

**MINISTÉRIO DA DEFESA  
EXÉRCITO BRASILEIRO  
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**FRANCIELLY MOURA DE SOUZA SOARES**

**CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO ELETROQUÍMICO DE IMPLANTES DE  
TI-6AL-4V PRODUZIDOS POR FUSÃO SELETIVA A LASER**

**RIO DE JANEIRO  
2021**

FRANCIELLY MOURA DE SOUZA SOARES

CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO ELETROQUÍMICO DE IMPLANTES DE  
TI-6AL-4V PRODUZIDOS POR FUSÃO SELETIVA A LASER

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador(es): Carlos Nelson Elias, D.Sc.  
Ana Isabel de Carvalho Santana, D.Sc.

Rio de Janeiro

2021

©2021

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmear ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

Souza Soares, Francielly Moura de.

Caracterização e Estudo Eletroquímico de Implantes de Ti-6Al-4V Produzidos por Fusão Seletiva a Laser / Francielly Moura de Souza Soares. – Rio de Janeiro, 2021.

96 f.

Orientador(es): Carlos Nelson Elias e Ana Isabel de Carvalho Santana.

Tese (doutorado) – Instituto Militar de Engenharia, Ciência dos Materiais, 2021.

1. Corrosão. 2. Ti-6Al-4V. 3. Implantes. 4. Manufatura aditiva. i. Elias, Carlos Nelson (orient.) ii. de Carvalho Santana, Ana Isabel (orient.) iii. Título

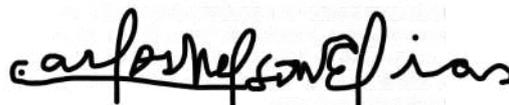
**FRANCIELLY MOURA DE SOUZA SOARES**

**Caracterização e Estudo Eletroquímico de Implantes de  
Ti-6Al-4V Produzidos por Fusão Seletiva a Laser**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Orientador(es): Carlos Nelson Elias e Ana Isabel de Carvalho Santana.

Aprovado em Rio de Janeiro, 24 de setembro de 2021, pela seguinte banca examinadora:



---

Prof. Carlos Nelson Elias - D.Sc. do IME - Presidente



---

Profa. Ana Isabel de Carvalho Santana - D.Sc. da UEZO



---

Profa. Wilma Clemente de Lima Pinto -D.Sc. da UEZO



---

Profa. Anderson dos Santos Paula - D.Sc. do IME



---

Prof. Luiz Paulo Mendonça Brandão - D.Sc. do IME



---

Profa. Susana Ines Losada Diaz - D.Sc. da UFRJ

Rio de Janeiro  
2021

*Dedico este trabalho a Deus que me sustentou em todos os momentos, ao meu marido Danilo, aos meus pais Nélio e Lucimar e a minha irmã Karol que foram as minhas bases para chegar até aqui.*

# AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente a Deus que me colocou em lugares onde nunca imaginei chegar, me deu forças e foi o meu auxílio em todos os momentos.

Aos meus pais Nélio e Lucimar que sempre foram a minha base e que me deram todo amor, e incentivo incondicional durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu esposo Danilo que sempre acreditou em mim e me deu todo apoio. Me acompanhou nas idas as análises à campo grande e aos finais de semana no IME, sempre acreditando que eu iria conseguir. Palavras não podem expressar tudo o que você fez por mim.

A minha irmã Karol por me apoiar, incentivar e me auxiliar quando possível.

Ao meu orientador Carlos Nelson Elias por ter acreditado em mim, por toda ajuda, paciência e dedicação que me ajudaram a adquirir os conhecimentos que vão me acompanhar ao longo da vida.

À professora Ana Isabel Carvalho de Santana que me acompanhou desde a graduação e sempre acreditou em mim, me ensinando e auxiliando. Abriu as portas do seu laboratório para realização de algumas análises.

As minhas amigas Emília e Luiza (as elietes) que ajudaram durante todo o percurso com apoio, incentivo e ajuda nas análises. Uma amizade que quero para a vida toda.

As minhas amigas Dyanni e Paloma que foram muito importantes, principalmente nas análises finais. Pela ajuda nas análises e por todo companheirismo, apoio, carinho e cuidado.

Às minhas avós Maria da Conceição (In memorian) e Aladina (In memorian) que partiram em 2021 deixando uma enorme saudade.

À minha amiga Thaíz pela sua amizade e companheirismo no laboratório.

Aos meus amigos da igreja que torceram por mim, oraram e tiveram paciência em momentos que não pude está presente.

Aos meus colegas do laboratório de Biomateriais (Biomat) pelo incentivo, apoio e ajuda.

Ao Héctor, um grande amigo, que me acolheu e auxiliou no que eu precisa no laboratório desde o mestrado. Agradeço demais o seu apoio.

Aos professores do programa de pós graduação em Ciência dos Materiais (IME) pelo apoio, conhecimento oferecido que permitiu um amadurecimento acadêmico. Em especial à professora Andersan que é uma inspiração e que transmite o seu conhecimento

com tanto carinho para nós alunos.

Ao CNPq (Conselho Nacional de Incentivo e Desenvolvimento Tecnológico) pelo auxílio financeiro através do fornecimento de uma bolsa de estudos que permitiu com que eu pudesse me dedicar integralmente a pesquisa.

*“Consagre ao Senhor  
tudo o que você faz,  
e os seus planos serão bem-sucedidos.  
(Bíblia Sagrada, Provérbios 16, 3)*

## RESUMO

A principal liga utilizada para aplicações odontológicas e ortopédicas na fabricação de implantes e próteses é a liga Ti-6Al-4V ELI (Níveis extra baixos de intersticiais). Isso se deve a suas propriedades mecânicas, biocompatibilidade e alta resistência à corrosão. Contudo, existem algumas limitações em relação a sua técnica de fabricação. Por isso, novas técnicas utilizando lasers vêm sendo testadas para otimizar o processo de fabricação. Algumas dessas técnicas são a fusão seletiva a laser, fusão por feixe de elétrons e sinterização direta a laser. Essas técnicas permitem obter peças com geometrias complexas e personalizadas. Entretanto, essas técnicas apresentam limitações em relação ao acabamento das superfícies. Normalmente apresentam superfícies com alta rugosidade e presença de partículas não fundidas. Isto é um fator muito importante, pois é na superfície que ocorrem as principais reações entre o biomaterial e ambiente corpóreo. Com isso, este trabalho teve como objetivo principal caracterizar a liga Ti-6Al-4V fabricada por fusão seletiva a laser, analisar sua resistência à corrosão e avaliar a efetividade do ataque ácido na remoção das partículas não aderidas. Para a caracterização foram utilizadas as técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, perfilometria óptica e molhabilidade. Para as análises eletroquímicas foram utilizadas medida de potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica, cronoamperometria, espectroscopia de impedância eletroquímica e amperometria de resistência zero que avaliaram o potencial e a corrente galvânica desta liga em relação a liga CoCrMo. Os resultados obtidos foram comparados a liga Ti-6Al-4V F136 que é a liga fabricada por forjamento. A liga produzida por fusão seletiva à laser apresentou dureza similar à da liga F136. O tratamento com ácido fluorídrico foi mais efetivo na remoção de partículas e aumento a resistência à corrosão da liga como recebida. A resistência à corrosão das ligas estudadas diminuiu em soluções contendo íons de flúor. Não foi observada corrosão galvânica entre os pares na solução de NaCl 0,9%. Porém, na solução com flúor observou-se um comportamento galvânico entre os pares.

**Palavras-chave:** Corrosão. Ti-6Al-4V. Implantes. Manufatura aditiva.

## ABSTRACT

The main alloy used for dental and orthopedic applications in the manufacture of implants and prostheses is the Ti-6Al-4V ELI alloy (Extra Low Interstitial). This is due to its mechanical properties, biocompatibility and high resistance to corrosion. However, there are some limitations regarding its manufacturing technique. Therefore, new techniques using lasers have been tested to optimize the manufacturing process. Some of these techniques are selective laser fusion, electron beam fusion, and direct laser sintering. These techniques allow to obtain parts with complex and customized geometrics. However, these techniques have limitations regarding surface finishing. They usually have surfaces with high roughness and presence of unfused particles. This is a very important factor as it is on the surface that the main reactions between the biomaterial and the body environment take place. Thus, this work had as main objective to characterize the Ti-6Al-4V alloy manufactured by selective laser fusion, to analyze its resistance to corrosion and to evaluate the effectiveness of acid attack in removing non-adhered particles. For the characterization, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, optical profilometry, wettability were used. For the electrochemical analysis, measurements of open circuit potential, potentiodynamic polarization, potentiostatic polarization, electrochemical impedance and zero resistance amperometry were used, which evaluated the potential and galvanic current of this alloy in relation to the CoCrMo alloy. The results obtained were compared to Ti-6Al-4V F136 alloy. The alloy had a hardness similar to F136. Treatment with hydrofluoric acid was more effective in removing particles and increasing the corrosion resistance of the alloy as received. Fluoride decreased the corrosion resistance of all conditions studied. Galvanic corrosion was not observed between the pairs in the 0.9% NaCl solution. However, in the fluorine solution, a galvanic behavior was observed.

**Keywords:** Corrosion. Ti-6Al-4V. Implants. Additive manufacturing.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esquema de um sistema de implante odontológico . . . . .	21
Figura 2 – Esquema de um sistema de próteses ortopédicas . . . . .	22
Figura 3 – Efeito dos elementos de liga nas fases do titânio . . . . .	24
Figura 4 – Diagrama TTT da liga Ti-6Al-4V. . . . .	24
Figura 5 – Detalhamento do processo de fusão do pó metálico através do feixe de laser . . . . .	25
Figura 6 – Principais tipos de corrosão. Adaptado de (1) . . . . .	31
Figura 7 – Esquema da superfície do implante . . . . .	32
Figura 8 – Diagrama de Pourbaix do Titânio em $H_2O$ a 25 °C . . . . .	34
Figura 9 – Curvas de polarização potenciodinâmica das ligas Ti-6Al-4V produzidas por forjamento (A) e FSL (B) em solução de NaCl . . . . .	35
Figura 10 – Gráfico de Nyquist mostrando os espectros EIS das amostras processadas no plano X, Y e Z do plano Z e do Ti-6Al-4V forjado em solução de SBF a temperatura corporal . . . . .	35
Figura 11 – Curva de polarização da liga Ti-6Al-4V fabricada por diferentes técnicas de manufatura aditiva. . . . .	36
Figura 12 – Valores médios em função do tempo (hora) de imersão. (a) corrente galvânica e (b) potencial galvânico do par TiG2 / CoCr em saliva artificial (AS) e saliva artificial com adição de flúor com pH3 em função do tempo . . . . .	38
Figura 13 – Diagrama das reações na superfície do titânio em solução contendo diferentes concentrações de flúor . . . . .	40
Figura 14 – Curvas de polarização potenciodinâmica para as ligas Ti-6Al-4V:(a) fundida e (b) PM nas soluções estudadas a 37 °C. AS - saliva artificial, Mw, AS-100F <sup>-</sup> - saliva mais 100ppm de flúor e AS+1000F <sup>-</sup> saliva mais 1000ppm flúor. . . . .	42
Figura 15 – Curvas de polarização para liga Ti6Al4V em diferentes meios(2). . . . .	43
Figura 16 – Diagrama das análises realizadas . . . . .	44
Figura 17 – Esquema da célula eletroquímica convencional de três eletrodos. . . . .	48
Figura 18 – Esquema da célula utilizada para as análises de amperometria de resistência zero para medir potencial e corrente galvânica. . . . .	49
Figura 19 – Microscopia eletrônica de varredura das ligas Ti-6Al-4V F136 e Ti-6Al-4V FSL em 1000 x, 5000 x e 10.000 x. . . . .	51
Figura 20 – Microscopia eletrônica de varredura da liga Ti-6Al-4V FSL indicando as fases presente. . . . .	52
Figura 21 – Difractogramas das amostras das ligas Ti-6Al-4V F136 e Ti-6Al-4V FSL. . . . .	54

