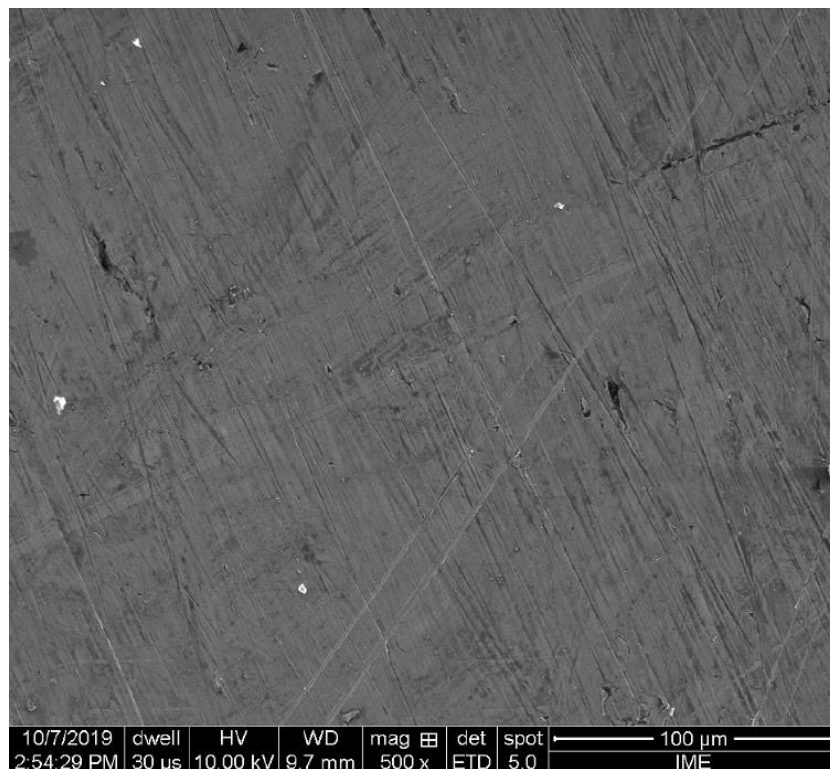
Fonte: Próprio autor (2020)

É possível verificar que através do método multi profile, a rugosidade da amostra anodizada a -27°C foi maior do que aquela feita em temperatura ambiente.

6.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM)

As análises a seguir foram realizadas com o auxílio do SEM do Instituto Militar de Engenharia (IME). Na Figura 30, podemos ver uma imagem da liga de Ti-6Al-7Nb antes do processo de anodização por MAO. Podemos observar apenas os riscos provenientes do processo de lixamento.

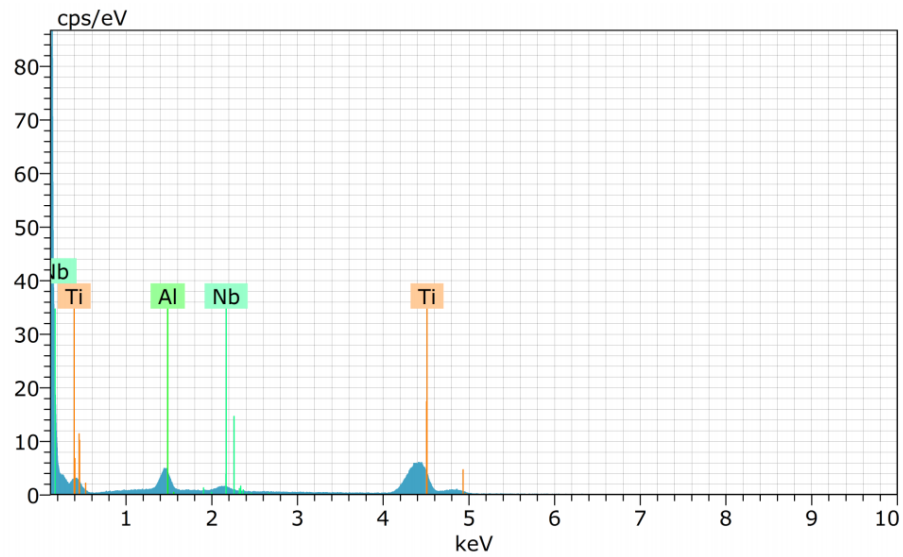
Figura 30: Micrografia do titânio antes do processo de anodização por MAO.



Fonte: Próprio autor (2019)

Na Figura 31 e na Tabela 9, apresenta-se a análise dessa amostra, seus espectros EDS e o percentual em massa dos elementos encontrados nesta amostra. Observa-se que existem somente os elementos da liga Ti-6Al-7Nb, sem nenhuma presença de outro elemento contaminante na superfície.

Figura 31: Espectro EDS da amostra branco da liga de Titânio - Ti-6Al-7Nb.



Fonte: Próprio autor (2019)

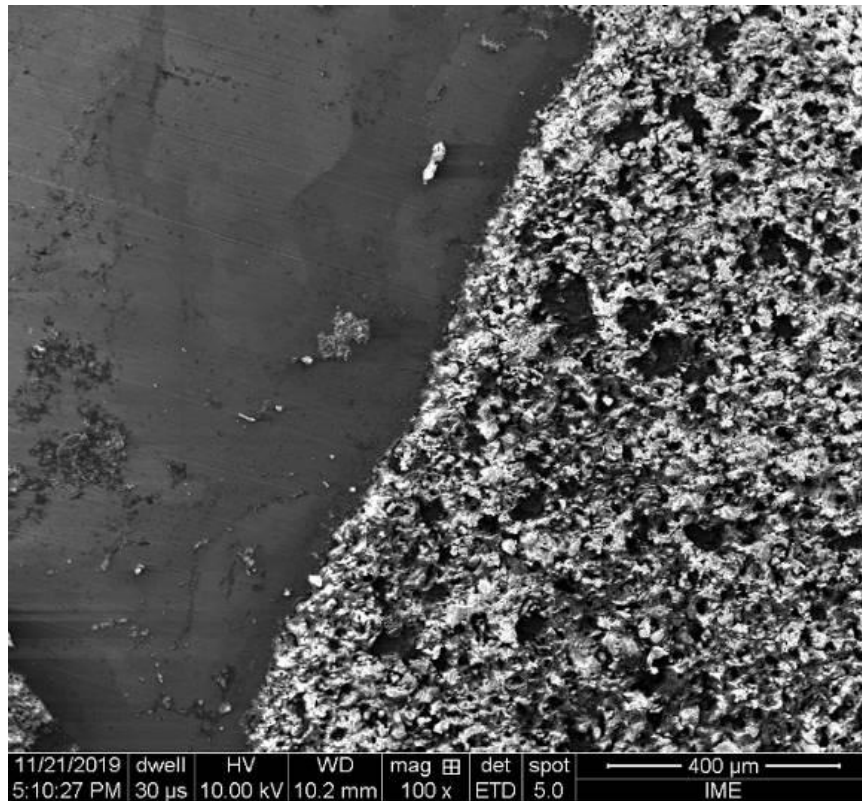
Tabela 9: Percentual em massa dos elementos químicos encontrados na amostra branco.

Elemento Químico	Percentual em massa
Ti	84.90
Al	9.19
Nb	5,91

Fonte: Próprio autor (2019)

Através da Figura 32, é possível observar que o processo de anodização realizado modificou a morfologia da superfície da liga de titânio analisada, criando uma camada de filme de óxido sobre a superfície.

Figura 32: Imagem do MEV da superfície da liga Ti-6Al-7Nb após o processo de anodização.

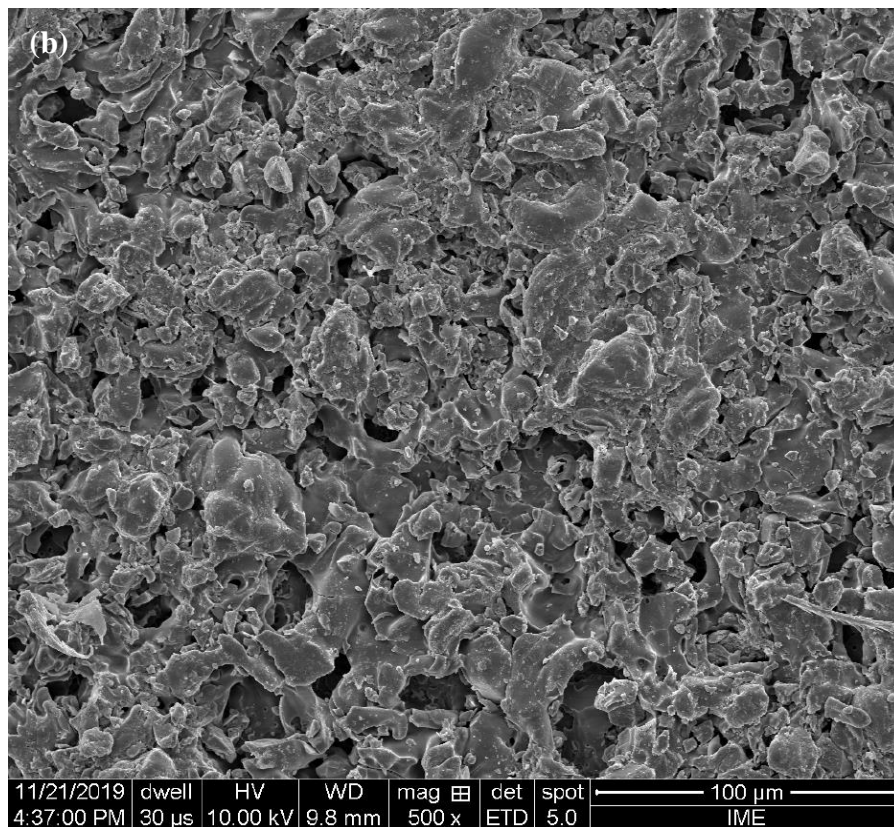
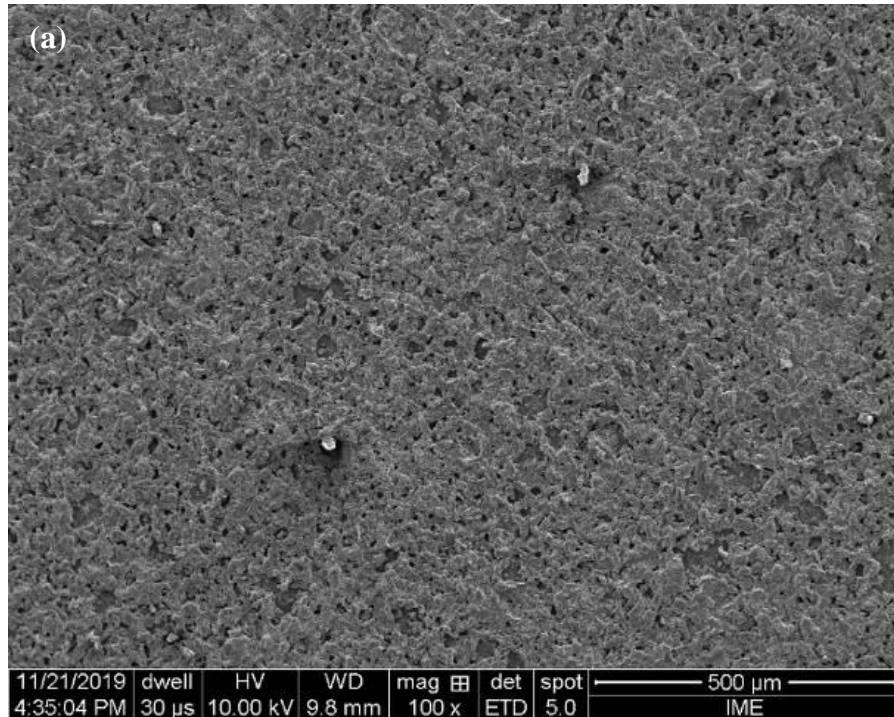


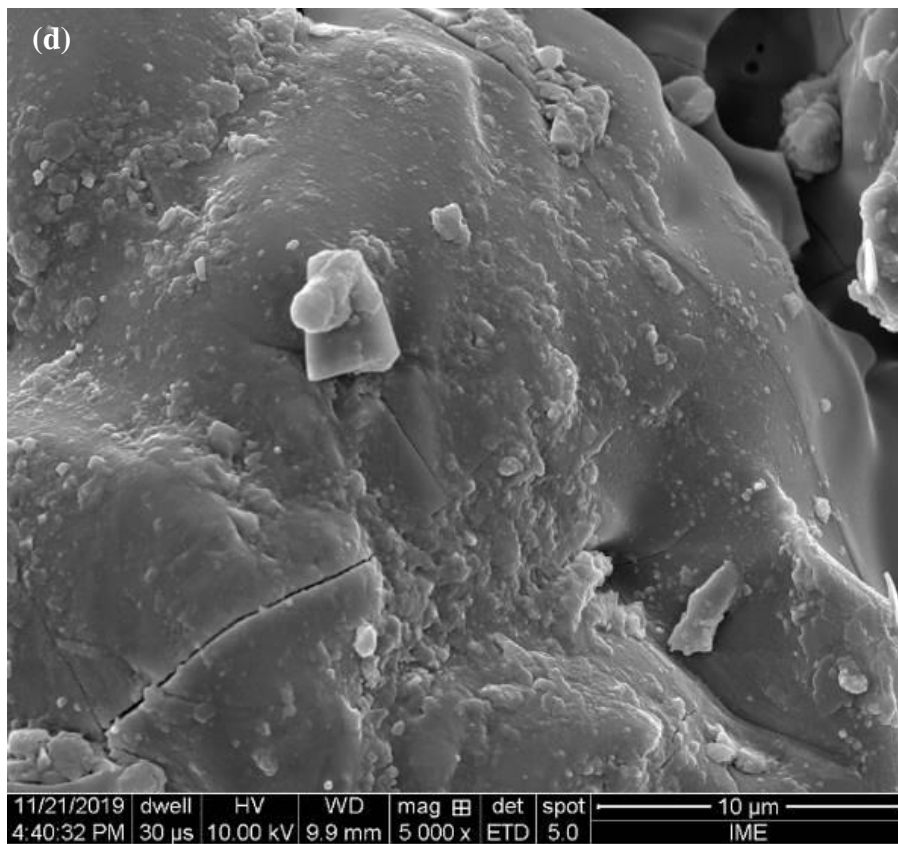
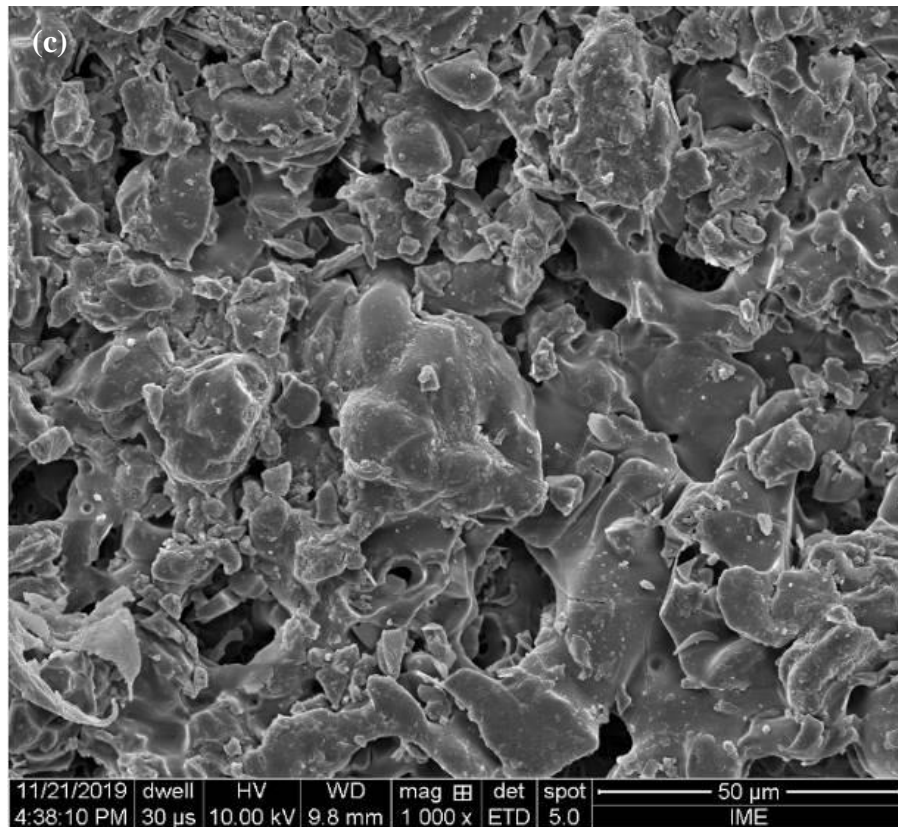
Fonte: Próprio autor (2019)

Verifica-se claramente, que é formado um filme de óxido na superfície da liga de titânio. Trata-se de uma camada de óxido de estrutura aberta e porosa devido às micro-descargas provenientes do processo de anodização. As próximas imagens obtidas através do SEM referem-se ao comparativo dos resultados obtidos das amostras anodizadas em diferentes temperaturas.

Figura 33: Imagens do MEV da liga Ti-6Al-7Nb depois do processo de anodização a 25°C.

Ampliações de 100x (a), 500x (b), 1000x (c) e 5000x (d).

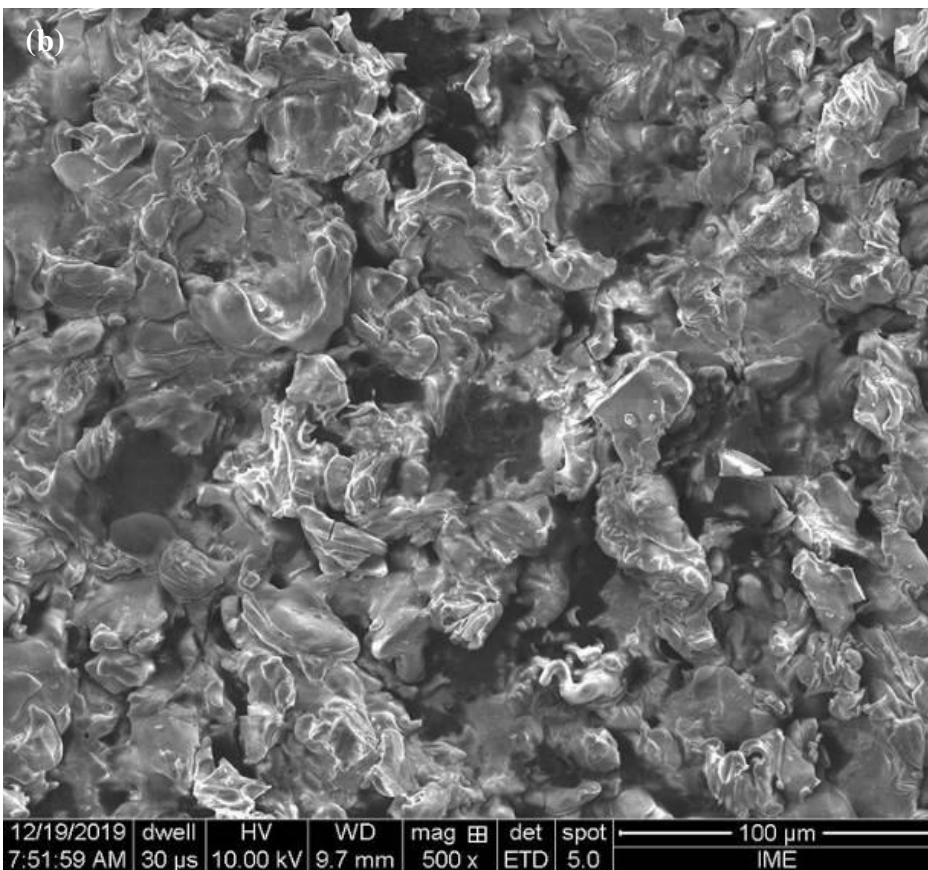
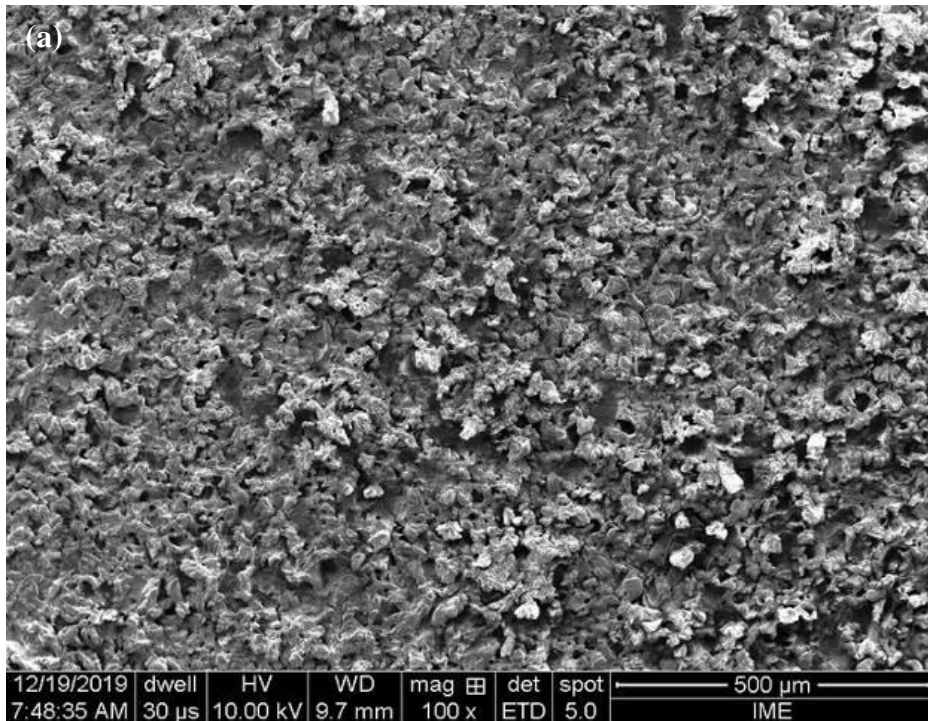