Figura 22 – Microdureza das amostras da liga Ti-6Al-4V F136 e Ti-6Al-4V FSL . . .	55
Figura 23 – Superfície das amostras como recebidas da liga Ti-6Al-4V produzidas por fusão seletiva a laser em diferentes aumentos. . . . .	56
Figura 24 – Superfície das amostras na forma como recebidas submetidas a tratamento com ácido fluorídrico para os tempos de 10 min, 20 min e 30 min. . . . .	57
Figura 25 – Morfologia de superfície para a liga FSL com dois diferentes tratamentos(a),(b), (c) e (d) HF 20 minutos e (e), (f), (g) e (h) $H_2SO_4$ + HCl. . . . .	58
Figura 26 – Interferometria óptica da morfologia das superfícies: (a) Ti-6Al-4V F136, (b) Ti-6Al-4V FSL CR, (C) Ti-6Al-4V FSL $H_2SO_4$ + HCl, (d) Ti-6Al-4V FSL HF 10 min, (e) Ti-6Al-4V FSL HF 20 min e (f) Ti-6Al-4V FSL HF 30 min. . . . .	61
Figura 27 – Ângulos de contato para as amostras no tempo de 0 segundos para as condições Ti-6Al-4V F136, Ti-6Al-4V FSL CR, Ti-6Al-4V FSL lixada, Ti-6Al-4V FSL $H_2SO_4$ + HCl e Ti-6Al-4V HF. . . . .	63
Figura 28 – Ângulos de contato para as amostras no tempo de 30 segundos para as condições Ti-6Al-4V F136, Ti-6Al-4V FSL CR, Ti-6Al-4V FSL lixada, Ti-6Al-4V FSL $H_2SO_4$ + HCl e Ti-6Al-4V HF. . . . .	63
Figura 29 – Ângulos de contato para as amostras no tempo de 60 segundos para as condições Ti-6Al-4V F136, Ti-6Al-4V FSL CR, Ti-6Al-4V FSL lixada, Ti-6Al-4V FSL $H_2SO_4$ + HCl e Ti-6Al-4V HF. . . . .	64
Figura 30 – Gráficos da evolução do ângulo de contato e energia de superfície para os tempos de 0 s, 30 s, e 60 s. . . . .	64
Figura 31 – Medida de Potencial de Circuito Aberto (OCP) em meio de NaCl 0,9 % .	66
Figura 32 – Gráfico Potencial de Circuito Aberto (OCP) em meio de NaCl 0,9 % com adição de 200 ppm de fluoreto em pH3. . . . .	67
Figura 33 – Curva de polarização potenciodinâmica em NaCl 0,9% para as superfícies estudadas. . . . .	69
Figura 34 – Curva de polarização potenciodinâmica em NaCl 0,9% + 200 ppm flúor pH3 para as superfícies estudadas. . . . .	70
Figura 35 – Cronoamperometria das superfícies analisadas em meio de NaCl 0,9% em dois diferentes potenciais (a) 0,5 V e (b) 2 V. . . . .	72
Figura 36 – Cronoamperometria das superfícies analisadas em meio de NaCl 0,9% + 200 ppm flúor pH3 em dois diferentes potenciais (a) 0,5 V e (b) 2 V. . . . .	73
Figura 37 – Potencial de circuito aberto das ligas Ti-6Al-4V F136 e Ti-6Al-4V FSL lixada em três meios diferentes: NaCl 0,9 % , NaCl 0,9 % + 200 ppm flúor pH3 e NaCl 0,9% + 1000 ppm flúor pH3. . . . .	74

Figura 38 – Curva de polarização das ligas Ti-6Al-4V F136 e Ti-6Al-4V FSL lixada em três meios diferentes: NaCl 0,9 % , NaCl 0,9 % +200 ppm $F^-$ pH3 e NaCl 0,9% + 1000 ppm $F^-$ pH3. . . . .	75
Figura 39 – Cronoamperometria das ligas Ti-6Al-4V F136 e Ti-6Al-4V FSL lixada em três meios diferentes: NaCl 0,9 % , NaCl 0,9 % + 200 ppm fluoreto pH3 e NaCl 0,9% + 1000 ppm fluoreto pH3. (a) 0,5 V e (b) 2 V. . . . .	77
Figura 40 – Diagrama de Nyquist em meio de NaCl 0,9%,NaCl 0,9% + 200 ppm fluoreto pH3 e NaCl 0,9% + 1000 ppm fluoreto pH3. (a) Ti-6Al-4V F136 e (b)Ti-6Al-4V FSL lixada. . . . .	78
Figura 41 – Representação de Bode do ângulo de fase (a) Ti-6Al-4V FSL lixada e (b) Ti-6Al-4V F136, log  Z  (c) Ti-6Al-4V FSL lixada e (d) Ti-6Al-4V F136 em meio de NaCl 0,%, NaCl 0,9% + 200 ppm fluoreto e NaCl 0,9% + 1000 ppm fluoreto. . . . .	79
Figura 42 – Medida de potencial de circuito aberto para o Ti-6Al-4V F136 e CoCrMo em meio de NaCl 0,9% e NaCl 0,9% + 200 ppm $F^-$ pH3. . . . .	81
Figura 43 – Potencial Galvânico entre as condições estudadas Ti-6Al-4V F136, Ti-6Al-4V FSL lixada, Ti-6Al-4V FSL $H_2SO_4$ + HCl e Ti-6Al-4V FSL HF e a liga CoCrMo em meio de NaCl 0,9%. . . . .	82
Figura 44 – Corrente Galvânica entre as condições estudadas Ti-6Al-4V F136, Ti-6Al-4V FSL lixada, Ti-6Al-4V FSL $H_2SO_4$ + HCl e Ti-6Al-4V FSL HF e a liga CoCrMo em meio de NaCl 0,9%. . . . .	83
Figura 45 – Potencial Galvânico entre as condições estudadas Ti-6Al-4V F136, Ti-6Al-4V FSL lixada, Ti-6Al-4V FSL $H_2SO_4$ + HCl e Ti-6Al-4V FSL HF e a liga CoCrMo em meio de NaCl 0,9% + 200 ppm fluoreto pH3. . . . .	84
Figura 46 – Corrente Galvânica entre as condições estudadas Ti-6Al-4V F136, Ti-6Al-4V FSL lixada, Ti-6Al-4V FSL $H_2SO_4$ + HCl e Ti-6Al-4V FSL HF e a liga CoCrMo em meio de NaCl 0,9% + 200 ppm fluoreto pH3. . . . .	85

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação das ligas de titânio em relação a composição química de acordo com as normas ASTM F136 e ASTM F67 (3, 4). . . . .	23
Tabela 2 – Diferentes tratamentos utilizados na superfície dos implantes . . . . .	28
Tabela 3 – Parâmetros utilizados na análise por DRX. . . . .	46
Tabela 4 – Condições das amostras analisadas. . . . .	47
Tabela 5 – Parâmetros utilizados para as análises eletroquímicas. . . . .	47
Tabela 6 – Medidas de rugosidade das superfícies nas diferentes condições estudadas.	60
Tabela 7 – Medidas dos ângulos de contato e energia da superfícies das diferentes condições estudadas em três tempos 0 s, 30 s e 60 s. . . . .	62
Tabela 8 – Valores de OCP para os tempos de Os e 3600s em meio de NaCl 0,9% e NaCl 0,9% + 200 ppm fluoreto pH3. . . . .	67
Tabela 9 – Valores de corrente passiva ( $I_{pass}$ ), potencial passivo ( $E_{pass}$ ), potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) e corrente crítica ( $I_{crit}$ ) para as condições estudadas em meio de NaCl 0,9% e de NaCl 0,9% + 200 ppm fluoreto pH3. . . .	71
Tabela 10 – Valores de OCP para as ligas Ti-6Al-4V F136 e Ti-6Al-4V FSL lixada em: NaCl 0,9%, NaCl 0,9% + 200 ppm $F^-$ pH3 e NaCl 0,9% + 1000 ppm $F^-$ pH3, no tempo de 3600 s. . . . .	74
Tabela 11 – Valores de corrente passiva ( $I_{pass}$ ), potencial passivo ( $E_{pass}$ ), Potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) e corrente crítica ( $I_{crit}$ ) para as ligas Ti-6Al-4V F136 e Ti-6Al-4V FSL lixada em diferentes meios. . . . .	76
Tabela 12 – Dados retirados das curvas de impedância. $R_p$ = resistência à polarização, $\omega_{m\acute{a}x}$ = Ponto máximo do eixo imaginário. . . . .	80
Tabela 13 – Diferença de potencial $E_d$ obtido pela eq.5.2 a partir do OCP das ligas.	81
Tabela 14 – Parâmetros galvânicos estudados: $E_i$ (potencial inicial), $E_f$ (potencial final), $I_i$ (corrente inicial) e $I_f$ (potencial final). . . . .	86

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

IME	Instituto Militar de Engenharia
UEZO	Centro Universitário Estadual da Zona Oeste
OCP	<i>Open Circuit Potential</i> (Potencial de circuito aberto)
$E_{corr}$	Potencial de corrosão
$I_{pass}$	Corrente de passivação
$I_{crit}$	Corrente Crítica
$E_{pass}$	Potencial de passivação
DRX	Difração de raios X
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
ZRA	<i>Zero Resistance Ammeter</i> (Amperometria de resistência zero)
SiC	Carboneto de silício
ELI	Extra Low Interstitial (Níveis extra baixos de intersticiais)
FSL	Fusão seletiva a laser
Ra	Rugosidade média
Rp	Resistência à polarização
CCC	Cúbico de Corpo Centrado
HC	Hexagonal Compacto
HF	Ácido fluorídrico
$H_2SO_4$	Ácido sulfúrico
HCl	Ácido clorídrico
CR	Como recebido
Ed	Diferença de Potencial

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\alpha$	Fase alfa
$\alpha'$	Estrutura martensítica de arranjo hexagonal compacto
$\beta$	Fase beta
mA	Miliampére
A	Ampére
V	Volts
Hz	Hertz
f	Frequência

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>18</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>20</b>
2.1	OBJETIVO GERAL	20
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
<b>3</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b>	<b>21</b>
3.1	BIOMATERIAIS	21
3.2	LIGAS DE TITÂNIO	22
3.3	FUSÃO SELETIVA A LASER (FSL)	25
3.4	SUPERFÍCIE DO TITÂNIO	26
3.5	TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE	27
3.6	CORROSÃO	30
3.7	RESISTÊNCIA À CORROSÃO DAS LIGAS DE TITÂNIO	31
3.8	CORROSÃO GALVÂNICA	36
3.9	INFLUÊNCIA DOS ÍONS DE FLÚOR NO AMBIENTE ORAL	38
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>44</b>
4.1	MATERIAIS	44
4.2	TRATAMENTO SUPERFÍCIE	45
4.3	CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS DE TITÂNIO	45
4.3.1	METALOGRAFIA DAS AMOSTRAS	45
4.3.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	45
4.3.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	45
4.3.4	MICRODUREZA VICKERS	46
4.3.5	RUGOSIDADE	46
4.3.6	MOLHABILIDADE	46
4.3.7	ANÁLISES ELETROQUÍMICAS	47
4.3.7.1	POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA	48
4.3.7.2	CRONOAMPEROMETRIA	48
4.3.7.3	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	48
4.3.7.4	AMPEROMETRIA DE RESISTÊNCIA ZERO - ZRA	49
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>50</b>
5.1	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	50
5.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	53
5.3	MICRODUREZA	54

5.4	CARACTERIZAÇÃO DA MORFOLOGIA DE SUPERFÍCIE . . . . .	56
5.4.1	TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE . . . . .	56
5.5	RUGOSIDADE . . . . .	59
5.6	MOLHABILIDADE . . . . .	61
5.7	ANÁLISES ELETROQUÍMICAS . . . . .	64
5.7.1	MEDIDA DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (OCP) . . . . .	65
5.7.2	POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA . . . . .	67
5.7.3	CRONOAMPEROMETRIA . . . . .	71
5.7.4	EFEITO DO MEIO ELETROLÍTICO SOBRE AS LIGAS . . . . .	73
5.7.5	MEDIDAS GALVÂNICAS . . . . .	80
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO . . . . .</b>	<b>87</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS . . . . .</b>	<b>88</b>
	<b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>	<b>89</b>

# 1 INTRODUÇÃO

A liga Ti-6Al-4V com níveis extra baixos de intersticiais (ELI- Extra Low Interstitial) é especificada pelas seguintes Normas Técnicas ABNT NBR ISO 5832-3 (Implantes para cirurgia - Materiais metálicos - Parte 3: Liga conformada de titânio 6-alumínio 4-vanádio), ASTM F136 (Standard Specification for Wrought Titanium-6 Aluminum-4 Vanadium ELI) Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56401), standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56401), ASTM F3001 - 14 (Standard Specification for Additive Manufacturing Titanium-6 Aluminum-4 Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) with Powder Bed Fusion). Esta liga tem sido utilizada em aplicações na área médico-odontológica devido às suas propriedades mecânicas, boa biocompatibilidade e alta resistência à corrosão. Ela apresenta microestrutura  $\alpha + \beta$  na qual, o Al é elemento de liga, estabilizador da fase  $\alpha$  e o vanádio (V) da fase  $\beta$  (5, 6).