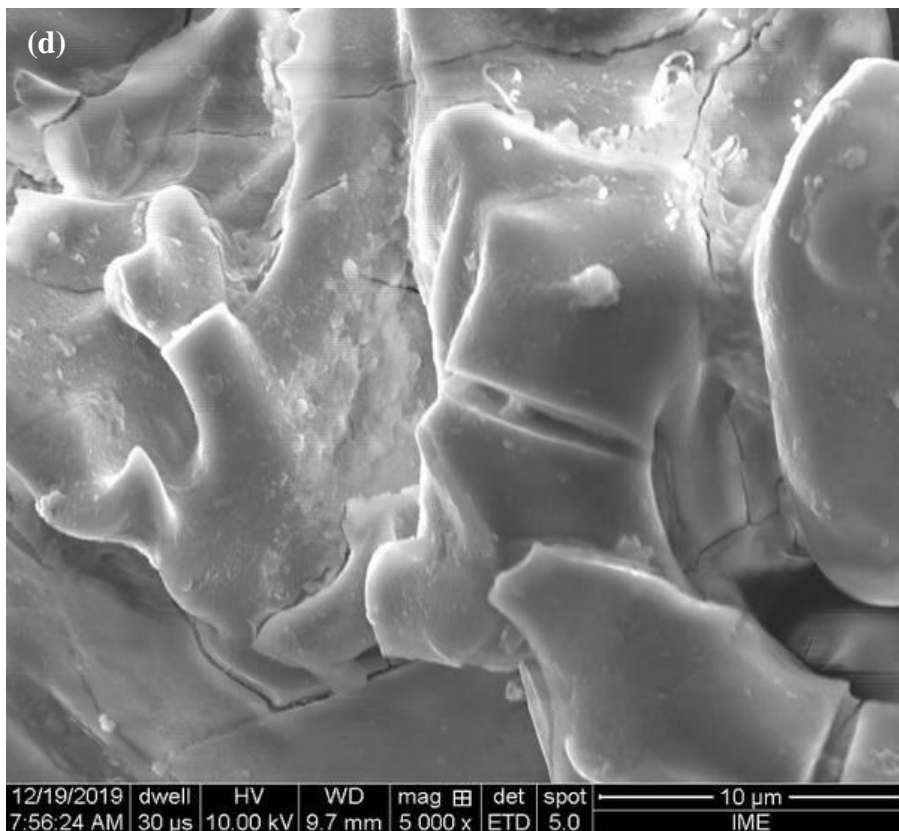
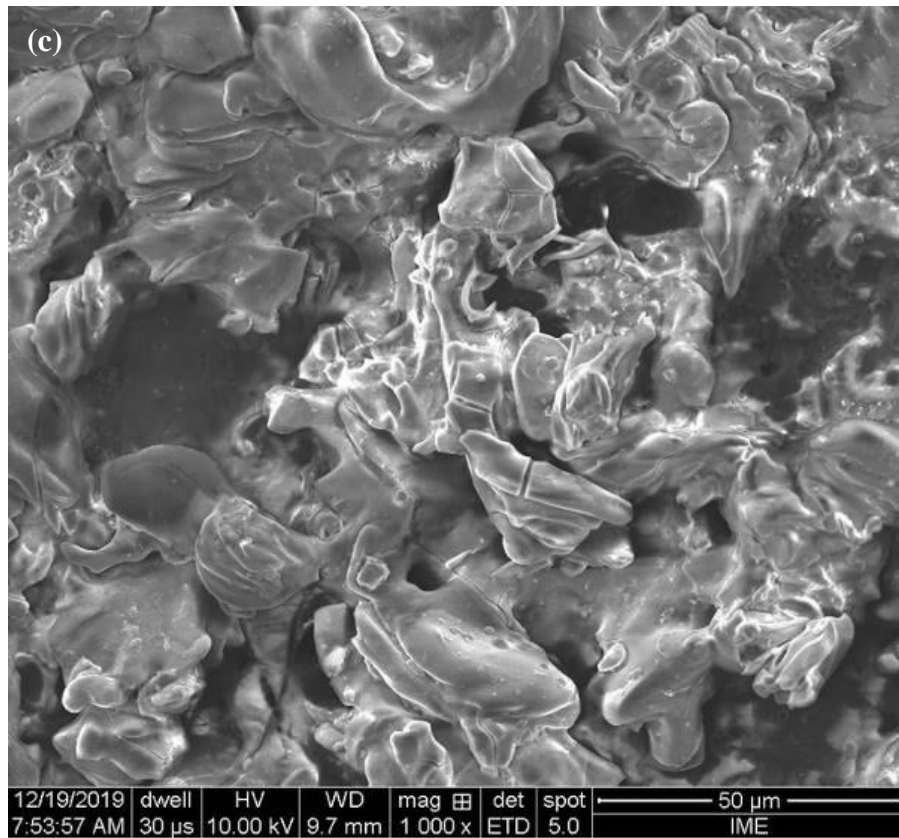


Fonte: Próprio autor (2019)

Figura 34: Imagens do MEV da liga Ti-6Al-7Nb depois do processo de anodização a -27°C .

Ampliações de 100x (a), 500x (b), 1000x (c) e 5000x (d).



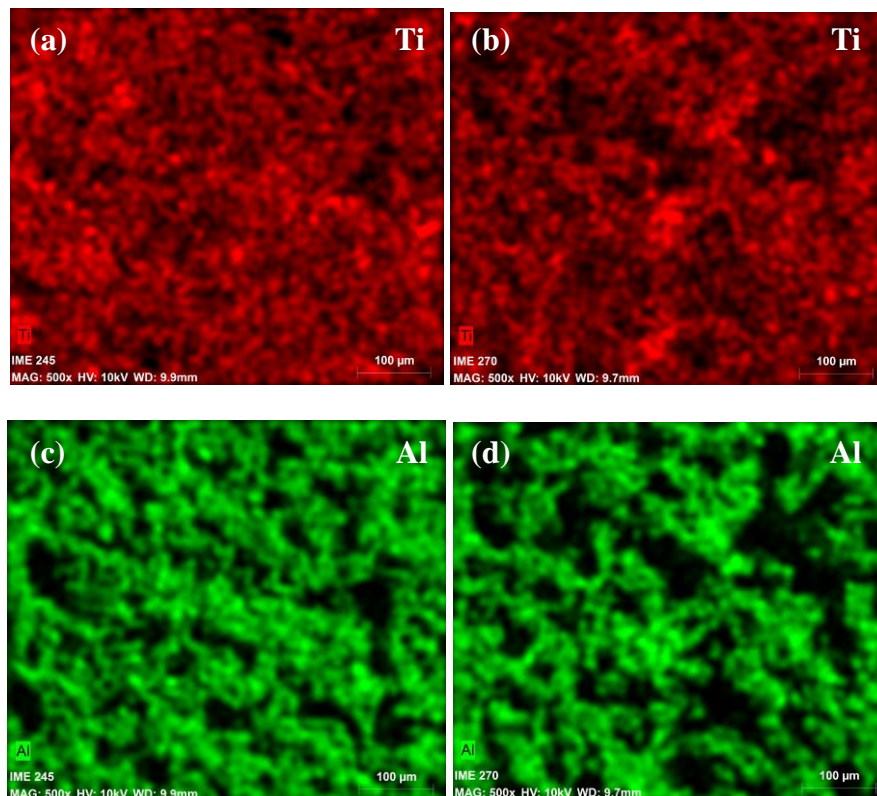


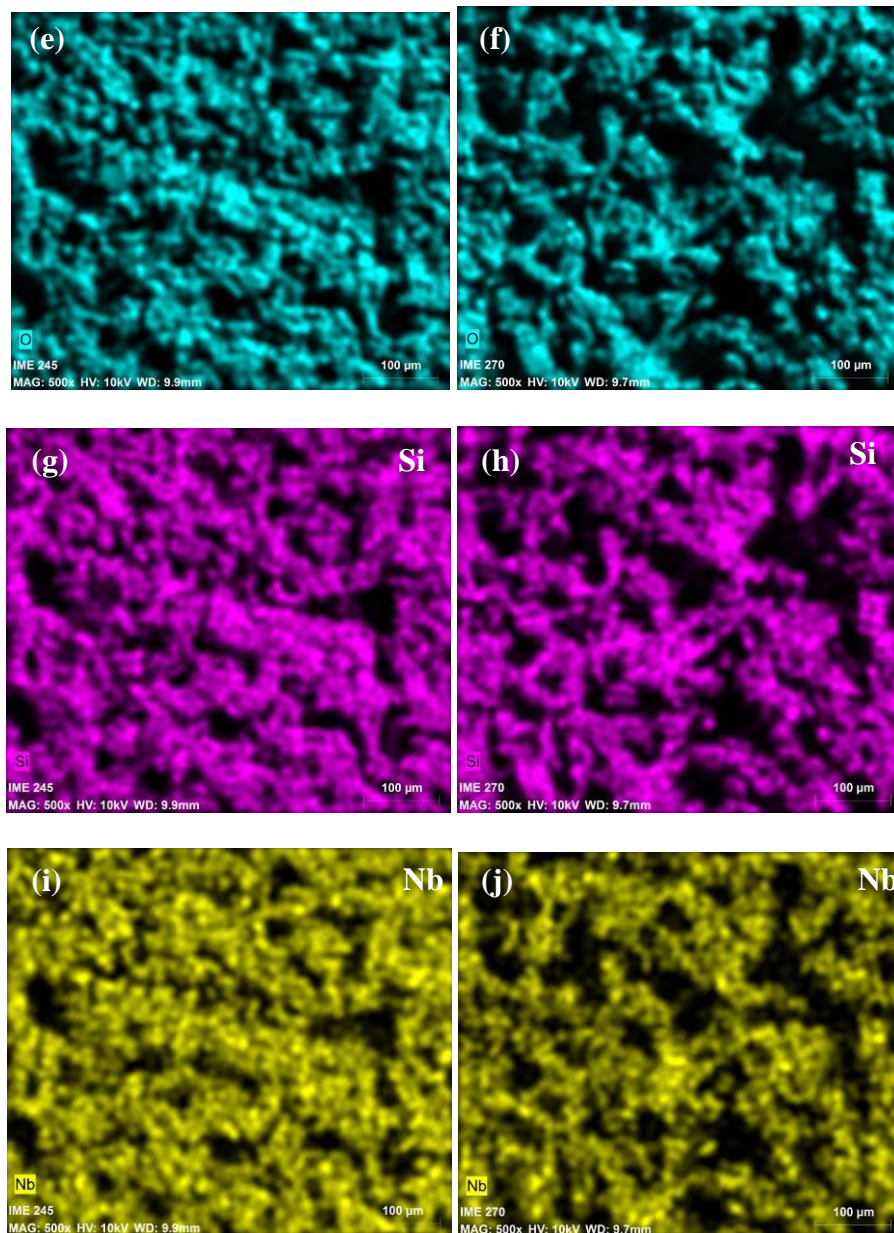
Fonte: Próprio autor (2019)

Observa-se que nas duas superfícies formadas através do processo de anodização, o filme protetivo de óxido de titânio é bastante poroso e rugoso. Essas características são importantes para que o processo de implantes seja um sucesso. A osseointegração necessita que a interface entre organismo e o biomaterial seja porosa, aumentando assim a sua fixação através do crescimento do osso em direção ao revestimento (LUZ, 2013).

Através das análises obtidas com o SEM e EDS pode-se indicar a presença predominante dos seguintes elementos químicos: Ti, Al, O, Si, Nb, encontrados nas duas amostras anodizadas nas diferentes temperaturas, como pode ser observado no espectro obtido na Figura 35.

Figura 35: Espectro EDS das amostras anodizadas a temperatura ambiente (a, c, e, g, i) e a temperatura negativa (b, d, f, h, j). As imagens de SEM obtidas numa ampliação de 500 vezes.