Os métodos de fabricação convencionais dos implantes e próteses por operações de forjamento, usinagem e fresagem possuem algumas limitações na produção de peças com formas complexas. Para atender estes requisitos foram desenvolvidos os métodos de fabricação por manufatura aditiva. Um desses métodos com o uso de feixe de laser para fundir é a fusão seletiva a laser (FSL), o qual consiste em uma técnica de fabricação com o uso de um feixe laser sobre um leito de pó. Esta técnica permite a fabricação de peças com geometrias complexas e em um curto período de tempo. Este método de fabricação é um grande avanço na indústria biomédica, principalmente na fabricação de implantes ortopédicos e crânio-faciais (7, 8).

Entretanto, a metodologia da fabricação por FSL apresenta algumas limitações, tais como altas taxas de resfriamento que geram altas tensões residuais nos produtos. Estas tensões são oriundas da formação de uma microestrutura martensítica  $\alpha'$  metaestável. Outro fator, é o acabamento superficial deficiente que pode acarretar em maior liberação de íons e até provocar a rejeição do material no corpo do paciente (9). Para se ter a osseointegração e não ocorrer a rejeição do material é importante que as propriedades da superfície como composição química, rugosidade e morfologia apresentem especificações adequadas para facilitar as interações com as células e proteínas. Estes fatores são relacionados tanto com a adesão celular, quanto com a resistência à corrosão. Superfícies com alta energia superficial apresentam maior interação celular, porém a resistência à corrosão diminui (9).

Como os materiais biomédicos são utilizados em um meio agressivo, a resistência à corrosão nestas ligas precisa ser bastante estudada. Deve-se considerar que a liberação de íons tóxicos no organismo acarreta na rejeição e podem originar doenças. O titânio e suas ligas são bem conhecidos por terem alta resistência à corrosão, pois estas ligas

formam um filme de óxido passivo em sua superfície. Contudo, alguns fatores tendem a diminuir a resistência à corrosão destas ligas, como a presença de íons cloro e flúor no meio. Processos inflamatórios também aceleram os processos de dissolução destas ligas, pois ocorre acidificação do meio fisiológico (10, 11).

A resistência à corrosão destas ligas produzidas pela técnica de fusão seletiva a laser, é pouco conhecida e são necessários maiores estudos a seu respeito. Este método de fabricação, apresenta um acabamento superficial inadequado, principalmente para aplicações biomédicas, pois apresenta a presença de partículas não fundidas em sua superfície, o que pode acarretar em processos de rejeição e um aumento na quantidade de liberação de íons. Por isso, é importante o desenvolvimento de tratamentos de superfícies que removam essas partículas e melhorem o acabamento (9, 12, 13).

Como a resistência à corrosão e a morfologia de superfície são fatores primordiais para sucesso dos implantes. Este trabalho visa estudar implantes produzidos pela técnica de fusão seletiva a laser, desenvolvendo novos tratamentos de superfícies que proporcionem um melhor acabamento superficial e uma melhora na resistência à corrosão. As amostras foram analisadas na forma como recebidas e após tratamento com ataque ácido na superfície. As análises da resistência à corrosão foram realizadas em diferentes eletrólitos como NaCl 0,9% com e sem adição de flúor e variando o pH para simular o ambiente oral e corpóreo. As principais técnicas utilizadas para analisar a resistência à corrosão foram a polarização potenciodinâmica, polarização potencioestática, espectroscopia de impedância eletroquímica e amperometria de resistência zero.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é avaliar a resistência à corrosão da liga Ti-6Al-4V obtida por fusão seletiva a laser, antes e após tratamentos de superfície que visam melhorar as propriedades da superfície e verificar o potencial galvânico da liga em relação a outros metais utilizados como biomateriais.

### 2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- (i) Caracterizar a microestrutura de amostras da liga Ti-6Al-4V produzida por fusão seletiva a laser e forjada;
- (ii) Realizar ataque ácido na superfície das amostras produzidas por fusão seletiva a laser;
- (iii) Analisar o efeito do eletrólito na resistência à corrosão;
- (iv) Determinar o potencial galvânico da liga quando conectada a outras ligas utilizadas como biomateriais.

## 3 REVISÃO DE LITERATURA

### 3.1 Biomateriais

O uso dos materiais metálicos para a implantação no corpo humano é uma das alternativas para restaurar partes danificadas do corpo, e melhorar a qualidade de vida das pessoas que sofreram traumas ou possuem alguma doença degenerativa. Esta categoria de materiais, denominados biomateriais, é utilizada para tratamento, substituição ou ampliação de quaisquer tecidos, órgãos ou funções do corpo como parte integrante de um sistema ou como um todo (14, 15). Estes materiais devem possuir um conjunto de requisitos, como exibir propriedades adequadas com a função específica do implante, não prejudicar os mecanismos de defesa do organismo e apresentar uma resistência à corrosão compatível com a aplicação. Estas propriedades são importantes, considerando que os materiais trabalham sob a ação mecânica em um meio salino altamente corrosivo (14, 15).

Dentre as principais aplicações dos biomateriais metálicos estão os implantes ortopédicos e odontológicos. Os sistemas dos implantes odontológicos são compostos por uma coroa, um pilar e um implante. Normalmente, a coroa é fabricada com um material cerâmico, o pilar com a liga Co-Cr-Mo e os implantes são fabricados de titânio comercialmente puro ou com liga de Ti. O esquema do sistema de implantes dentários é apresentado na figura 1.

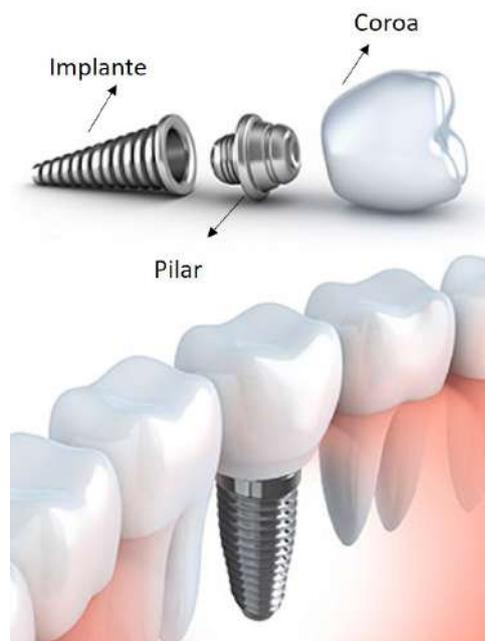


Figura 1 – Esquema de um sistema de implantes odontológicos (16).

Os implantes ortopédicos figura 2, são utilizados para substituir partes do fêmur quando ocorrem problemas causados por artrite, fraturas, dentre outros (17). Eles são compostos por uma haste, cabeça do fêmur, e componente acetabular. Estes implantes apresentam problemas relacionados ao desgaste e corrosão. Além de apresentarem altas taxas de falhas e por isso é de grande importância um maior estudo, principalmente em relação a novos métodos de fabricação (18).

A principal liga utilizada para a fabricação destes implantes é a Ti-6Al-4V ELI (ASTM F136), pois ela apresenta uma alta resistência à corrosão e garante uma transmissão de cargas para tecidos duros (osso), o que é muito importante quando os tecidos duros são substituídos por próteses (19).

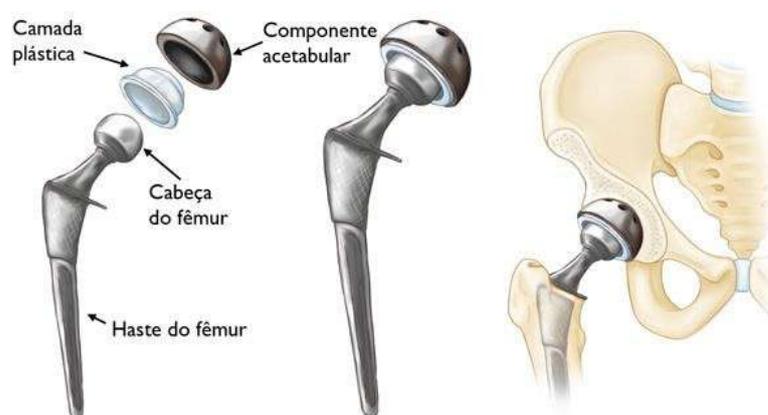


Figura 2 – Esquema de um sistema de implantes ortopédicos (17).

## 3.2 Ligas de Titânio

O titânio e suas ligas são os principais materiais metálicos utilizados para a fabricação de próteses e implantes. Isto é devido a suas propriedades mecânicas, biocompatibilidade e resistência à corrosão. O titânio comercialmente puro (Ti cp) utilizado na área de biomateriais pode ser classificado de acordo com a sua composição química, seguindo a norma ASTM F67 e ASTM F136 para a liga Ti-6Al-4V (3, 4). A composição química pode ser observada na tabela 1.

Como pode ser observado na tabela 1, o titânio comercialmente puro pode ser classificado do grau 1 ao grau 4, sendo o grau 5 a liga Ti-6Al-4V. O que difere entre as classificações de grau 1 a grau 4 é o percentual de Fe e O, que confere ao material propriedades mecânicas completamente diferentes. Quanto maior a concentração de oxigênio e ferro maior é a resistência mecânica.

O titânio puro é um elemento alotrópico e exibe duas estruturas cristalinas. O Ti apresenta a fase  $\alpha$  à baixa temperatura e sofre transformação para  $\beta$  com o aquecimento.

Tabela 1 – Classificação das ligas de titânio em relação a composição química de acordo com as normas ASTM F136 e ASTM F67 (3, 4).

	Composição química, % (massa/massa)							
	N	H	C	Fe	O	Al	V	Ti
Grau 1	0,03	0,015	0,010	0,20	0,18	-	-	balanço
Grau 2	0,03	0,015	0,010	0,30	0,25	-	-	balanço
Grau 3	0,03	0,015	0,010	0,30	0,35	-	-	balanço
Grau 4	0,03	0,015	0,010	0,50	0,40	-	-	balanço
Grau 5	0,05	0,012	0,08	0,25	0,13	5,5-6,50	3,5-4,5	balanço

A fase  $\alpha$  tem estrutura cristalina hexagonal compacta (HC) e a  $\beta$  cúbica de corpo centrado (CCC). A temperatura de transformação  $\beta$  transus é em torno de 882 °C e a temperatura de fusão 1668 °C. Alguns elementos de ligas quando adicionados ao titânio, podem promover modificações nestas temperaturas e melhorar suas propriedades mecânicas. Estas melhorias contribuem para a aplicação do titânio como substitutos de tecidos duros (9, 20, 21).

Com a adição de elementos de liga ao titânio, este pode apresentar outras fases não encontradas no titânio comercialmente puro, como as fases metaestáveis martensita  $\alpha'$  hexagonal e a martensita  $\alpha''$  ortorrômbica que são obtidas quando se utiliza altas taxas de resfriamento. A temperatura de transição entre as fases  $\alpha$  e  $\beta$  é alterada combinando elementos de liga com o titânio. Essa combinação, em consequência, altera a sua microestrutura (21).

Os elementos de liga estabilizadores da fase  $\beta$  do titânio são o tântalo, molibdênio, vanádio, níquel, nióbio, ferro, cromo e cobalto. O estanho tem efeito neutro. Os elementos que estabilizam a fase  $\alpha$  são o alumínio e algumas impurezas como o carbono e o oxigênio. O zircônio é considerado estabilizador da fase  $\beta$  quando adicionado em conjunto com um outro elemento, porém isolado como nas ligas binárias Ti-Zr ele é considerado um elemento neutro. O oxigênio em alguns casos pode ser utilizado para controlar a resistência mecânica da liga. Observa-se na figura 3 o efeito da adição dos elementos de liga nas temperaturas de transição (20, 21).

Na liga Ti-6Al-4V o elemento de liga Al é estabilizador da fase  $\alpha$  e o V é estabilizador da fase  $\beta$ . Na temperatura ambiente esta liga apresenta as fases alfa e beta em equilíbrio. Contudo, a transformação de fase desta liga depende diretamente do histórico termomecânico utilizado para a fabricação da liga. A fase  $\alpha + \beta$ , conforme diagrama de equilíbrio, somente existe em processos de solidificação lenta ou recozimento para homogeneização (20).

Na figura 4 é apresentado o diagrama da liga Ti-6Al-4V ELI, no qual pode-se observar os diferentes pontos críticos da liga. Os pontos  $M_i$  (temperatura inicial de transformação martensítica) e  $M_f$  (temperatura final de transformação martensítica) representam os pontos onde ocorrem o início e fim de formação da martensita na liga,

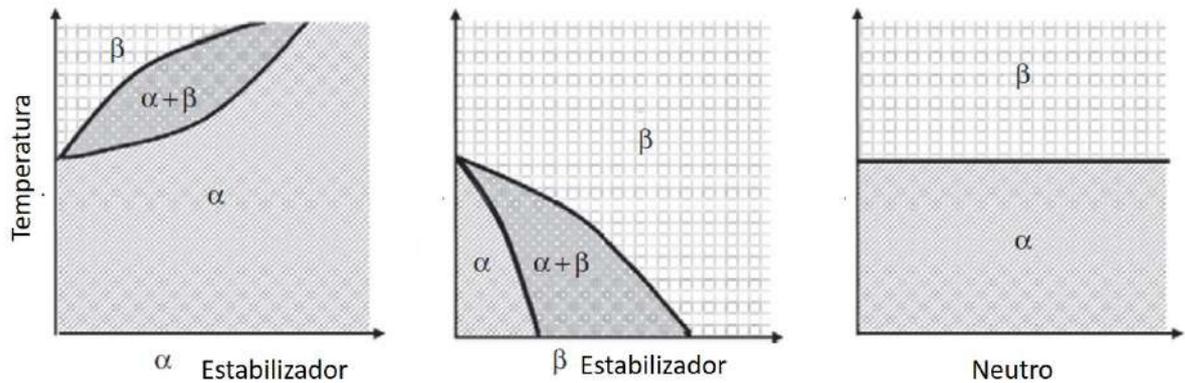


Figura 3 – Efeito dos elementos de liga nas fases do titânio (20).

respectivamente (7, 8). Quando a liga é submetida a uma alta taxa de resfriamento, não ocorrem processos difusionais e ocorre a formação de duas fases martensíticas  $\alpha'$  e  $\alpha''$  metaestáveis (8).

Quando o material é submetido a um novo tratamento térmico a tendência é que ocorra a transformação de uma destas fases de natureza martensítica para uma nova fase de menor energia. Com isso, por exemplo, a fase  $\alpha'$  tende a se transformar nas fases  $\alpha$  e  $\beta$ . A fase  $\alpha'$  possui supersaturação de vanádio e, com o aquecimento, ocorre a difusão deste elemento para a fase  $\beta$  que apresenta maior solubilidade do vanádio que a fase  $\alpha$ . Por isso, quanto maior a quantidade de energia inserida no sistema, maior será a quantidade de  $\alpha'$  transformada (22).

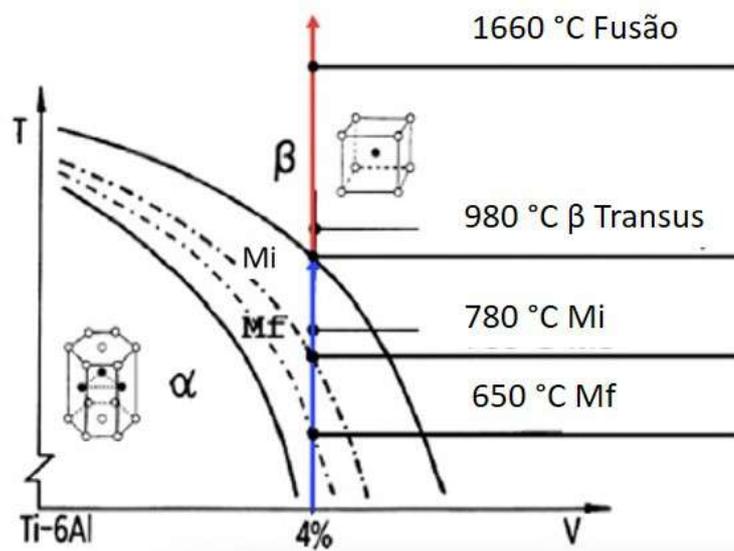


Figura 4 – Diagrama da liga Ti-6Al-4V (7).

### 3.3 Fusão seletiva a laser (FSL)

A fusão seletiva a laser é um processo de fusão de um leito de pó utilizando um laser com alta intensidade como fonte de energia para fundir seletivamente regiões do pó. A fusão ocorre de camada em camada mediante o planejamento e controle por computador. Esta técnica tem tido grande avanço devido à facilidade de se produzir peças com geometrias complexas e com rapidez (7).

Os métodos convencionais de fabricação de peças da liga Ti-6Al-4V consistem em processos de fundição, forjamento e laminação seguidos de usinagem até a obtenção das formas e dimensões finais da peça. Estes métodos tradicionais resultam em grande desperdício de material, alto custo de fabricação e longos prazos (6).

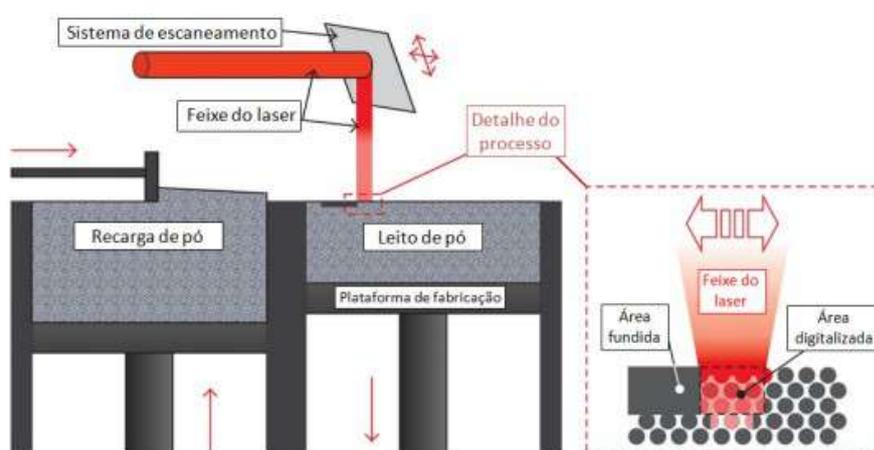


Figura 5 – Detalhamento do processo de fusão do pó metálico através do feixe de laser (23).

Para a ortopedia, as técnicas de fabricação utilizando manufatura aditiva é um grande avanço, pois permite a fabricação de próteses personalizadas. Esta tecnologia permite a prototipagem rápida de implantes com tamanho controlável, tende a reduzir o peso dos implantes e se adequar ao biotipo do paciente (24).

Alguns parâmetros são muito importantes na fabricação de materiais por técnicas de manufatura aditiva e estes afetam diretamente a qualidade da peça produzida, tais como:

- Pó: Composição, distribuição de tamanho das partículas, propriedades de transferência de calor, espessura da camada a ser depositada em cada ciclo, formato das partículas e propriedades ópticas.
- Laser: velocidade de varredura, potência, uso de atmosfera de proteção, distribuição espacial do feixe de laser e diâmetro do feixe.

- Estratégia de fabricação: definição dos planos de varredura, tamanho da amostra, direção do laser em x, y e z e precisão do projeto utilizado.

Os parâmetros mostrados acima tem influência direta nas propriedades obtidas nos materiais fabricados por essas técnicas. De acordo com Zhao et al.(25) a estratégia de varredura e a entrada de energia influenciam diretamente no tamanho dos poros obtidos durante a fabricação. Outro fator que influenciou nas propriedades mecânicas e na microestrutura é o tamanho da peça. Isso mostra que a escolha dos parâmetros tem que ser feita de forma a otimizar o processo.

Liu e Shin(7) constataram que as ligas produzidas por FSL apresentam resistência à fadiga maior que as ligas Ti-6Al-4V forjadas e fabricadas por fusão por feixe de elétrons. Isto é uma característica importante, principalmente para a produção de próteses ortopédicas.

Em relação a interação do feixe de laser com a peça, Sun et al.(26) investigaram o efeito dos parâmetros utilizados no laser na microestrutura, morfologia da superfície e precisão dimensional. Constataram que, com o aumento da velocidade, as faixas de varredura observadas mudaram de claras e uniformes para desordenadas. O aumento da velocidade de varredura também afetou a microestrutura. A largura dos grãos  $\beta$  anteriores diminuíram gradualmente e a fase  $\alpha'$  formada mudou para uma forma acicular relativamente refinada.

### 3.4 Superfície do Titânio

A superfície do titânio influencia na interação das células com o implante. Esta interação depende diretamente de algumas características como topografia da superfície, composição química, cargas elétricas, tensões residuais e energia da superfície. Estas características modificam a repulsão, atração, absorção e adsorção das proteínas e células, assim como a osseointegração (27, 28).

A interação primária entre a superfície do material e o hospedeiro começa na interface implante-organismo, que inclui uma rápida adsorção das proteínas e interação com o tecido conjuntivo. Após, esta interação inicial ocorre o processo de recrutamento celular em que células indiferenciadas se diferenciam em osteoblasto e osteoclasto. As atividades osteoclásticas iniciais induzem o processo de reabsorção óssea e em seguida ocorre a formação óssea (28, 29).

O desempenho dos implantes de Ti e de suas ligas está diretamente relacionado às características do óxido formado na sua superfície. O óxido de Ti é responsável pela biocompatibilidade destas ligas. O titânio forma diferentes tipos de óxidos, sendo eles:  $TiO$ ,  $Ti_2O$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $Ti_2O_5$ ,  $Ti_3O_5$  e  $TiO_2$ . O principal óxido que influencia a biocompatibilidade é o  $TiO_2$ , que possui estado de oxidação +IV e apresenta três estruturas cristalinas

diferentes (broquita, anatase e rutilo). A broquita apresenta estrutura ortorrômbica, a anatase estrutura tetragonal e o rutilo tetragonal (30).

Os óxidos de titânio, em particular o  $TiO_2$ , são termodinamicamente estáveis e a energia livre de Gibbs para sua formação é extremamente negativa em diversos meios de oxidação, como a água e moléculas orgânicas. O titânio é tão reativo que forma óxido ou nitretos quando em contato com espécies contendo nitrogênio e oxigênio (31).

Uma outra característica importante na superfície do titânio é a presença de grupos hidroxilas. Estes grupos são formados na superfície através da reação do filme de óxido com a umidade do ar. Quando inseridos em soluções aquosas, essas hidroxilas aumentam sua quantidade e tendem a se dissociar, formando cargas elétricas. Estas cargas elétricas são importantes para a adsorção de proteínas. As proteínas são macromoléculas que apresentam cargas positivas e negativas. A força de interação entre a proteína e a superfície do metal é governada pela permissividade relativa do óxido, quanto maior for a permissividade maior é a interação. A permissividade relativa do  $TiO_2$  é maior que a dos outros óxidos e por isso este é o óxido preferencial para a osseointegração (10).

A concentração do óxido está diretamente relacionada com os elementos de liga e pelas impurezas incorporadas durante o processo de fabricação dos implantes ou como resultado da interação com o ambiente (31).

As características da superfície, como rugosidade e molhabilidade, são de grande importância para as interações celulares. Quanto maior for a energia superficial, maior será a molhabilidade e maior será a adesão celular à superfície. Feng et al.(27) caracterizaram a superfície do titânio e a adesão celular e observaram que o aumento da rugosidade aumenta a energia superficial e o número de grupos hidroxilas aderidos. Estas reações aumentam o número de osteoblastos e a atividade celular (30). Entretanto, tratamentos de superfície podem tornar as superfícies hidrofóbicas mesmo com o aumento da rugosidade (32).

### 3.5 Tratamento da superfície

As modificações da superfície dos implantes são frequentemente realizadas para melhorar a resistência à corrosão, desgaste, morfologia superficial e biocompatibilidade. Os tratamentos são por meio da anodização, ataque ácido, deposição de hidroxiapatita, dentre outros (21, 28).

Implantes sem tratamento de superfície no estado como usinados apresentam ranhuras superficiais oriundas do processo de usinagem. Implantes sem tratamento da superfície apresentam processo de cicatrização deficiente. As células tendem a crescer na direção das ranhuras e necessitam de maior tempo de cicatrização. O titânio com a superfície usinada não apresenta atividade indutora como as superfícies tratadas (29).

Inúmeros tratamentos de superfícies têm sido desenvolvidos nos últimos anos, por meio de alteração da composição química, modificação da topografia ou utilizando ambos. De acordo com Elias et al.(19), uma obtenção de uma rugosidade apropriada sem uma direção preferencial, como pode ser visto em superfícies usinadas, faz com que as células osteogênicas se espalhem mais facilmente em todas as direções. Isto faz com que se tenha melhores resultados em relação à ancoragem celular e à adesão mecânica no início do processo de osseointegração. Os implantes com tratamento possuem superfícies com características homogêneas e morfologia isotrópica. Uma superfície anisotrópica é heterogênea e apresenta sulcos orientados e marcas de ferramenta, promovendo orientação para o espalhamento celular.

Na tabela 2 são apresentadas as principais técnicas utilizadas para melhorar as propriedades da superfície dos implantes.

Tabela 2 – Diferentes tratamentos utilizados na superfície dos implantes, Adaptado de (33).