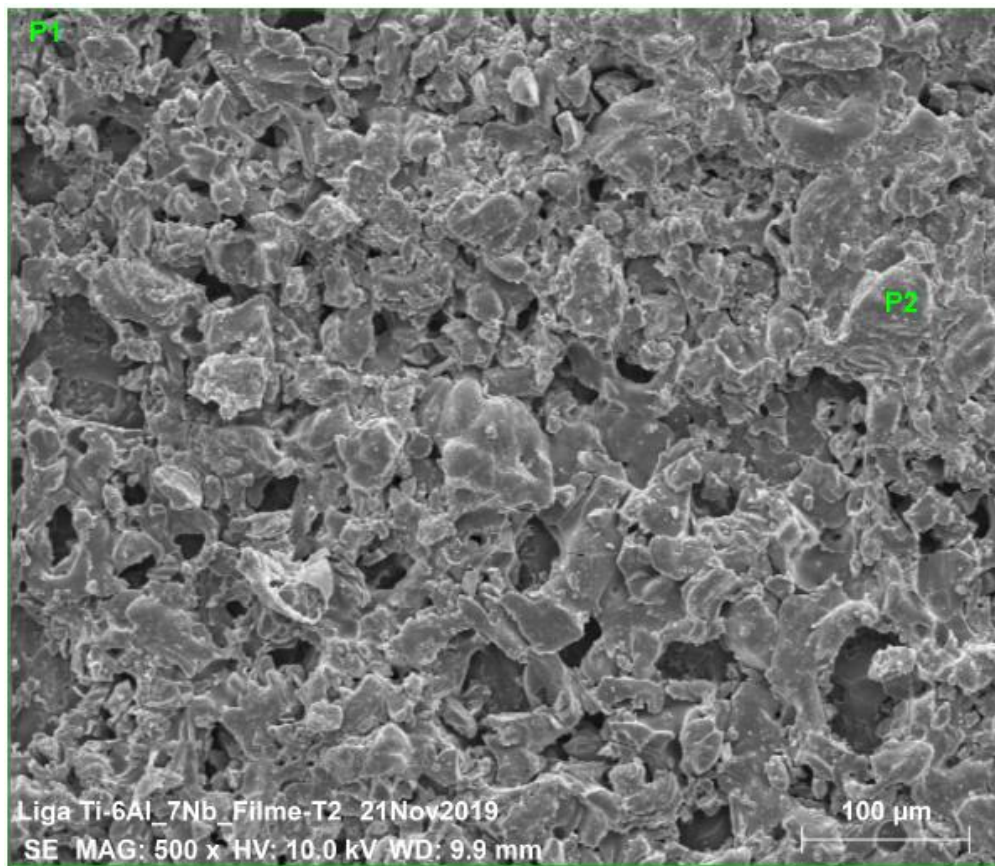


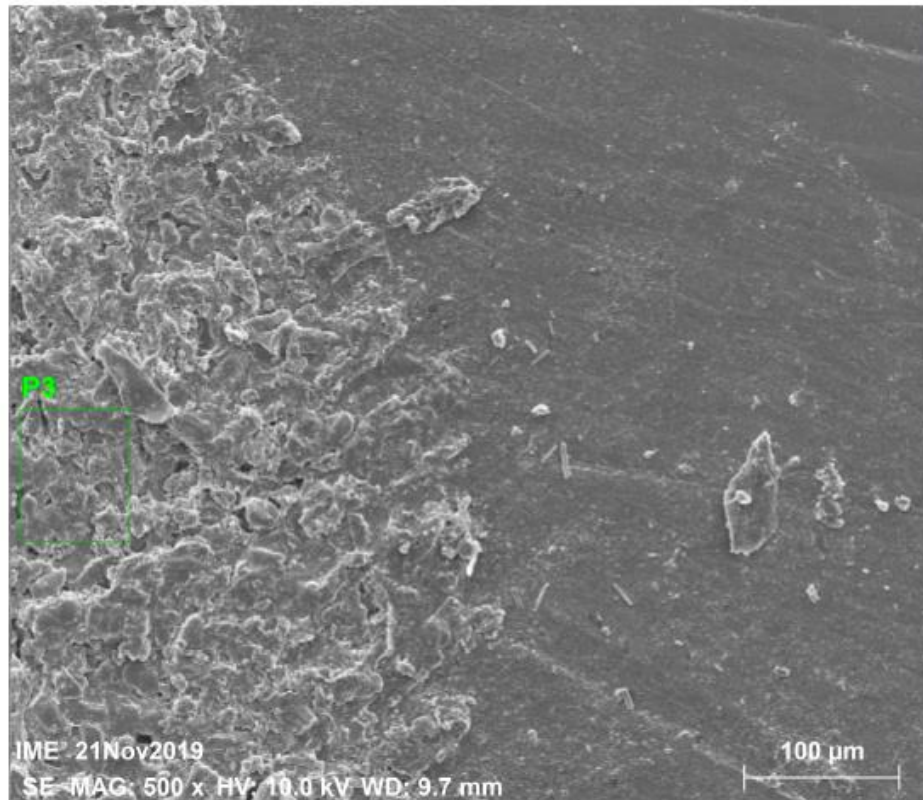
Fonte: Próprio autor (2019)

Pode-se verificar que os elementos α - estabilizadores: alumínio (Al) e o oxigênio (O) foram encontrados. O último já era esperado devido a presença do óxido TiO_2 . A importância desses elementos de solução substitucional promissores, como o alumínio (Al) e o Si (Si) encontrados neste espectro é que, eles possuem pequenas diferenças de tamanho em relação ao titânio e são viáveis economicamente.

A seguir, serão apresentadas as análises químicas pontuais de EDS. Para isto, foi realizada uma marcação nas amostras em estudo representadas por P1, P2 e P3, conforme imagens das Figuras 36 e 38, correspondendo respectivamente, as anodizações realizadas a 25°C e a -27°C. Foram escolhidas regiões superficiais das amostras anodizadas onde o filme protetivo foi formado.

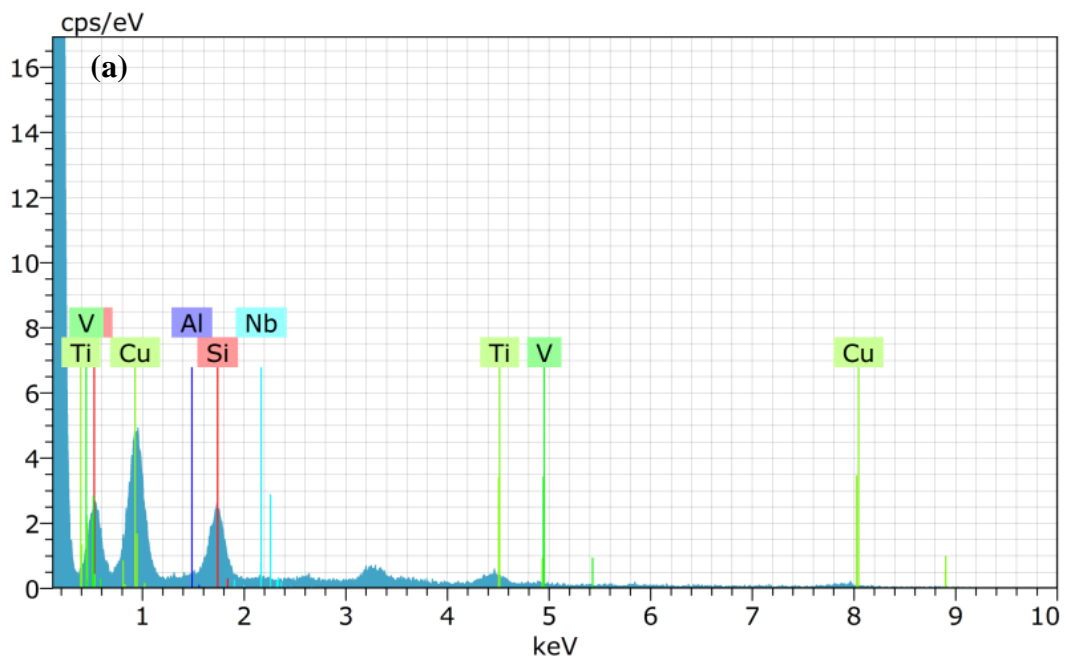
Figura 36: Pontos escolhidos para análise dos espectros EDS na amostra anodizada a 25°C.

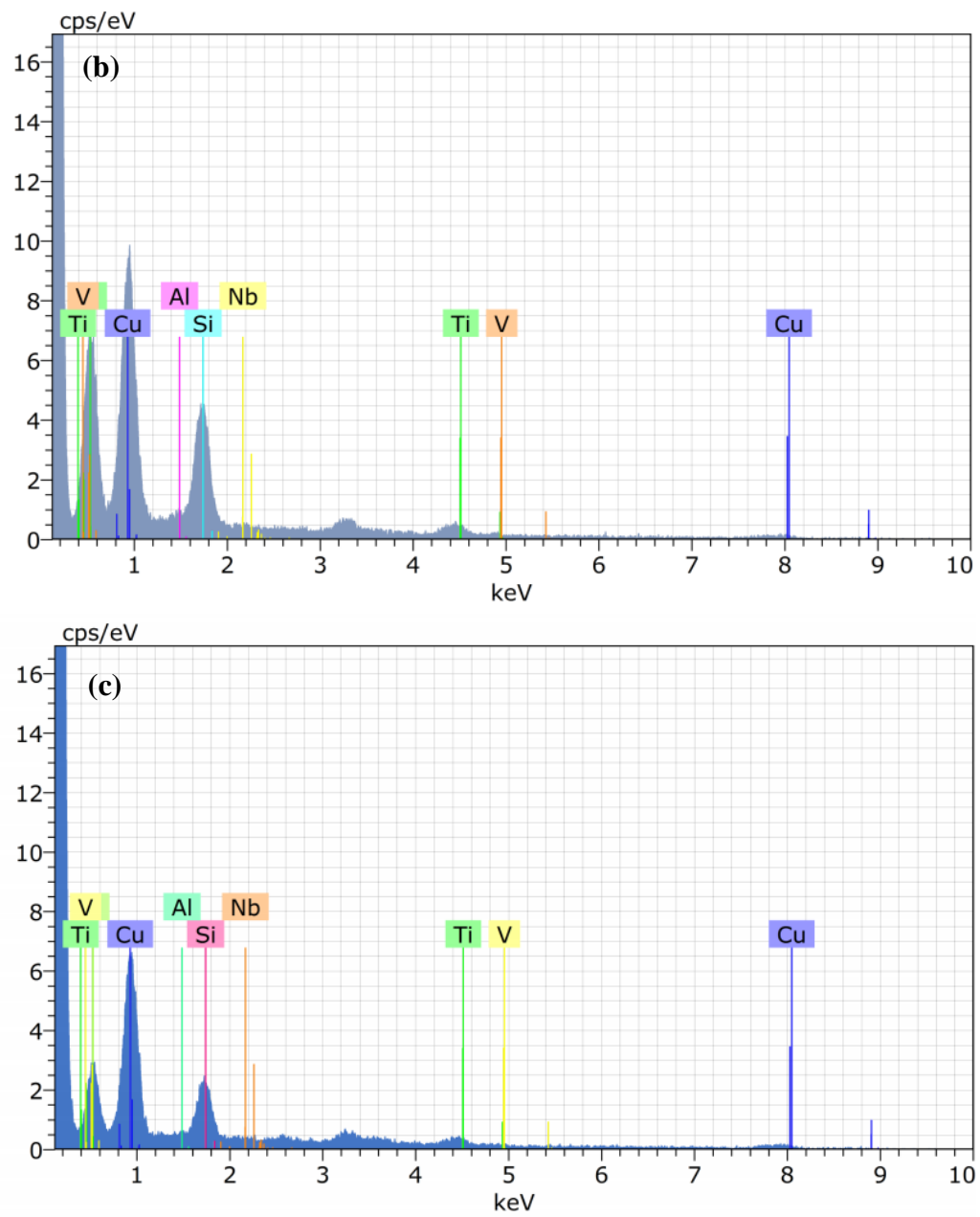




Fonte: Próprio autor (2019)

Figura 37: Espectro EDS da amostra anodizada a 25°C referente ao ponto P1 (a), P2 (b) e P3 (c).





Fonte: Próprio autor (2019)

Através da Tabela 10, foram identificados e compilados o percentual em massa dos elementos químicos encontrados na amostra em cada um dos pontos analisados anteriormente.

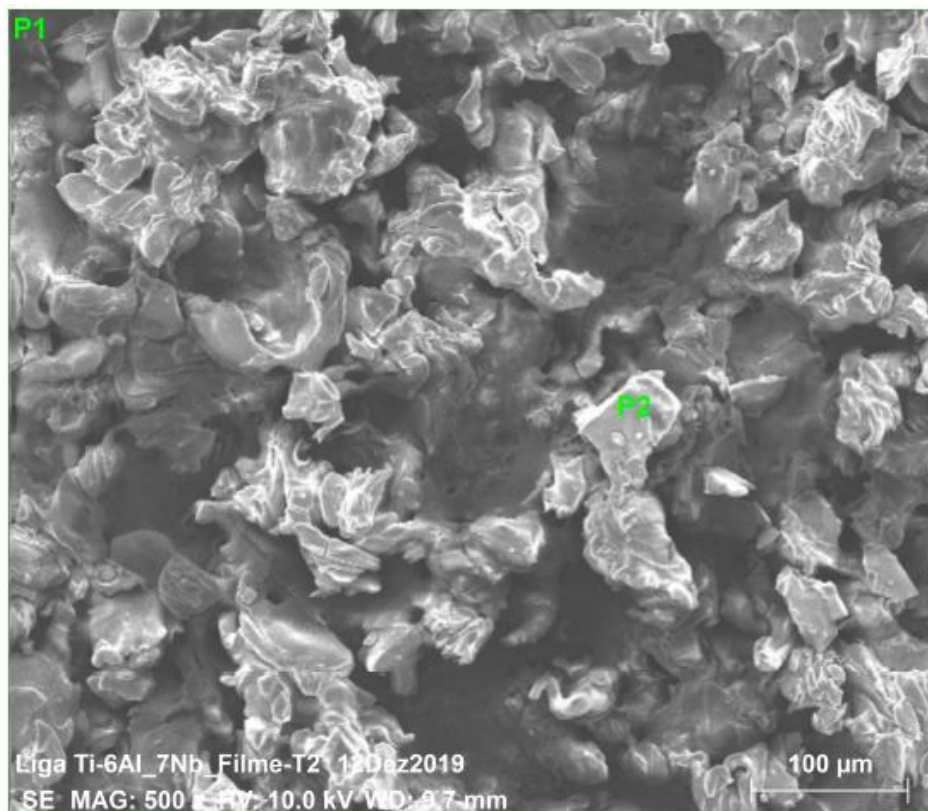
Tabela 10: Percentual em massa dos elementos químicos encontrados no espectro EDS da amostra anodizada a 25°C referente aos pontos P1, P2 e P3.