<b>Métodos de modificação de superfície</b>	<b>Objetivo</b>
<b><i>Métodos mecânicos</i></b>	Melhora a adesão através da produção de uma topografia específica.
Jateamento	
Polimento	
Lixamento	
Usinagem	
<b><i>Métodos Químicos e Eletroquímicos</i></b>	Melhora a bioatividade, biocompatibilidade e condutividade óssea. Permite remover possíveis contaminantes oriundos do processo de usinagem Aumenta a resistência à corrosão.
Tratamento Sol-Gel	
Tratamento com ácido	
Tratamento com solução alcalina	
Oxidação	
Métodos bioquímicos	
<b><i>Métodos Físicos</i></b>	Melhora a biocompatibilidade, aumenta a resistência à corrosão e melhora a resistência ao desgaste.
Plasma	
Implantação iônica	
Deposição física de vapor (PVD)	
Plasma spray, aspersão térmica	

O tratamento com ácido foi um dos primeiros tratamentos de superfície dos implantes. Ele pode ser realizado utilizando por exemplo uma mistura de ácido clorídrico e ácido sulfúrico ( $HCl + H_2SO_4$ ) ou também uma mistura de ácido clorídrico e nítrico ( $HCl + HNO_3$ ). Esse tratamento permite modificar de maneira controlada a rugosidade

superficial (34).

A morfologia obtida com o tratamento por ataque ácido é isotrópica e com cavidades de bordas definidas. Esta morfologia facilita a adesão das células, induz a retenção de fibrinas e melhora o processo de osseointegração. Outro fator importante é em relação ao tempo para a aplicação de cargas sobre o implante. Nas superfícies lisas o tempo é maior que para a superfície com ataque ácido. Os implantes submetidos ao ataque ácido são recomendados para uso em osso com menor densidade e diminuem o tempo necessário de cicatrização (35) .

A superfície dos implantes submetida ao ataque ácido é a que apresenta maior índice de sucesso clínico. Os implantes com ataque ácido induzem maior diferenciação celular, com forte contato entre osso e implante nos estágios iniciais da osseointegração e aumenta a resistência à corrosão em relação aos implantes sem tratamento das superfícies (36).

Outros tratamentos de superfície como o jateamento também apresentam bons resultados no processo de osseointegração. A energia da superfície dos implantes neste tratamento é alterada com o jateamento com óxido de silício, óxido de alumínio e óxido de titânio. A rugosidade obtida após este tratamento é maior que o ataque ácido e menor do que após tratamento utilizando revestimentos (37).

Um outro tratamento é o processo de anodização que consiste na utilização de uma célula eletroquímica e uma solução ácida. Este tratamento apresenta um filme mais espesso de óxido em relação ao ataque ácido e ao jateamento(37).

## 3.6 Corrosão

De acordo com GENTIL(38), a corrosão é um processo de deterioração de um material metálico devido à ação química ou eletroquímica do meio corrosivo e pode estar associada ou não a esforços mecânicos. A deterioração do material faz com que ocorram alterações indesejáveis como desgaste, variações químicas, modificações estruturais que o tornam impróprio para o uso (39).

Os metais sofrem corrosão em diversos meios, porém o meio com maior frequência é o aquoso. O mecanismo da corrosão neste meio é essencialmente eletroquímico. Assim, técnicas eletroquímicas são utilizadas para controle, avaliação e investigação da corrosão. Por exemplo, a determinação da susceptibilidade do material a corrosão por pite, por meio da determinação do potencial de pite através de curvas de polarização anódica (40).

A corrosão química é decorrente de um ataque por um agente químico sobre o material, não ocorre transferência de elétrons de uma área para a outra. Já a corrosão eletroquímica ocorre de forma espontânea, quando um material é exposto a um eletrólito e reações catódicas e anódicas ocorrem simultaneamente (38).

O ambiente do corpo humano é quimicamente e fisicamente diferente das condições ambientais. Conseqüentemente, ligas metálicas que podem ser inertes ou passivas quando expostas ao ar, podem sofrer corrosão em contato com os fluidos corpóreos. O sucesso dos implantes está diretamente relacionado à resistência à corrosão, pois é um fator muito importante para a biocompatibilidade (41).

Os metais e suas ligas utilizados como biomateriais são susceptíveis a diferentes tipos de corrosão, tais como pites, frestas, galvânica e biológica, conforme mostrado na figura 6. A corrosão por pite é uma corrosão localizada que leva à formação de microcavidades na superfície do material. Esse tipo de corrosão ocorre com o rompimento localizado do filme de passivação. A corrosão galvânica sucede com o contato de materiais diferentes em um mesmo eletrólito. A corrosão em frestas normalmente ocorre no contato entre o pilar e o implante devido a diferença de aeração (42).

No processo de corrosão os metais são oxidados a um estado de valência superior, o qual leva a formação de íons metálicos dos elementos de liga. Eq:



Como os metais apresentam diferentes estados de valência, estes passam por vários estágios de oxidação durante os processos de corrosão. Os elétrons liberados no processo de dissolução do material, reação anódica, são utilizados no processo catódico que envolve a liberação de hidrogênio ou a redução de oxigênio. Quanto maior for a taxa de dissolução do metal maior é a corrente gerada. As reações catódicas relacionadas à redução do

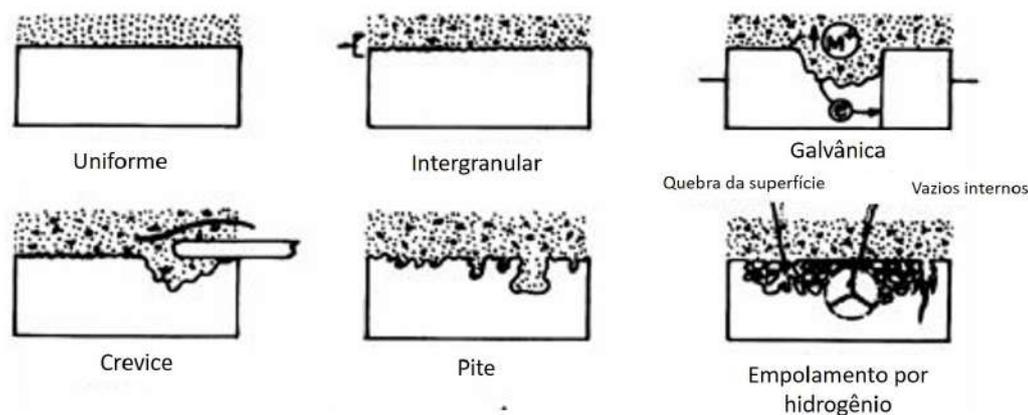


Figura 6 – Principais tipos de corrosão. Adaptado de (1)

oxigênio e a liberação de hidrogênio ocorrem em meio ácido e em meio básico. Abaixo são apresentadas as reações que envolvem o meio ácido e o meio básico (40, 38).

- Meio básico ou neutro

Aerado



não aerado



- Meio ácido

não aerado



aerado



### 3.7 Resistência à corrosão das ligas de titânio

As superfícies do titânio e suas ligas possuem alta reatividade e excelente resistência à corrosão devido à formação de um filme passivo protetor na superfície do material. Contudo, a exposição destes materiais ao ambiente corpóreo faz com que a resistência destes materiais diminua consideravelmente (43).

Os fluidos corporais apresentam íons de cloreto, presença de íons de flúor e possuem um valor de pH quase neutro (7,2 a 7,4). Entretanto, quando ocorre algum processo inflamatório no organismo causado, por exemplo, por cirurgia ou lesão, o pH pode diminuir para 3-4, (41, 44, 45). A pressão parcial interna de oxigênio dentro do organismo é cerca

de um quarto da pressão do oxigênio atmosférico. Isto faz com que a quantidade de íons liberados durante o rompimento do filme do implante seja maior, o que dificulta a repassivação do material (44). Os íons de titânio podem apresentar efeito mutagênico nas células, seja por danificar diretamente o DNA (ácido desoxirribonucleico) e também por induzir algumas reações alérgicas.

A contaminação bacteriana é outro problema grave que pode resultar em falha no implante. Materiais que são implantados no corpo são os locais preferidos para a adesão bacteriana. Uma infecção em uma raiz de um dente próximo ao implante pode provocar em casos extremos o afrouxamento séptico do implante, além do aumento da liberação da quantidade de íons no organismo. Portanto, quando se utiliza novas técnicas de fabricação de implantes é importante garantir que o processo não afeta a resistência à corrosão e a interação celular (46, 47).

Na figura 7 é apresentado o esquema simplificado da hierarquia temporal e espacial que ocorre durante o processo de adaptação de um implante de titânio em um ambiente corpóreo. Nesta figura são exibidas as reações iniciais e contínuas entre a superfície do material e o hospedeiro. Estas reações são: adsorção de moléculas, adsorção de proteínas, adesão celular, adesão bacteriana, ativação de macrófagos, formação de tecidos, inflamação etc. Como pode ser observado quando não se obtém uma reação de cura, ocorrem processos que geram complicações como inflamação, periodontites, falha por afrouxamento e um aumento de degradação por microorganismo. Todos estes fatores contribuem para um aumento da corrosão do material (10).



Figura 7 – Esquema das reações que ocorrem na superfície do implante de titânio. Adaptado de (10)

Os íons liberados pelos processos de corrosão interagem diretamente com os tecidos por diferentes mecanismos. Estas reações biológicas ocorrem com a interação entre o íon e o hospedeiro. A composição da liga é um fator muito importante no processo. Esta interação pode causar efeito adverso ao organismo, entre eles as alergias, alterações no DNA e câncer. As reações adversas podem induzir problemas complexos nas células e até a morte celular (48).

Nos implantes ortopédicos, comparado aos odontológicos, tem-se uma maior área de exposição do material ao fluido corpóreo. Isto contribui para o aumento na quantidade de íons liberados para o organismo. A principal falha dos implantes ortopédicos é causada por desgaste que, por sua vez, é acelerado pelos processos de corrosão. Por isso é importante o estudo da resistência à corrosão destes materiais e uma busca pelo aprimoramento dos métodos de fabricação e tratamento da superfície (36).

A resistência à corrosão das ligas de titânio, como outros metais, depende de parâmetros importantes como a composição química da liga, microestrutura e do meio corrosivo ao qual está sendo exposto. O óxido de titânio  $TiO_2$  apresenta grande estabilidade em diferentes pH, como pode ser observado no diagrama de Pourbaix (figura 8), (49). O óxido é estável em toda a faixa de pH que varia de potenciais redutores até potenciais oxidantes. Com isso, espera-se que o titânio apresente uma alta resistência à corrosão na água e soluções salinas de cloreto. Contudo, em soluções ácidas redutoras pode apresentar o rompimento do filme (50).

Fojt et al.(11) estudaram a resistência à corrosão da liga Ti-6Al-4V obtida por duas técnicas 3D (fusão seletiva à laser e fusão por feixes de elétrons). Ambas as ligas foram avaliadas em solução fisiológica através de técnicas eletroquímicas. Suas análises permitiram concluir que todas as amostras apresentaram comportamento passivo. Porém, a técnica de fusão seletiva a laser apresenta maior resistência à corrosão e se mostrou adequada para a fabricação dos implantes. Entretanto, os pesquisadores salientam a necessidade de maior aprofundamento em relação ao estudo da resistência à corrosão e analisar como a quantidade de íons liberados pode interferir nas interações celulares com a superfície dos implantes.

Nos processos de fusão a laser, as diferentes direções de varredura do feixe geram distintas microestruturas, propriedades mecânicas e resistência à corrosão. Este comportamento está diretamente relacionado à diferença dos percentuais e distribuição das fases presentes na microestrutura. Dai et al.(12) estudaram o comportamento eletroquímico de uma liga produzida por fusão seletiva à laser em diferentes direções e planos. Sabe-se que a liga produzida por FSL possui uma microestrutura composta de martensita  $\alpha'$  com a presença de alguns grãos  $\beta$ . Portanto, a diferença de fração volumétrica entre as fases martensítica  $\alpha'$  e a fase  $\beta$  confere uma diferença de atividade eletroquímica e resistência à corrosão. Quanto maior a quantidade de  $\alpha'$  presente, menor será a resistência à corrosão

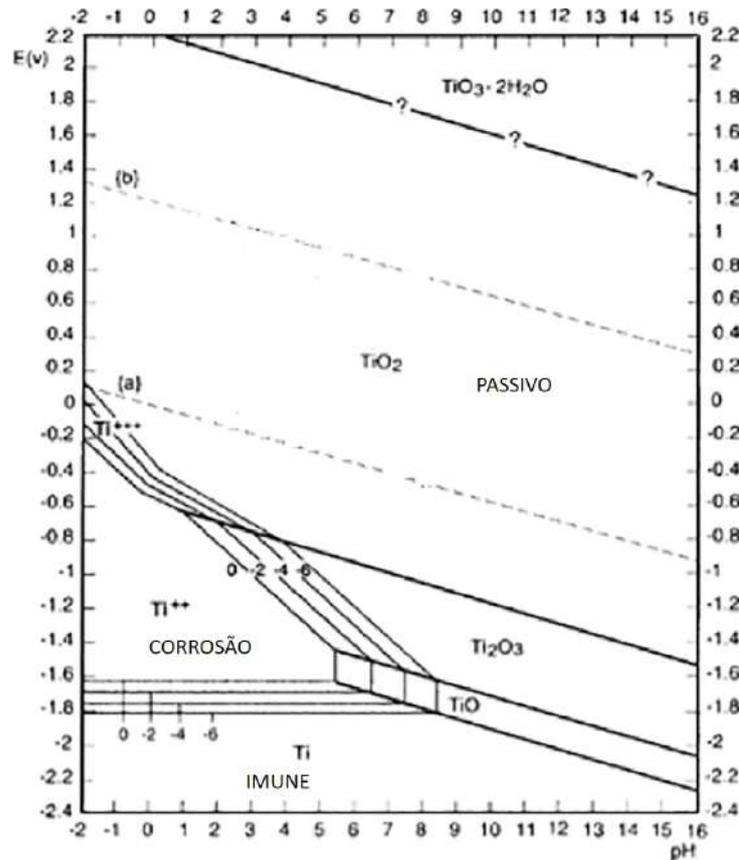


Figura 8 – Diagrama de Pourbaix do Titânio em  $H_2O$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , Cook e Olive(49).