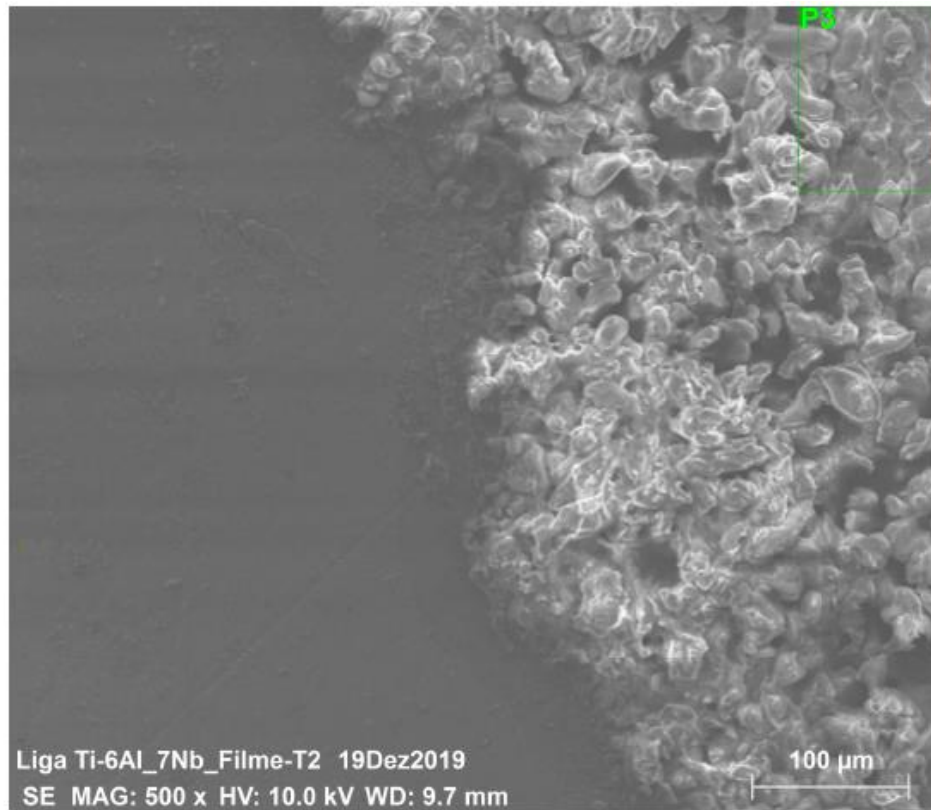
	Percentual em massa dos elementos químicos						
	Cu (%)	O (%)	Si (%)	Ti (%)	V (%)	Al (%)	Nb (%)
P1	54,49	19,88	14,60	11,03	0	0	0
P2	52,17	26,88	14,96	4,55	0	1,08	0,34
P3	64,83	17,19	11,56	6,42	0	0	0

Fonte: Próprio autor (2019)

O mesmo procedimento realizado para a amostra anodizada a -27°C foi feito para a amostra anodizada em temperatura negativa. Os resultados serão mostrados logo a seguir.

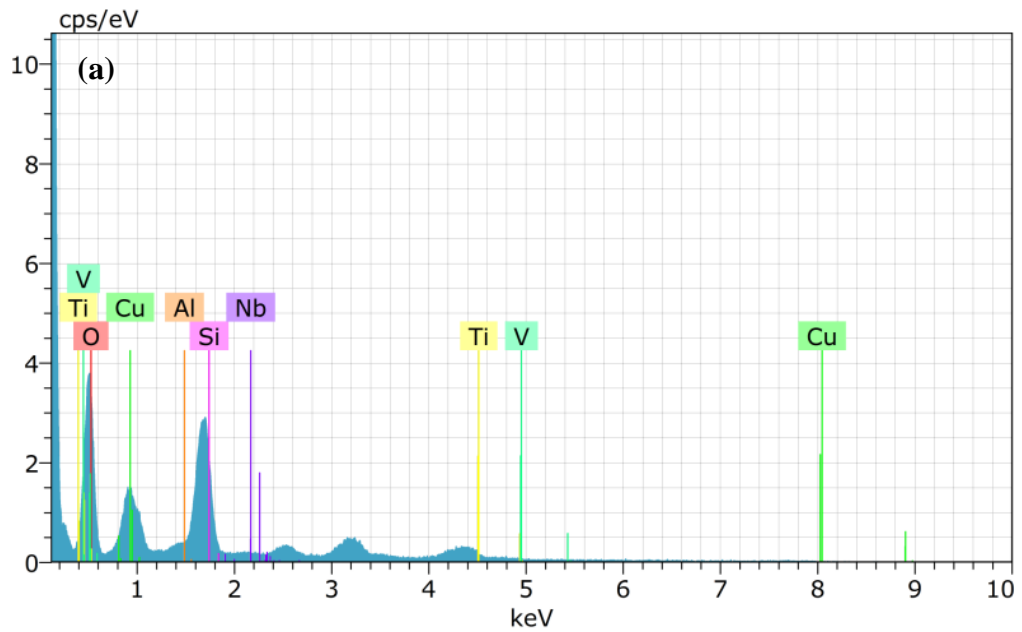
Figura 38: Pontos escolhidos para análise dos espectros EDS na amostra anodizada a -27°C.

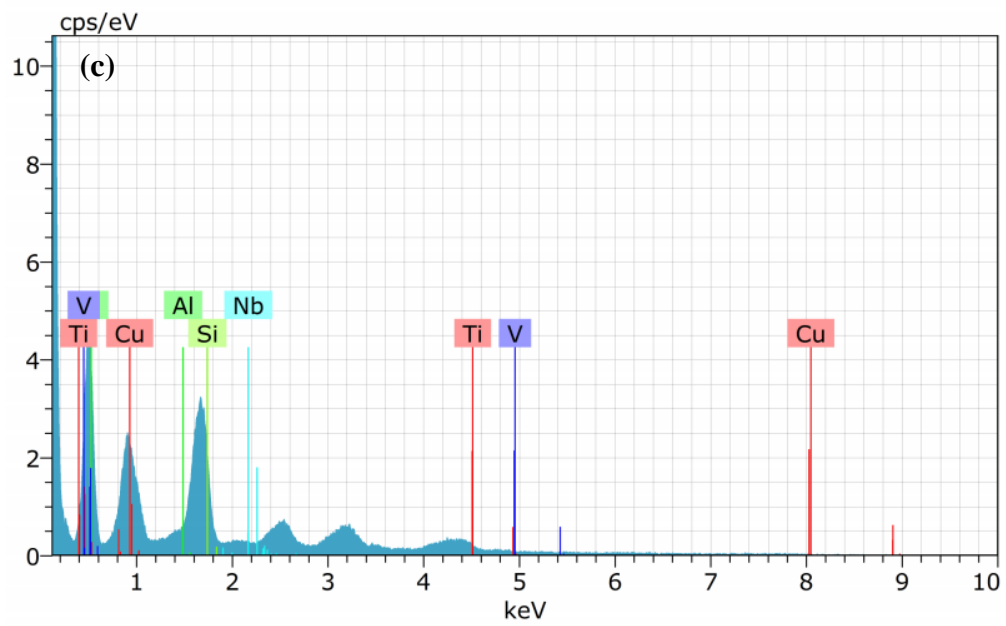
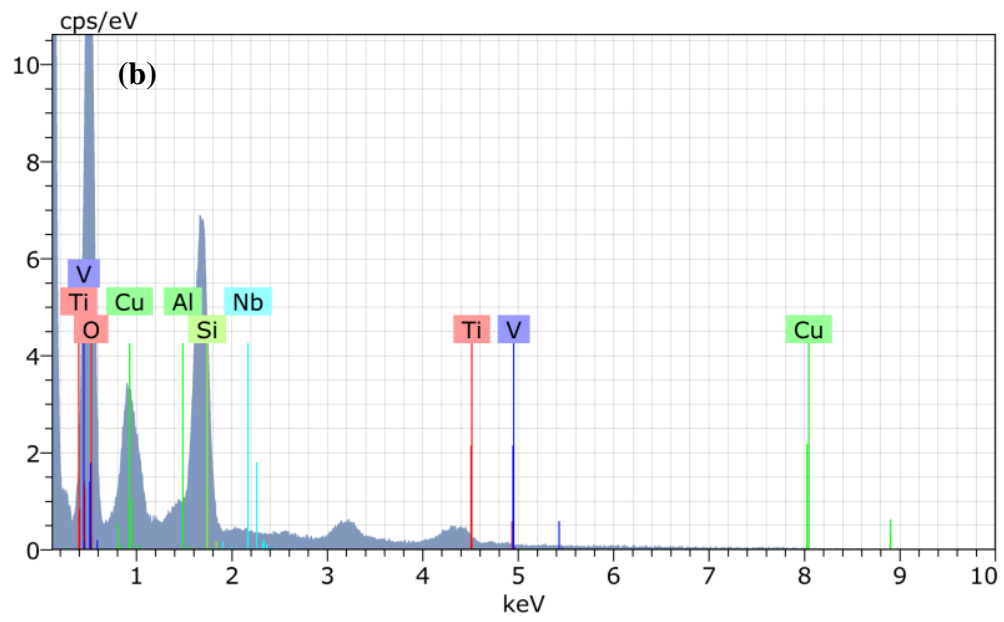




Fonte: Próprio autor (2019)

Figura 39: Espectro EDS da amostra anodizada a -27°C referente ao ponto P1(a), P2(b) e P3(c).





Fonte: Próprio autor (2019)

Tabela 11: Percentual em massa dos elementos químicos encontrados no espectro EDS da amostra anodizada a -27°C referente aos pontos P1, P2 e P3.

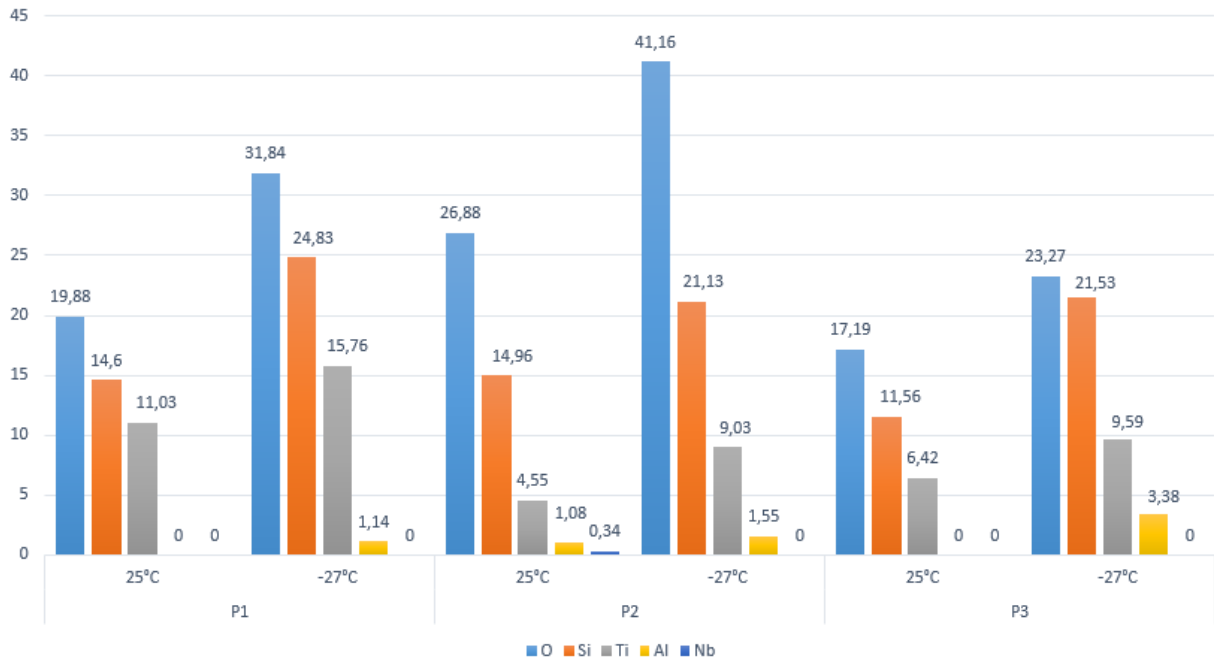
	Percentual em massa dos elementos químicos						
	Cu (%)	O (%)	Si (%)	Ti (%)	V (%)	Al (%)	Nb (%)
P1	26,42	31,84	24,83	15,74	0,02	1,14	0
P2	27,13	41,16	21,13	9,03	0	1,55	0
P3	42,23	23,27	21,53	9,59	0	3,38	0

Fonte: Próprio autor (2019)

Verifica-se através dos gráficos anteriores que houve variação nas porcentagens dos elementos químicos encontrados nas análises de EDS para cada uma das amostras anodizadas. Verificamos que existe a presença do elemento cobre em grandes porcentagens para cada ponto examinado das amostras. Isto se deve ao procedimento realizado para a geração de boas imagens através do SEM. Como a superfície analisada da liga de titânio é um óxido semiconductor, o mesmo fica carregado com cargas negativas. No microscópio eletrônico de varredura, os elétrons interagem com a superfície, gerando assim as imagens. Uma superfície carregada de elétrons prejudica a qualidade das imagens. O cobre, então é utilizado com a função de descarregar os elétrons que ainda estão na superfície, resultando em boas imagens a serem estudadas e analisadas. Portanto, neste estudo, o cobre não pertence às amostras, e por esse motivo foi desconsiderado.

Através do gráfico da Figura 40 podemos observar a variação da quantidade dos elementos químicos encontrados nas amostras anodizadas a 25°C e a -27°C .

Figura 40: Gráfico comparativo de EDS das amostras anodizadas a 25°C e a -27°C.



Fonte: Próprio autor (2019)

Para todos os pontos analisados pelo EDS podemos observar um aumento dos elementos: Oxigênio, Silício, Titânio, Alumínio e Nióbio na amostra anodizada em temperatura negativa. Baseado na literatura, a adição de elementos de liga ao titânio tem como objetivo principal o aumento das propriedades mecânicas e também a melhoria da resistência à corrosão. A presença do oxigênio já era esperada devido a formação do óxido de titânio (TiO_2). Esse óxido possui excelentes propriedades, como biocompatibilidade, não toxicidade, resistência à corrosão.

É um elemento eutetóide estabilizador da fase β , que diminui a temperatura de transição alfa-beta. Na literatura podemos observar estudos recentes mostrando que o efeito do silício adicionado a ligas de titânio indica uma melhora significativamente na resistência à corrosão. A formação de óxidos contendo a presença de silício (SiO_2) forma um filme estável decorrente da adição deste elemento químico no óxido de titânio, resultando uma maior resistência a corrosão. Além disso, quando se adiciona o silício nestas ligas, obtém-se um

ponto de fusão abaixo do titânio puro, gerando uma redução no seu custo de obtenção (JIANG, Z. *et al*, 2011).

O alumínio é um α -estabilizador com alta solubilidade e se destaca pela elevada resistência mecânica em altas temperaturas. Assim como o silício, nióbio, vanádio, zircônia e estanho, o alumínio é um dos elementos de solução substitucional mais promissores, pois têm pequenas diferenças de tamanho em relação ao titânio e são mais viáveis economicamente (PINTO, G. R. R., 2005).

Isso mostra que a anodização realizada em temperatura negativa contribui para uma formação de um filme protetivo melhor e mais resistente do que aquele realizado em temperatura ambiente.

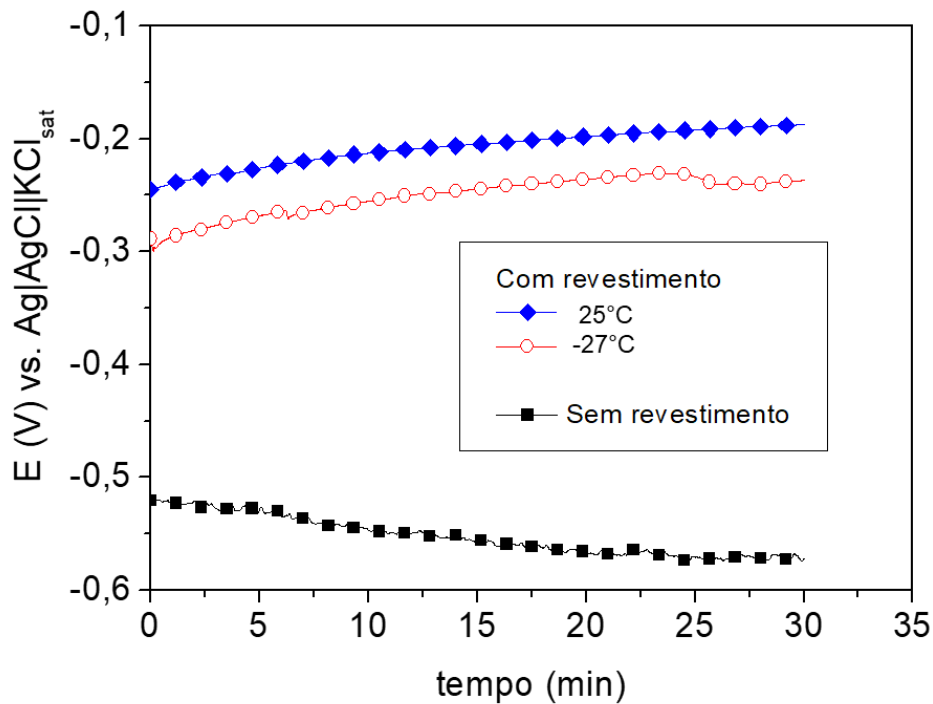
6.3 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

Depois de discutidos os dados de MEV, DRX, Raman, rugosidade e espessura, serão apresentados a seguir os resultados dos ensaios eletroquímicos de corrosão.

6.3.1. MEDIDAS DE POTENCIAL A CIRCUITO ABERTO (E_{ocp})

Pode ser observado na Figura 41 uma pequena diminuição do E_{ocp} em função do tempo para amostra não anodizada (sem revestimento), que pode estar associada com a dissolução de algum óxido que tenha se formado naturalmente em contato com a atmosfera logo após o polimento. Por outro lado, as amostras previamente anodizadas por MAO apresentaram um aumento dos OCPs com o tempo e depois de 30 min de experimento, com valores de aproximadamente + 0,4 V superiores ao da amostra não anodizada. Pode ser observado que o OCP da amostra anodizada em temperatura ambiente, depois de 30 min, apresentou valor superior ao da amostra anodizada em temperatura negativa (aproximadamente + 0,05 V).

Figura 41: Variação do potencial a circuito aberto (OCP) em função do tempo para as amostras anodizadas e sem revestimentos Ti-6Al-7Nb em solução de *Hank*.



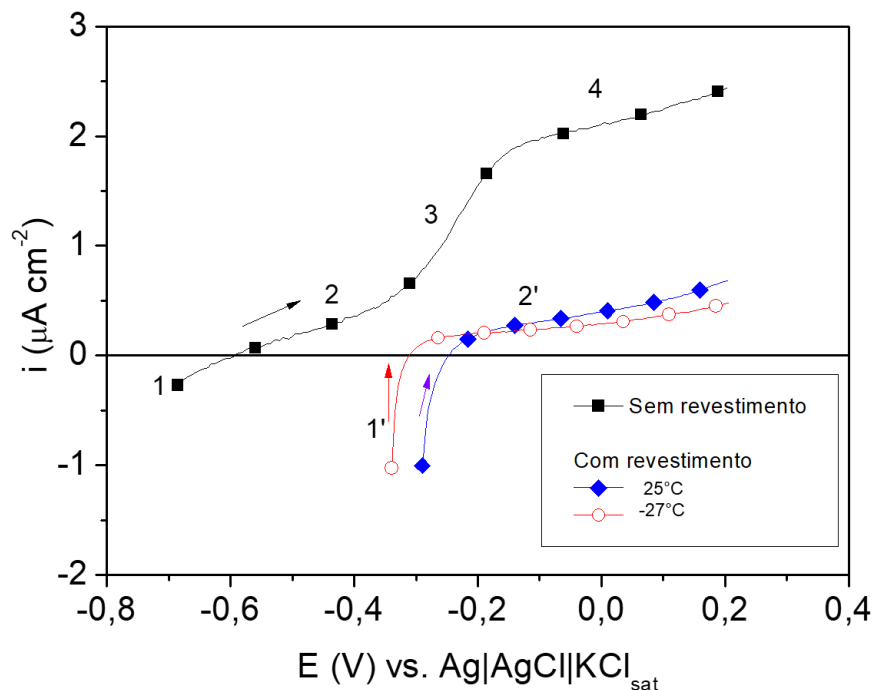
Fonte: Próprio autor (2019)

Os resultados de OCP indicam que quanto mais positivo for o OCP, mais resistente à corrosão será este material. A amostra anodizada a 25°C se mostrou mais resistente à corrosão do que a amostra anodizada a -27°C. Os ensaios de OCP em função do tempo são considerados ensaios preliminares para avaliação do comportamento eletroquímico de um material condutor. Eles podem indicar qual material condutor é mais resistente à corrosão, porém para confirmar estes resultados são necessários experimentos de curvas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica. Além do efeito da resistência à corrosão no OCP com o tempo, possivelmente outros fatores tais como composição e estrutura do filme de óxido formado sobre o metal podem influenciar nas medidas de OCP.

6.3.2. CURVAS DE POLARIZAÇÃO (CP)

Nas curvas de polarização obtidas a partir da varredura do potencial de aproximadamente -100 mV até 200 mV (vs. OCP) foram observados diferentes comportamentos eletroquímicos, conforme ilustrado na Figura 42.

Figura 42: Curvas de polarização (CP) das amostras com e sem anodização prévia em solução de Hank.



Fonte: Próprio autor (2019)

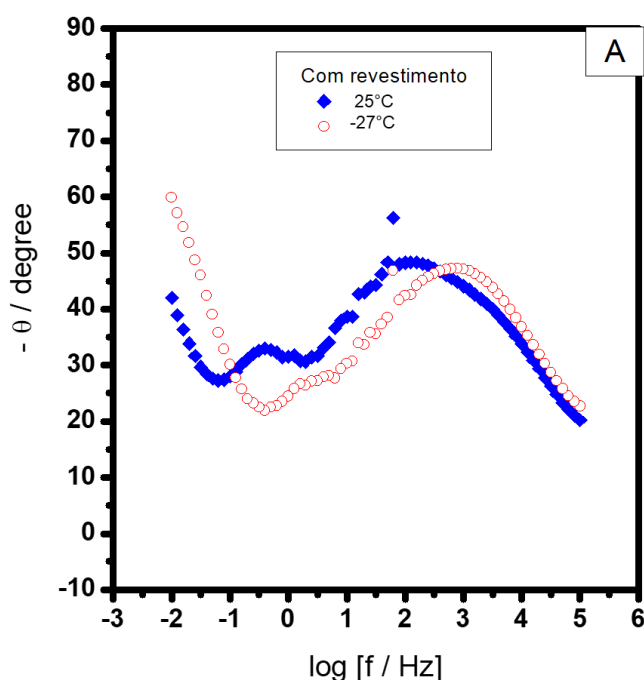
No caso da amostra sem revestimento, na região 1, observa-se a região catódica. A medida que o potencial foi aumentado, observou-se a diminuição da corrente catódica e a inversão da corrente. O potencial onde ocorre a inversão da corrente refere-se ao potencial de corrosão (E_{corr}). Para potenciais maiores que o E_{corr} ocorre a injeção de defeitos no óxido previamente formado (região 2) até atingir a região associada ao crescimento do filme de óxido. Para as amostras previamente anodizadas por MAO pode ser observado as regiões associadas com as reações catódicas (região 1') e há um aumento considerável da densidade de corrente em função do aumento do potencial. Na região 2' ocorre a anodização do eletrodo

de trabalho e as densidades de corrente resultantes são bem menores que as da amostra sem o revestimento. Logo, o revestimento está funcionando como uma barreira contra corrosão. A amostra anodizada previamente em temperatura negativa apresentou densidades de correntes anódicas menores que as da amostra anodizada em temperatura ambiente, ou seja, a amostra anodizada a -27°C apresentou uma resistência à corrosão superior ao da amostra anodizada a 25°C .