(22).

Na figura 9 são mostradas curvas de polarização obtidas por Dai et al.(9) para a liga Ti-6Al-4V forjada e para a liga produzida por FSL. Observa-se que a amostra forjada possui filme passivo mais estável em sua superfície que a liga Ti-6Al-4V produzida por FSL. De acordo com as curvas de polarização potenciodinâmica, é possível concluir que a amostra de liga Ti-6Al-4V produzida por FSL apresenta menor resistência à corrosão do que a liga comercial em uma ampla gama de potencial. Concluiu-se que esta menor resistência à corrosão está diretamente relacionada à microestrutura martensítica da liga obtida por FSL.

Chen et al.(13) analisaram a resistência à corrosão de amostras da liga Ti-6Al-4V fabricadas por FSL em diferentes planos X, Y e Z. As amostras foram fabricadas com a estratégia de caminho a laser em zigue-zague. Foi obtido um diagrama de Nyquist (figura 10), o qual mostrou uma diferença entre a resistência à corrosão nos diferentes planos e em relação à liga comercial que foi submetida a um tratamento mecânico. A condição que apresentou melhor resistência à corrosão foi a FSL fabricada nos planos Y e Z.

Zhao et al.(51) estudaram a resistência à corrosão da liga Ti-6Al-4V produzida por diferentes técnicas de manufatura aditiva. O resultado da polarização potenciodinâmica

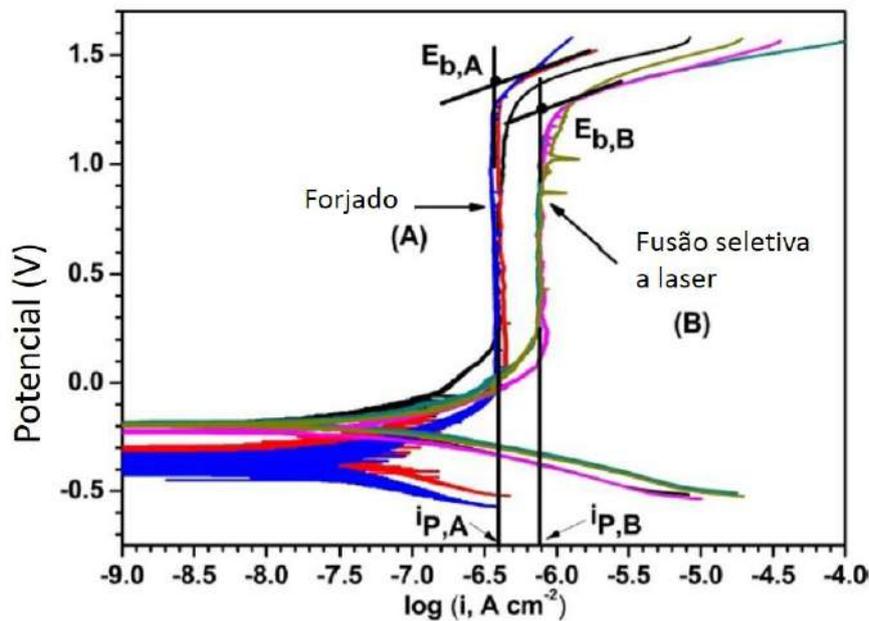


Figura 9 – Curvas de polarização potenciodinâmica das ligas Ti-6Al-4V produzidas por forjamento (A) e FSL (B) em solução de NaCl 3,5% (9).

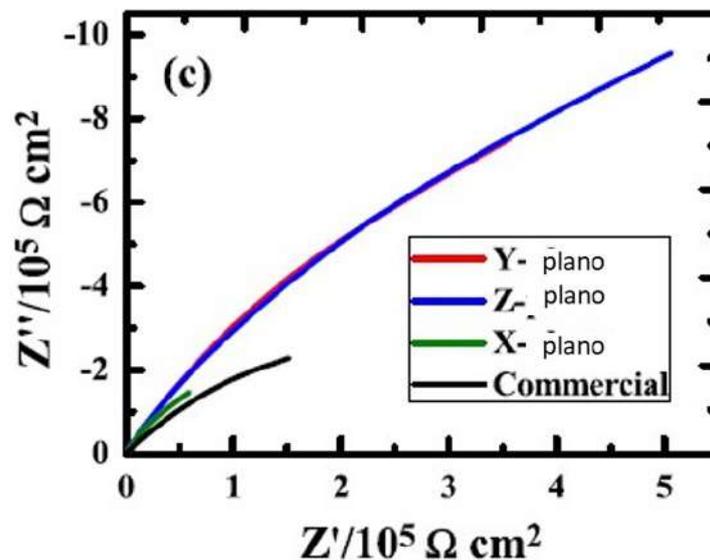


Figura 10 – Gráfico de Nyquist mostrando os espectros EIS das amostras processadas no plano X, Y e Z do plano Z e do Ti-6Al-4V forjado em solução de SBF a temperatura corporal, Chen et al.(13).

(figura 11) sugeriu que a resistência à corrosão da amostra produzida por fusão seletiva a laser foi melhor que a amostra produzida por fusão por feixe de elétrons. As amostras fabricadas por fusão seletiva a laser apresentaram excelente resistência à corrosão e constatou-se que é adequada para a implantação *in vivo*. O teste de cultura de células realizado mostrou que a quantidade de íons precipitados de Al e V para as ligas fabricadas

por fusão seletiva e por feixe de elétrons foram baixos e semelhantes à liga forjada.

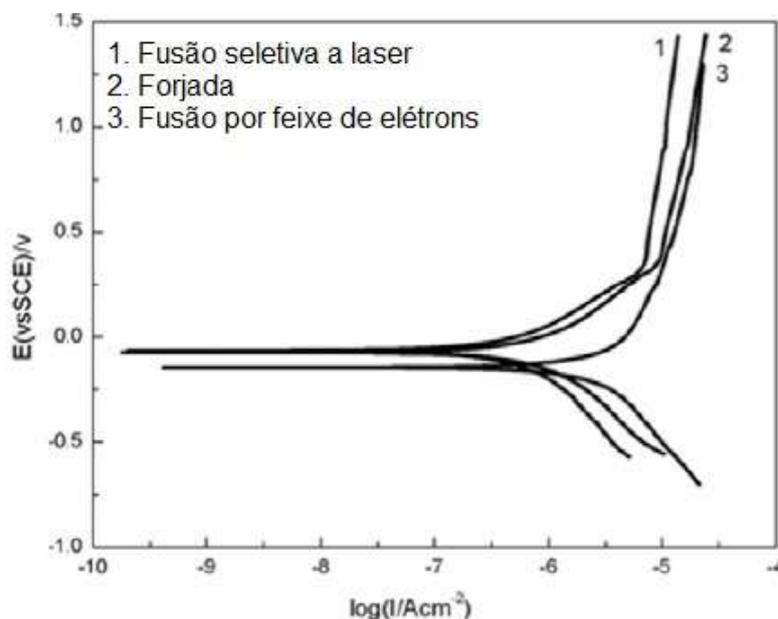


Figura 11 – Curva de polarização da liga Ti-6Al-4V fabricada por diferentes técnicas de manufatura aditiva (51).

### 3.8 Corrosão Galvânica

Quando dois ou mais dispositivos fabricados com ligas diferentes são colocados no organismo e entram em contato com os eletrólitos, as diferenças de potenciais geram um fluxo de corrente elétrica entre eles. Neste caso, forma-se uma célula galvânica. A corrente galvânica gerada acelera o processo de corrosão da liga menos nobre. Esta corrente no ambiente bucal não passa somente pela junção metal/metal, mas também através dos tecidos, o que pode acarretar em dor e inflamações (52, 53).

A interação galvânica pode ser contínua ou intermitente. A contínua ocorre por exemplo entre restaurações adjacentes aos implantes, por exemplo em partes de aparelho ortodôntico e entre implantes e pilares. Entretanto, o acúmulo de produtos de corrosão na superfície de contato pode impedir o contato elétrico e aumentar a resistência ôhmica, tornando a corrente galvânica insignificante. Contudo, quando o contato é intermitente, como em restaurações, a abrasão das superfícies metálicas pode resultar em picos de correntes. É importante ressaltar que na interação contínua o processo de abrasão devido a mastigação também acarreta aumento da corrente (54).

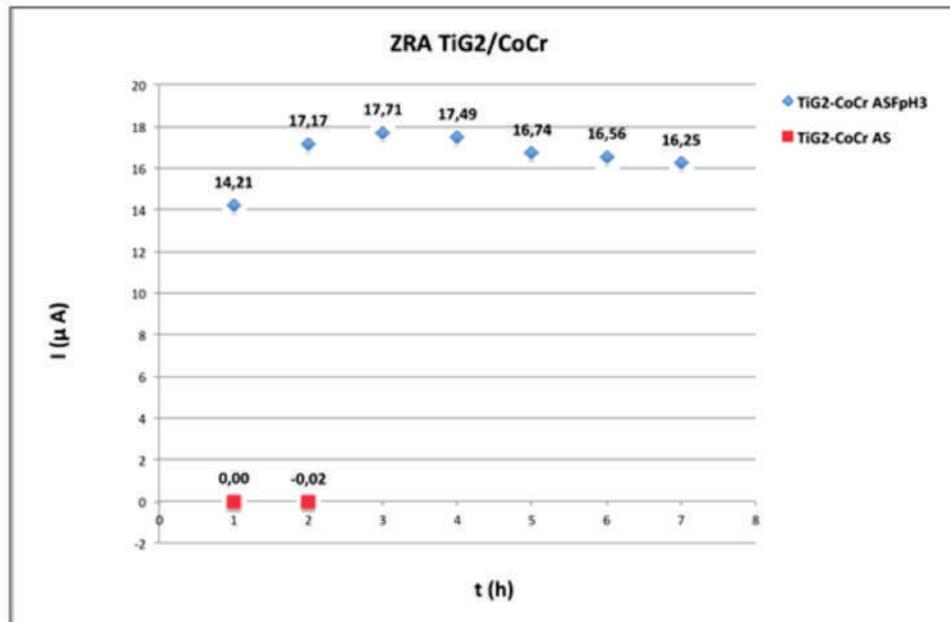
Lee et al.(55) e seus colaboradores estudaram a corrosão galvânica entre o titânio e uma liga de níquel-cromo e a toxicidade de seus íons. Eles estudaram através da cultura de células o comportamento celular em relação ao contato entre as ligas. Concluíram que a quantidade de íons liberados foi maior em relação à presença de apenas uma das ligas. O

aumento da concentração de íons ocasionou efeitos adversos no tecido circundante como a citotoxicidade, diminuição do crescimento e proliferação celular.