6.3.3. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)

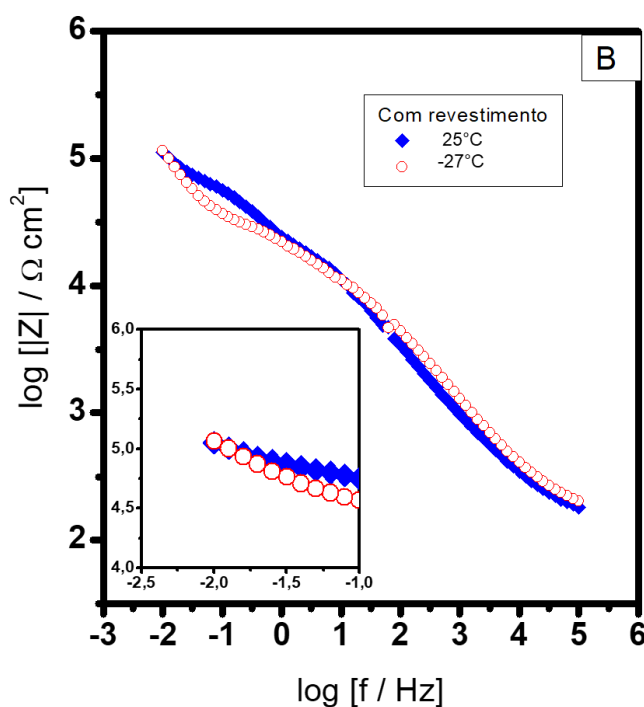
Finalmente, para ratificar estas informações, os resultados dos ensaios de EIS confirmaram os de CPs. Para a avaliação do comportamento eletroquímico dos óxidos formados em diferentes temperaturas, pode ser observado no diagrama de Bode - θ vs. $\log f$ (Figura 43 (a)) para as amostras anodizadas nas diferentes temperaturas, três constantes de tempo cujas respostas estão associadas com as estruturas complexas dos filmes de óxidos (FAZEL, *et al.*, 2018).

Figura 43: Diagramas de Bode $-\theta$ versus $\log f$ (A) das amostras anodizadas em diferentes temperaturas.



Observando o gráfico de Bode do ângulo de fase versus $\log f$. da Figura 43 nota-se que o ângulo de fase a baixas frequências apresentou valores um pouco maiores que o da amostra anodizada em temperatura ambiente, por consequência, o módulo da impedância total $|Z|$ (associada à resistência à corrosão da amostra) da interfase metal/revestimento/eletrólito, nesta faixa de frequência, para a amostra anodizada a -27°C tem, em escala logarítmica, uma ligeira tendência em aumentar seu valor em relação ao da amostra anodizada a 25°C .

Figura 44: Diagramas de Bode $\log|Z|$ versus $\log f$ (B) das amostras anodizadas em diferentes temperaturas. Inserção: destaque no quadro inserido para região de baixas de frequências no diagrama.



Fonte: Próprio autor (2019)

Através da Figura 44, observa-se uma resposta resistiva a altas frequências associada a resistência da solução. Neste mesmo gráfico, percebe-se que a medida que a frequência diminui o sistema fica mais capacitivo, ou seja, mais resistivo à corrosão e isto está associado a presença do filme de óxido formado sobre a liga de Titânio. Em baixas frequências, a

amostra anodizada em temperatura negativa é mais resistiva do que a amostra anodizada a temperatura ambiente, pois através da ampliação inserida na Figura 44 nota-se um pequeno desvio do $\log |Z|$.

7 CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como objetivo a formação de uma camada de óxido protetiva em uma liga de titânio (Ti-6Al-7Nb), através do processo de anodização em duas diferentes temperaturas (25°C e a -27°C), utilizando como eletrólito a seguinte composição: 3mol/L KOH e 1.1 mol/L Na₂SiO₃. Buscou-se obter óxidos com propriedades semelhantes àqueles relatados na literatura em meios mais agressivos e mais corrosivos, sendo, portanto, mais resistente à corrosão. Para a avaliação das propriedades da camada gerada desses óxidos, foram realizadas análises de seus parâmetros eletroquímicos, ou seja, medidas de potencial de circuito aberto, curvas de polarização e estudo de impedância; assim como os estudos estruturais, com análise de DRX, Raman, micrografia confocal e MEV.

Através dos resultados obtidos e mostrados detalhadamente nos capítulos anteriores, as anodizações por MOA produziram revestimento com tonalidade cinza, com diferentes fases cristalinas do titânio, aderente a superfície do material. A partir dos ensaios de OCP, pode-se concluir que as amostras apresentaram valores de OCP praticamente constante durante todo o intervalo de tempo e a amostra anodizada em temperatura negativa foi a que apresentou maior potencial a circuito aberto. Os ensaios para obtenção das curvas de polarização (CP) mostram que amostras anodizadas previamente a 90 V apresentaram densidades de correntes anódicas bem menores que a sem anodização, e as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) indicam que as amostras anodizadas apresentam estrutura de óxido complexa com mais de uma camada com propriedades elétricas diferentes. Sendo assim, conclui-se através dos diferentes ensaios eletroquímicos realizados, que a amostra anodizada a -27°C foi a que apresentou os melhores resultados e, portanto, é considerada a mais resistente à corrosão.

Os resultados obtidos através das análises de DRX das amostras anodizadas por MAO mostram a presença do óxido de titânio, e as fases cristalinas anatase e rutilo. Conforme

observado na literatura, a presença da fase anatase representa um importante papel na área biomédica, pois a mesma não só promove uma ação antibacteriana, como também favorece uma excelente resposta biológica ao implante.

Os resultados da espectroscopia de Raman confirmam as conclusões obtidas na análise de DRX. O filme protetivo criado pelo processo de anodização produziu óxidos de titânio, que são eficazes na proteção e resistência à corrosão. Em ambas as amostras fica evidente a presença do dióxido de titânio, porém a anodização realizada a -27°C mostrou ser mais resistente que a amostra anodizada a 25°C . A presença das duas fases cristalinas, anatase e rutilo, evidencia que a mudança da temperatura provocou modificações estruturais no filme.

Por meio dos resultados apresentados pela espectroscopia confocal, observou-se uma para ambas as amostras uma camada de óxido bastante rugosa e irregular. Através do método multi profile, a rugosidade foi mapeada nas duas amostras e o resultado nos mostra que a anodização realizada a -27°C possui uma rugosidade maior que a amostra anodizada a 25°C , com $6,508\ \mu\text{m}$ e $4748\ \mu\text{m}$, respectivamente. No processo de osseointegração, que se resume a conexão direta entre o osso e o implante, influenciado pelas características da aplicação e pela estabilidade de fixação, algumas características podem melhorar este processo. Entre elas podemos citar a composição, energia de superfície e topografia (BRANEMARK, P. I., 1985). Quanto mais porosa e rugosa é uma superfície do implante, melhor a adsorção de proteínas na superfície (RAMAZANOGLU, et al, 2011).

Através da microscopia eletrônica de varredura (SEM), as imagens obtidas indicam que os filmes protetores crescidos através da técnica MAO são rugosos e porosos. Além disso, podemos observar em algumas regiões a presença de rachaduras e crateras manométricas e micrométricas. Sendo assim, as morfologias geradas indicam que as amostras anodizadas neste estudo podem desempenhar um eficiente papel na área biomédica, em relação ao uso deste material como implante, pois o mesmo apresenta bons resultados nos quesitos de adesão

e resposta biológica. Podemos verificar também através dos resultados obtidos das análises de SEM e DRX a presença do óxido de titânio, assim como outros elementos estabilizadores, tais como: o alumínio e o oxigênio; que possuem excelente compatibilidade com o titânio melhorando significativamente a resistência a corrosão. Além disso, em todos os pontos analisados pelo EDS podemos observar um aumento dos elementos: Oxigênio, Silício, Titânio, Alumínio e Nióbio na amostra anodizada em temperatura negativa. Baseado na literatura, a adição de elementos de liga ao titânio tem como objetivo principal o aumento das propriedades mecânicas e também a melhoria da resistência à corrosão.

Com base nesses resultados apresentados por este trabalho, conclui-se que os objetivos propostos foram alcançados. Ademais, conclui-se também que o uso do eletrólito em questão (3mol/L KOH e 1.1 mol/L Na₂SiO₃) no processo de anodização do Titânio parece ser bastante promissor para a formação de óxidos com boas propriedades eletroquímicas e físicas para a aplicação em materiais implantáveis, assim como nas demais aplicações que necessitam de um material cada vez mais resistente à corrosão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ABIDIN, N.I.Z.; MARTIN, D.; ATRENS, A. *Corrosion of high purity Mg, AZ91, ZE41 and Mg₂Zn_{0.2}Mn in Hank's solution at room temperature. Corrosion Science*, p.862-872, 2001.
- [2] ARTIGAS, R. *3D Measuring Microscope Combines Confocal and Interferometry Techniques: A Marriage of Two Technologies. Science Lab*, 2008.
- [3] ASSIS, S.L. Investigação da resistência   corrosão da liga Ti-13Nb-13Zr por meio de técnicas eletroquímicas e de análise de superfície. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares. Autarquia associada à Universidade de São Paulo. 2006.
- [4] BAHARLOO, ; TEXTOR, ; BRUNETTE, D. M. *Substratum roughness alters the growth, area, and focal adhesions of epithelial cells, and their proximity to titanium surfaces. Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 74, 2005. 12-22.
- [5] BATH, S. *Biomaterials. Narosa Publishing House, 1^a ed., p. 181. Índia: Nova Dheli*, 2002.
- [6] BALACHANDRAN, U.; EROR, N. G. *Raman Spectra of Titanium Dioxide. Journal of Solid State Chemistry* 42, 276-282, 1982.
- [7] BRANEMARK, P. I. *"Introduction to osseointegration". IN: Tissue Integrated Prostheses Osseointegration in Clinical Dentistry. BRANEMARK, P.J.; ZARB, G. A. & ALBREKTSSON, T. (Eds.). Chicago, Quintessence Publishing, p. 11-76, 1985*
- [8] BORN, R.; SCHARNWEBER, D.; R BLER, S.; ST LZEL, M.; THIEME, M.; WOLF, C.; WORCH, H. *Surface analysis of titanium based biomaterials. J Anal Chem* 361 : 697-700 – 1998.
- [9] BORTOLAN, C.C. Fadiga de ligas de titânio com superfície modificada com nanotubos / Carolina Catanio Bortolan. São Carlos: UFSCar, 2016.
- [10] BONANC A, C. E. Estudo dos mecanismos de fotodegradação de corantes sobre dióxido de titânio através de técnicas de espectroscopia Raman intensificadas. Instituto de Química da Universidade de São Paulo, p. 41-42, 2005

- [11] BROOKS, C. R., *Heat treatment, Structure and properties of Nonferrous alloys*, ASM, 1982.
- [12] CALDEIRA, J. P. E. Estudo da Resistência à Corrosão de Ligas de Magnésio para a indústria Automóvel. Instituto Superior de Engenharia de Lisboa. Departamento de Engenharia Mecânica. ISEL: 66 – 69; 2011.
- [13] CALLISTER, W. D. (2001) *Materials Science and Engineering: an introduction*. New York: John Willey & Sons, 2001.
- [14] CHANMANCE, W. *Titania nanotubes from pulse anodization of titanium foils*. *Electrochemistry Communications*, v. 9, p. 2145 - 2149, 2007.
- [15] CLYNE, T. W.; TROUGHTON, S. C. *A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals*. *International Materials Reviews*, v. 64, n. 3, p. 127–162, 3 abr. 2019.
- [16] CUI, X.; KIM H.-M.; KAWASHITA, M. L.; XIONG, Wang, T.; KOKUBO, T.; NAKAMURA, T. *Preparation of bioactive titanium films on titanium metal via anodic oxidation*. *Dental Materials* 25 80-86, 2009.
- [17] DEDAVID B.A.; GOMES C.I.; MACHADO G. *Microscopia eletrônica de varredura: Aplicações e preparação de amostra*. Porto Alegre: EDIPUCRS, p60, 2007.
- [18] DIAMANTI, M. V.; DEL CURTO, B.; PEDEFERRI, M. *Anodic oxidation of titanium: from technical aspects to biomedical applications*. *Journal of Applied Biomaterials & Biomechanics*, v. 9, n. 1, p. 55–69, 2011.
- [19] DIEING, T., HOLLRICHER O., Toporski, J., *Confocal Raman Microscopy*. Springer, 2010.
- [20] DIN 4768 Determination of Surface Roughness Ra, Rz, R Max, With Electric Stylus Instruments. Deutsches Institut für Normung E.V. (DIN), , 1990
- [21] DONACHIE JR., M. J. *Titanium: a technical guide*. Ohio: ASM International, 2000