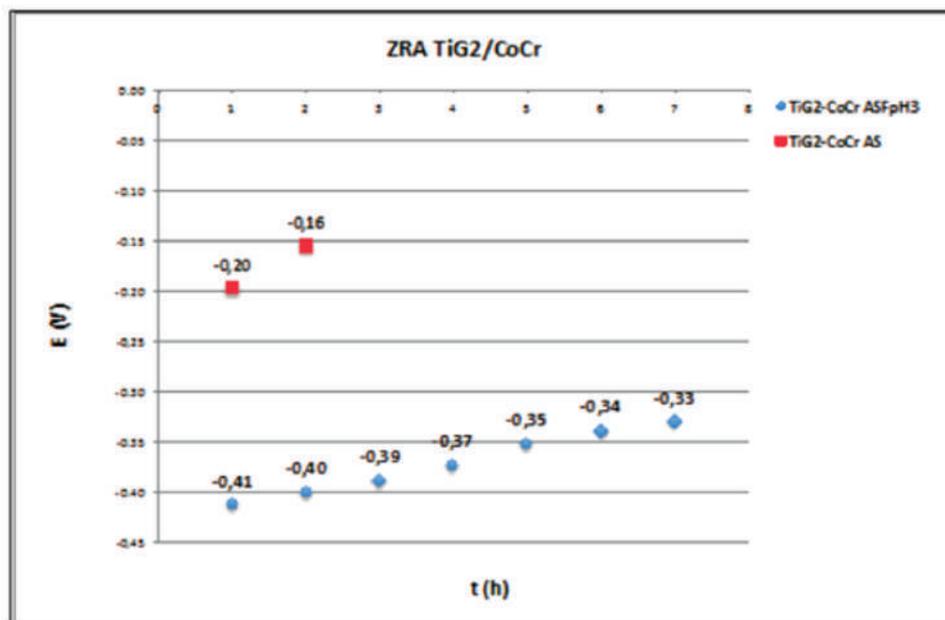
Normalmente, na odontologia se utiliza o implante fabricado com titânio e com a liga Ti-6Al-4V (ASTM F136), o qual é conectado a um pilar de Co-Cr-Mo. Com isto, é importante analisar a corrosão galvânica entre eles. Principalmente com o emprego da liga de Ti-6Al-4V usada na FSL, uma vez que existem poucos trabalhos que analisam o comportamento eletroquímico desta liga após este tipo de processamento. Este tipo de corrosão pode ocasionar uma eletrodeposição local na superfície do implante e problemas na reabsorção óssea (52, 56, 57).

Outra condição em que pode ocorrer corrosão galvânica no ambiente oral é o uso de fios ortodônticos e brackets com diferentes combinações de materiais metálicos. Alguns exemplos de ligas utilizadas são os aços inoxidáveis, níquel-cromo, níquel-titânio, dentre outras. Essas diferentes combinações em contato com a saliva acarreta em corrosão galvânica e a quantidade de íons liberada no organismo aumenta de forma considerável e é importante considerar estes fatores na escolha do procedimento a ser realizado (58).

A corrosão galvânica entre o pilar e o implante foi estudada por Mellado-Valero et al.(56) pela técnica de amperometria de resistência zero (ZRA), que é utilizada para medir a corrente e o potencial galvânico que flui entre dois materiais diferentes (figura 12). Os pesquisadores observaram que na solução de saliva artificial os valores de corrente galvânica foram baixos e o potencial permaneceu constante. Contudo, na solução em que foi feita a adição de íons de flúor e a acidificação do meio, os valores de potenciais galvânicos diminuíram e ocorreu um aumento da corrente galvânica. A corrosão resultante entre o acoplamento do titânio com diferentes metais ou ligas aumenta a liberação de íons, e foi relatado que pode levar a possíveis falhas nos implantes após o sucesso inicial.



(a)



(b)

Figura 12 – Valores médios ao final de cada hora de imersão da (a) corrente galvânica e (b) potencial galvânico do par TiG2 / CoCr em saliva artificial (AS) e saliva artificial com adição de flúor com pH3 (56).

### 3.9 Influência dos íons de flúor no ambiente oral

O flúor é um elemento importante para a saúde bucal. Ele influencia no processo de restauração dos dentes e por isso é necessário que se mantenha uma certa quantidade na saliva para evitar problemas orais. A quantidade de flúor presente no ambiente oral varia de 200 a 2000 ppm. Este pode ser obtido através do uso de enxaguatórios bucais,

dentrifícios e ingestão de água fluoretada (59).

O flúor pode ser encontrado no ambiente oral na forma ionizada na saliva, ionizado na placa dentária, formando fluoreto de cálcio, aderido ao esmalte e aos tecidos moles. O flúor é distribuído para a placa dentária e para os tecidos orais através de difusão. A placa dentária atua como um reservatório liberando flúor quando necessário (60).

Contudo, como já relatado, o flúor afeta diretamente o comportamento da resistência à corrosão das ligas de titânio. Este acelera o processo de corrosão destas ligas, fazendo com que ocorra uma maior liberação de íons no organismo e por isso é um fator importante a ser levado em consideração ao analisar a resistência à corrosão destes materiais no ambiente oral (61).

A presença de íons de flúor na saliva aumenta a agressividade do meio à superfície do titânio. Os íons de flúor interagem com os íons de  $H^+$  presente na saliva, produzindo um ambiente levemente ácido, que pode deteriorar o filme de óxido de titânio formando um complexo solúvel. O titânio tri e tetrahaletos tendem a formar complexos com átomos oxidáveis. Os complexos formados são  $[TiF_6]^{2-}$ ,  $[TiF_6]^{3-}$ ,  $[TiCl_5(H_2O)]^-$ ,  $[TiCl_6]^{2-}$  e  $[TiCl_5(H_2O)]^{2-}$ . Estes são conhecidos por formarem sal com  $NH_4$  e metais alcalinos. A formação destes tipo de sais explica a dissolução de titânio na presença de HF e NaF. Os parâmetros de rede destes complexos geram no filme de óxidos muitos defeitos estruturais e assim estes óxidos são considerados frágeis (2, 62).

Na figura 13 tem-se um diagrama que mostra as reações que ocorrem na superfície do titânio na presença de íons de flúor. Na figura 13 (a), observa-se um filme passivo compacto formado com a presença de hidroxilas resultante do processo de adsorção e ionização da água ( $H_2O$ ). Este filme de óxido apresenta valência mista na superfície e a formação do  $TiO_2$  ocorre pelo mecanismo de migração de vacância de oxigênio. Estes sítios de oxigênio migram para a interface filme/solução e reagem com o oxigênio formando  $O_2$ . Como não há a presença de fluoretos, o filme se mantém estável, compacto e com alta resistência à corrosão. Conforme se tem uma pequena concentração de fluoretos, mais íons de hidrogênio são adsorvidos na superfície do filme (FB). O processo de dissolução ocorre aleatoriamente. Este filme protetivo é transformado em um filme poroso com alta penetrabilidade e baixa resistência à corrosão (63).

Com a diminuição do filme protetivo (FB), a formação do  $TiO_2$  ocorre mais rapidamente devido a diminuição da resistência das vacâncias de oxigênio que migram para a superfície. Isso resulta em uma distância menor de migração e quando a concentração de flúor ainda é baixa, menor que o valor crítico, o equilíbrio dinâmico entre dissolução e formação de  $TiO_2$  se mantém estável (63).

Entretanto, ao se ter uma maior concentração de íons de flúor presente no meio, ocorre uma dissolução completa do filme protetivo (FB) e forma um filme descontínuo e

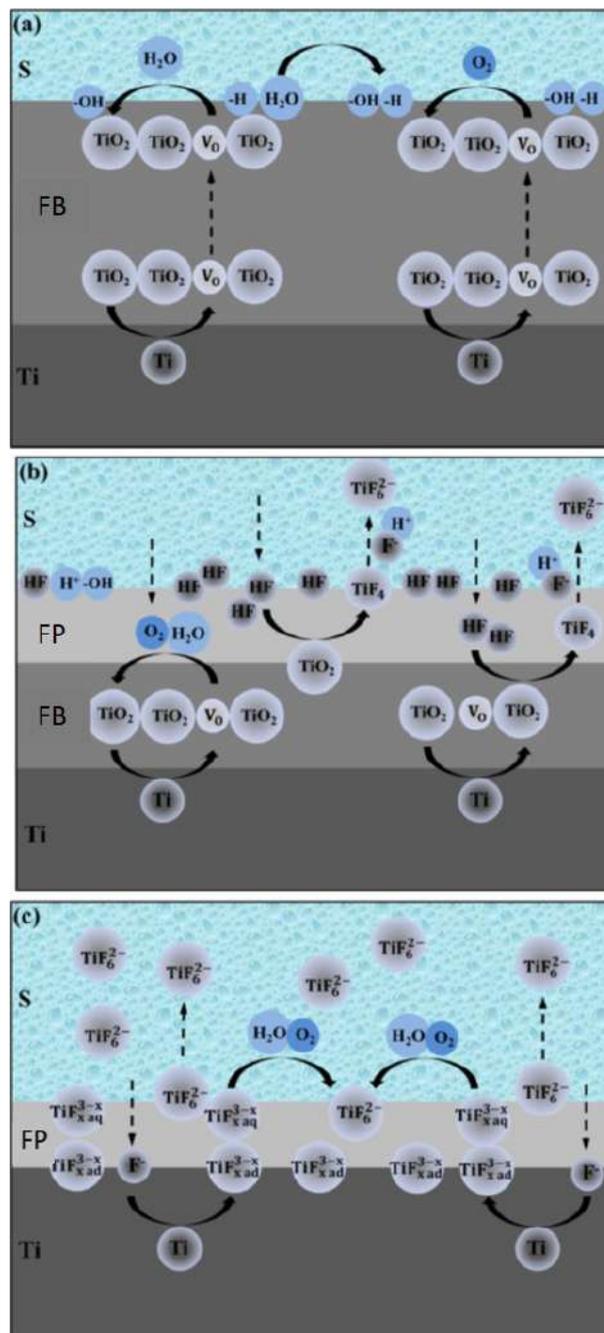
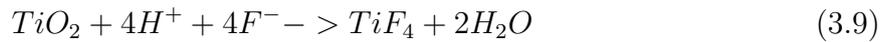
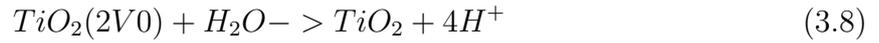


Figura 13 – Diagrama das reações na superfície do titânio em solução contendo diferentes concentrações de flúor em que o Ti (titânio), FP (filme poroso), FB (filme barreira) e S (solução). Retirado de (63).

poroso (FP), pois a taxa de dissolução ultrapassa a taxa de formação. Sendo assim, o  $F^-$  atinge a superfície do metal e corrói o titânio diretamente. Nesse processo são formados os intermediários  $TiF_x^{3-x}$  ad adsorvido no titânio e  $TiF_x^{3-x}$  aq dissolvido na solução. Após, ocorre a dessorção da superfície do titânio e estes são oxidados a  $[TiF_6]^{2-}$  que possui maior estabilidade termodinâmica (63).

Abaixo são apresentados um resumo das reações envolvidas nos processos:



De acordo com Licausi, Muñoz e Borrás(64) a adição de flúor na saliva acelera o processo de dissolução das ligas de titânio, conforme a figura 14. Observa-se que ocorre um aumento da densidade de corrente para ambas as ligas conforme foi aumentado a concentração de flúor. Quanto maior é a concentração de flúor maior é a taxa de dissolução e maior a concentração de  $[TiF_6]^{2-}$  na superfície do material e na solução.

Na figura 15 mostra-se a curva de polarização obtida por Schiff et al.(2) para a liga Ti-6Al-4V em saliva artificial, saliva com flúor, saliva em pH ácido e saliva em pH ácido com a adição de flúor. Estes observaram que a adição de flúor e a acidificação aceleraram o processo de dissolução da liga. Isso ocorreu devido a maior presença de íons  $H^+$  que juntamente com os íons de flúor formaram HF e assim intensificaram o processo de dissolução do filme.

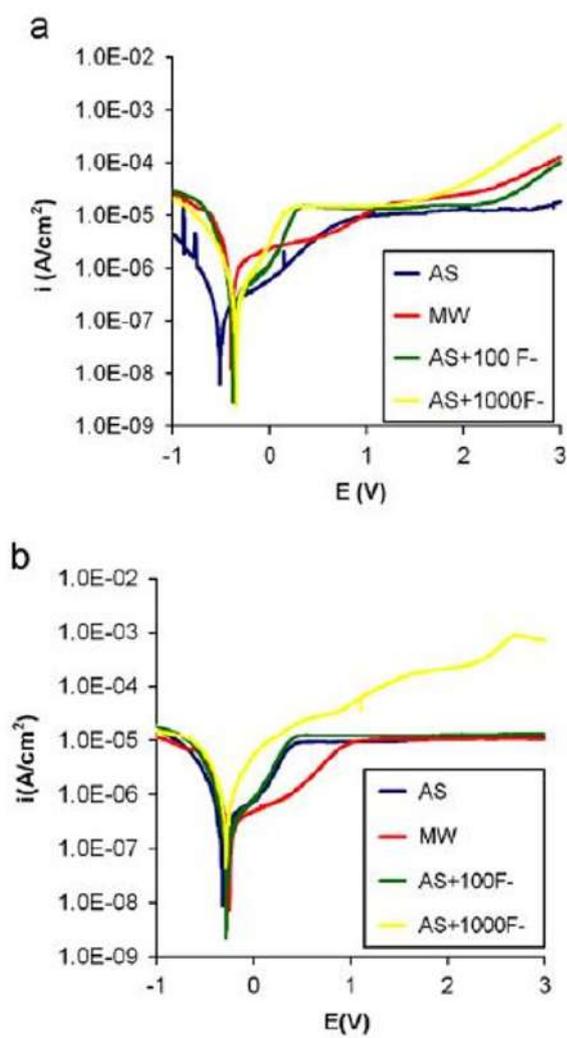


Figura 14 – Curvas de polarização potenciodinâmica para as ligas Ti-6Al-4V:(a) fundida e (b) PM nas nas soluções estudadas a 37 C. AS - saliva artificial, Mw, AS-100F<sup>-</sup> - saliva mais 100 ppm de flúor e AS+1000F<sup>-</sup> saliva mais 1000 ppm flúor (64).