- [22] DONACHIE, M. J., *Metals Handbook*, 9ª Edição, v.3, ASM International, Ohio, 1985.
- [23] ENGELKAMP, B.; FISCHER, B.; SCHIERBAUM, K. *Plasma Electrolytic Oxidation of Titanium in H₂SO₄–H₃PO₄ Mixtures*. *Coatings*, v. 10, n. 2, p. 116, 30 jan. 2020.
- [24] FATICHI, A.Z. Caracterização de ligas Ti-35Nb-xZr com superfícies nanotubulares para aplicações biomédicas – Campinas, SP: [s.n.], 2017.
- [25] FAZEL, M.; SALIMIJAZI, H. R.; SHAMANIAN, M. *Improvement of Corrosion and Tribocorrosion Behavior of Pure Titanium by Sub-Zero Anodic Spark Oxidation*”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018101715281-15287, 2018.
- [26] GAMES, L. A.; SANCHEZ, A. G.; JIMENEZ-PIQUE, EMILIO, SCHREINER, W. H.; CERÉ, S. M.; BALLARRE, J. *Chemical and mechanical properties of anodized cp-titanium in NH₄ H₂PO₄/NH₄F media for biomedical applications*. *Surface & Coatings Technology* 206 (2012) 4791–4798.
- [27] GENTIL, V. *Corrosão e Proteção dos Metais*. 3ª ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, p.102-105, 345, 1996.
- [28] GRIGAL, I.P.; MARKEEV, A.M.; GUDKOVA, S.A.; et al. *Correlation between bioactivity and structural properties of titanium dioxide coatings grown by atomic layer deposition*. *Applied Surface Science* 258 3415–3419, 2012.
- [29] HOBBO, S., ICHIDA, E.; GARCIA, L. *Osseointegração e Reabilitação Oclusal*. 1ª Edição, 1997. Quintessence Editora Ltda.
- [30] HOLLER F.J.; SKOOG D.A.; CROUCH S.R. “Princípios de Análise Instrumental” 6ª ed., Porto Alegre, Bookman, 2009.
- [31] JAEGGI, C.; PARLINSKA-WOJTAN, M.; KERN, P. *Correlation of electrolyte-derived inclusions to crystallization in the early stage of anodic oxide film growth on titanium*. *Thin Solid Films* 520 1804–1808, 2012.
- [32] JIANG, Z.; DAI, X.; MIDDLETON, H. *Effect of silicon on corrosion resistance of Ti–Si alloys*. *Materials Science and Engineering B* 176 (2011) 79–86.

- [33] KIM, H. J. et al. *Varying Ti-6Al-4V surface roughness induces different early morphologic and molecular responses in MG63 osteoblast-like cells. Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 74, 2005. 366-373.
- [34] KRZAKAŁA, A; SŁUZALSKA K.; WIDZIOŁEK M.; SZADEC, J.; WINIARSKI, A.; DERCZ, G.; KAZEKA, A.; TYLKO, G.; MICHALSKA, J.; IWANIAKE, A.; Osyczka, A. M.; , SIMKAA, W. *Formation of bioactive coatings on a Ti-6Al-7Nb alloy by plasma electrolytic oxidation, Electrochemical Acta* 104, 407-424, 2013.
- [35] LAUSMAA, J. & KASEMO, B. "Surface spectroscopic characterization of titanium implant materials". *Appl. Surf. Sci.*, 44: 133, 1990.
- [36] LEYENS, C., PETERS, M. *Titanium and titanium alloys: Fundamentals and applications*, 2003.
- [37] LILJA, M., GENVAD, A., ASTRAND, M., et al. *Influence of microstructure and chemical composition of sputter deposited TiO₂ thin films on in vitro bioactivity. Journal of materials science. Materials in medicine*, 22(12), 2727-34, 2011.
- [38] LINDBERG, F.; HEINRICHS, J.; ERICSON, F.; et al. Hydroxylapatite growth on single-crystal rutile substrates. *Biomaterials* 29 (2008) 3317-3323.
- [39] LIU, X., CHU, P.K., DING, C. *Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. Materials Science and Engineering: R: Reports*, v.47, n.24, p.49-121, 2004.
- [40] LIU, J. H.; WU, G. L.; YU, M., et al. *Influence of incremental rate of anodizing current on roughness and electrochemical corrosion of oxide film on titanium alloy Ti-10V-2Fe-3Al. Surface Engineering*, 28(6), 406-411, 2012.
- [41] LUCAS R.R.S.; GONÇALVES R.; PINHEIRO M.P.; PINHEIRO A.R., ALTO R.V.M. "Fatores que afetam a osseointegração dos implantes – Uma revisão", *International Journal of Science Dentistry*, Vol.1 N 39 2013.
- [42] LUZ, A. R., *Caracterizações de Superfícies de Titânio Modificadas Anodicamente para Aplicação Biomédica*. Curitiba, 2013.

- [43] MA, H.L.; YANG, J.Y.; DAI, Y.; et al. *Raman study of phase transformation of TiO₂ rutile single crystal irradiated by infrared to second laser*. *Applied Surface Science* 253 7497–7500, 2007.
- [44] MALISKA, A. M. *Microscopia eletrônica de varredura*. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC. 2004. 98 p. Disponível em: http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf.
- [45] MONTEMOR, M. F.; SIMÕES, A. M. P.; FERREIRA, M. G. S. *Chloride-induced corrosion on reinforcing steel: from the fundamentals to the monitoring techniques*. *Cement and Concrete Composites*. v. 25, n. 4-5, p. 491-502, 2003.
- [46] NARAYANAN, R.; KWON, T.; KIM, K. *TiO₂ nanotubes from stirred glycerol/NH₄F electrolyte: Roughness, wetting behavior and adhesion for implant applications*. *Materials Chemistry and Physics*, 117, 2009. 460-464.
- [47] ORÉFICE, R.L., PEREIRA, M.M., MANSUR, H.S. *Biomateriais. Fundamentos & Aplicações*. 1.ed, p1, p 51-52, 2006.
- [48] OSHIDA, Y. & TUNA, E. B. "Science and technology integrated titanium dental implant systems". IN: *Advanced Biomaterials: fundamentals, processing and applications*. BASU, B.; KATTI, D. & KUMAR, A. (Eds.). New Jersey, John Wiley & Sons, 2009. p. 143-178.
- [49] PAYNE, C.; A.R. BARRON, *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy for the Study of Surface Chemistry*. *Physical Methods in Chemistry and Nano Science*, 2014.
- [50] PEDEFERRI, M. *Titanium Anodic Oxidation: A Powerful Technique for Tailoring Surfaces Properties for Biomedical Applications*. In: *THE MINERALS, METALS & MATERIALS SOCIETY (Ed.) . TMS 2015 144th Annual Meeting & Exhibition*. Cham: Springer International Publishing, 2015. p. 515–520.
- [51] PIEDADE, C., *Revestimento em magnésio ultra puro e na liga AZ31 biodegradáveis: funcionalização com nanopartículas de hidroapatite e grafeno*. Instituto Politécnico de Setúbal; p .48-49; 2014

- [52] PINTO, G. R. R. Caracterização de ligas a base de titânio com adição de Nb, Zr e Pd, para finalidades COPPE/UFRJ, Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2005.
- [53] POPA, M.V.; MORENO, J.M.C.; POPA, M.; et al. *Electrochemical deposition of bioactive coatings on Ti and Ti–6Al–4V surfaces. Surface & Coatings Technology* 205, 2011.
- [54] RAMAZANOGLU, M.; OSHIDA, Y. *Osseointegration and Bioscience of Implant Surfaces - Current Concepts at Bone-Implant Interface. In: Implant Dentistry - A Rapidly Evolving Practice*. 2^a ed., chapter 3. Hong Kong: Ilser Turkyilmaz, 2011.
- [55] ROY, P.; BERGER, S.; SCHMUKI, P. *TiO₂ nanotubes: synthesis and applications. Angewandte Chemie*, v. 50, n. 13, p. 2904 – 39, 2011.
- [56] SANCHEZ, A. G.; SCHREINER, W.; DUFFÓ, G. & CERÉ, S. Surface modification of titanium by anodic oxidation in phosphoric acid at low potentials. Part 1. Structure, electronic properties and thickness of the anodic films. *Surf. Interface Anal.*, 45: 1037, 2013.
- [57] SAVIO, A.K.P.D.; STARIKOV, D.; BENSAOULA, A.; et al. *Tunable TiO₂ (anatase and rutile) materials manufactured by mechanical means*". *Ceramics International* 38 3529–3535, 2012.
- [58] SILVA, O.S., Avaliação da usinabilidade da liga Ti-6Al-V no torneamento com alta velocidade de corte com diferentes métodos de lubri-refrigeração. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2016.
- [59] SIMKA, W., IWANIAK, A., NAWRAT, G., MACIEJ, A., MICHALSKA, J., RADWANSKI, K., GAZDOWICZ, J., *Electrochimica Acta* 54 6983, 2009.
- [60] SUL, Y.; JOHANSSON, C.B.; PETRONIS, S.; et al. *Characteristics of the surface oxides on turned and electrochemically oxidized pure titanium implants up to dielectric breakdown: the oxide thickness, micropore configurations, surface roughness, crystal structure and chemical composition. Biomaterials* 23, p.491–501, 2001.

- [61] SUL, Y.; JOHANSSON, C.B.; JEONG, Y.; et al. *Oxidized implants and their influence on the bone response. J Mater Sci Mater Med*; 12:1025–31, 2001.
- [62] SMITH, E.; G. DENT, Introduction, Basic Theory and Principles, in *Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach*. 2005, John Wiley & Sons, Ltd. p. 1-21.
- [63] SONG, H.-J.; KIM, M.-K.; JUNG, G.-C.; VANG, M.-S. & PARK, Y.-J. "The effects of spark anodizing treatment of pure titanium metals and titanium alloys on corrosion characteristics". *Surf. Coat. Tech.*, 201: 8738, 2007.
- [64] SYKARAS, N., IACOPINO, A. MARKER, V. *Implant Materials, Designs, and Surface Topographies: Their Effect on Osseointegration. A Literature Review. The Int. J. of Oral & Maxillofacial Implants*, v. 15, n. 5, p. 675 – 690, 2000.
- [65] TAVARES, A. M. G.; SOUZA, S. A., BATISTA, W. W., MACEDO, M. C. S. S.. Efeito da adição de si sobre a resistência à corrosão da liga Ti-35Nb para aplicações biomédicas. Universidade Federal de Sergipe, Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, 49100-000, São Cristóvão, Sergipe, Brasil, 2014.
- [66] TORRES, G. R., Efeito do Tratamento Térmico na Resistência à Corrosão da Liga de Magnésio AZ31 em Saliva Artificial. Universidade Federal Fluminense, 2019.
- [67] Telecurso Profissionalizante Mecânica- Metrologia. 1. ed. Brasil: Editora Globo, 2010.
- [68] VELTEN, D., BIEHL, V., AUBERTIN, F. *Preparation of TiO₂ layers on cp-Ti and Ti6Al4V by thermal and anodic oxidation and by sol-gel coating techniques and their characterization". Journal of Biomedical Materials Research*, v. 59, pp. 18-28, 2002.
- [69] WOLYNEC, S. Técnicas Eletroquímicas de Corrosão. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2003.
- [70] WU, S. et al. *Microstructure and properties of TiO₂ nanotube coatings on bone plate surface fabrication by anodic oxidation. Surface and Coatings Technology*, v. 374, p. 362–373, set. 2019.

- [71] YAO, C.; WEBSTER, T. J. *Anodization: A Promising Nano-modification Technique for Titanium for Orthopedic Applications. Nanotechnology for the Regeneration of Hard and Soft Tissues*". Chapter 3p.79-110. World Scientific, 2007.
- [72] YEROKHIN, A. L.; NEI, X.; LEYLAND, A.; MATTHEWS, A. & DOWEY, S. J. "Plasma electrolysis for surface engineering". Surf. Coat. Tech., 122: 73, 1999.
- [73] ZANIOLO, K. M. Crescimento anódico e caracterização de óxidos coloridos de titânio em eletrólitos alternativos. São Carlos. UFSCar, 2015.