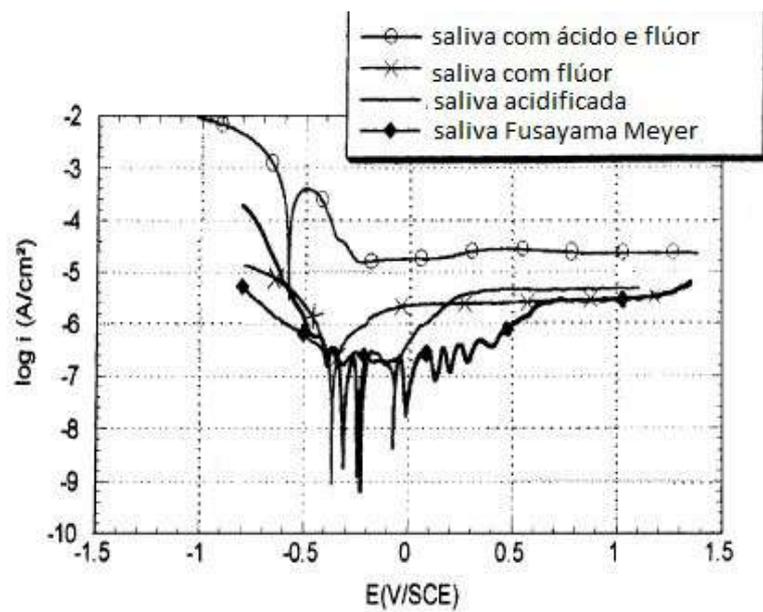


Figura 15 – Curvas de polarização para liga Ti-6Al-4V em diferentes meios (2).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

No presente trabalho foram utilizadas amostras da Ti-6Al-4V e de CoCrMo. As amostras de Ti-6Al-4V foram produzidas por fusão seletiva a laser (FSL) pela empresa Plenum (Jundiaí, SP) e a empresa Conexão Sistema de Próteses (Arujá, SP) forneceu barras de Ti-6Al-4V e de CoCrMo. As amostras produzidas por FSL foram na forma de discos e implantes dentários. Para a fabricação foram usados pós conforme as especificações da Norma ASTM F2924-14 (Standard Specification for Additive Manufacturing Ti-6Al-4V Powder Bed Fusion).

Na fabricação das peças por usinagem pela empresa Conexão foi utilizada a liga Ti-6Al-4V especificada pela Norma ASTM F136 e da liga de CoCrMo pela Norma ASTM F1537 e composição química nominal Co-28Cr-6Mo.

Mostra-se na figura 16 o diagrama dos procedimentos adotados no presente trabalho.

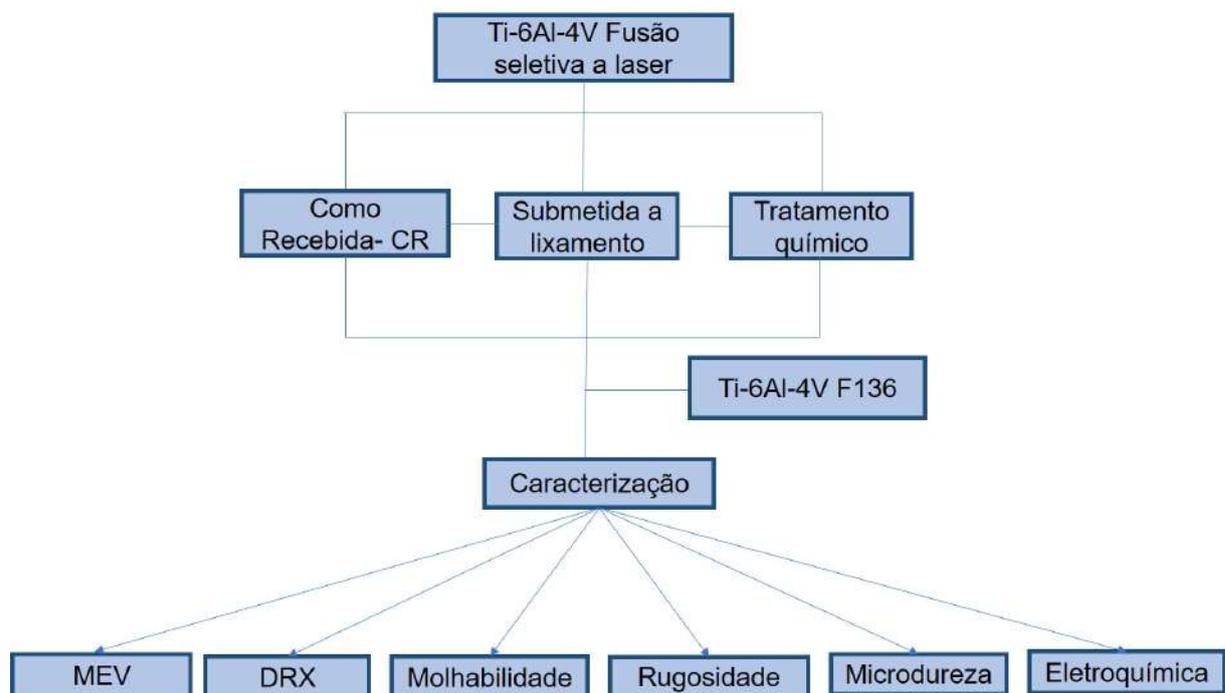


Figura 16 – Diagrama das análises realizadas

## 4.2 Tratamento Superfície

Neste trabalho foram analisadas as influências de dois tratamentos químicos da superfície da liga Ti-6Al-4V obtida por fusão seletiva a laser. O primeiro tratamento químico foi realizado no com uma solução de ácido fluorídrico durante diferentes tempos e o segundo tratamento analisado consistiu em uma mistura dos ácidos  $HNO_3$ ,  $HCl$  e  $H_2SO_4$ .

- Tratamento químico 1- ácido fluorídrico para os tempos de 10, 20 e 30 minutos;
- Tratamento químico 2- Misturas de ácidos  $HNO_3$ ,  $HCl$  e  $H_2SO_4$ .

Após a realização dos ataques, as amostras foram lavadas em água destilada e em banho ultrassônico durante 30 min para a remoção de resíduos.

As concentrações não podem ser divulgadas devido aos ataques serem de uso comerciais.

## 4.3 Caracterização das ligas de Titânio

### 4.3.1 Metalografia das amostras

O preparo das amostras foi realizado seguindo a norma ASTM E407 – 07. Inicialmente, foi realizado o preparo com lixas d'água de carboneto de silício (SIC) com granulometrias de 100 a 2500 mesh. Após o lixamento, as amostras foram submetidas ao polimento mecânico utilizando uma solução contendo sílica coloidal (OP-S) (7 partes), peróxido de hidrogênio 30% (3 partes), 2 gotas de  $HNO_3$  e uma gota de HF.

Os ataques ácidos para revelar as microestruturas da liga foram:

- Reagente Kroll: solução contendo 2 ml de HF + 10 ml  $HNO_3$  + 88 ml  $H_2O$ ;
- Segunda solução química: 4,7 ml de ácido acético, 1,25  $H_2SO_4$  e 2,08 ml HF.

### 4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a análise da morfologia superficial e da microestrutura foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura Field Emission Gun FEI QUANTA FEG 250® com diferentes aumentos.

### 4.3.3 Difração de raios X

A identificação das fases presente foi realizada por difração de raios X. Os corpos de prova receberam a mesma preparação para a análise metalográfica até o polimento final

com sílica coloidal. O equipamento utilizado foi um difratômetro X'PERT PRO MRD da empresa PANalytical.

Os ensaios foram realizados na configuração foco linha, utilizando-se o software X'Pert Data Collector versão 2.2j de 2010. Mostra-se na Tabela 3 os parâmetros usados.

Tabela 3 – Parâmetros utilizados na análise por DRX.

Parâmetros	
Fonte de radiação Co	$\lambda = 1,789010$
Voltagem do tubo	40kV
Filtro	Fe
Corrente do tubo	40mA
soller slit	0,04rad
Step Size	0,0295°
Anti-scatter slit	1°
Divergence slit	1/2°
Faixa de varredura ( $2\theta$ )	20,00 - 120,00
Contagem por segundo (cps)	299,370

#### 4.3.4 Microdureza Vickers

As análises da microdureza Vickers foram realizadas nas amostras Ti-6Al-4V forjadas, Ti-6Al-4V FSL no estado como recebida. Os ensaios foram realizados com emprego do microdurômetro Shimadzu série HMV-G com auxílio do software AVPAK, seguindo os procedimentos preconizados pela norma ASTM E384-16. Antes da realização dos ensaios as amostras foram submetidas a processo de lixamento e polimento igual a preparação descrita no tópico 4.3.1.

#### 4.3.5 Rugosidade

A análise da rugosidade da superfície das amostras foi realizada com o perfilmetro 3D New View 7100 Profi- lometer (Zygo Co, Middlefield, CT, USA). As análises foram realizadas antes e após os tratamento das superfícies.

#### 4.3.6 Molhabilidade

A energia da superfície foi quantificada por meio do ensaio de molhabilidade mediante a medida do ângulo de contato de uma gota d'água destilada com as superfícies das amostras. Os ensaios foram realizados com as amostras nos estados como recebidas, após tratamento térmico e após tratamento de superfície. O equipamento utilizado foi o goniômetro FTA 100 (First Ten Angstroms, Portsmouth, VG, EUA). Como eletrólito foi utilizado a água destilada e realizadas 5 medidas em cada amostra.

### 4.3.7 Análises Eletroquímicas

Para avaliar a susceptibilidade à corrosão dos materiais foram realizados ensaios eletroquímicos de medida de potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica, polarização potencioestática, impedância eletroquímica e amperometria de resistência zero. As medidas foram realizadas na temperatura ambiente e foi utilizado como eletrólito uma solução de NaCl 0,9% que simula a saliva artificial e com NaCl 0,9% com adição de íons de flúor. Para a solução contendo fluoreto foi pesada uma de 442 mg de fluoreto de sódio, para um litro de solução. A solução preparada contém 200 ppm de íons de flúor.

O equipamento utilizado foi o potenciostato/galvanostato da marca AUTOLAB, modelo PGSTAT 302N. A célula eletroquímica utilizada foi a convencional contendo três eletrodos: calomelano (referência), platina (contraeletrodo) e o eletrodo de trabalho foi a amostra estudada. Para as medidas galvânicas a montagem da célula foi realizada de forma diferente. A montagem da célula galvânica foi feita com base na norma ABNT NBR 15613-5. Mostra-se na tabela 4 e 5 as condições das amostras e os parâmetros dos ensaios eletroquímicos, respectivamente.

Tabela 4 – Condições das amostras analisadas.

Condições das amostras	Nomenclatura
Ti-6Al-4V produzido por fusão seletiva a laser com partículas na superfície nos estado como recebidas.	Ti-6Al-4V FSL CR
Ti-6Al-4V produzido por fusão seletiva a laser com a superfície lixada	Ti-6Al-4V FSL lixada
Ti-6Al-4V produzido por fusão seletiva a laser e ataque ácido $H_2SO_4 + HCl + H_2O$ .	Ti-6Al-4V FSL $H_2SO_4 + HCl$
Ti-6Al-4V produzido por fusão seletiva a laser e ataque ácido HF 20 min.	Ti-6Al-4V FSL HF
Ti-6Al-4V F136	Ti-6Al-4V F136

Tabela 5 – Parâmetros utilizados para as análises eletroquímicas.

Análise	Parâmetros
OCP	Tempo: 3600 s
Polarização potenciodinâmica	Taxa de varredura: 0,001 V/s; Potenciais: -1,2 V a 2 V
Polarização potencioestática	Potenciais: 0,5 V e 2 V Tempo: 3600 s
Espectroscopia de impedância eletroquímica	Amplitude: 7 mV f=3 mHz a 100 kHz Resolução: 7 pontos por década

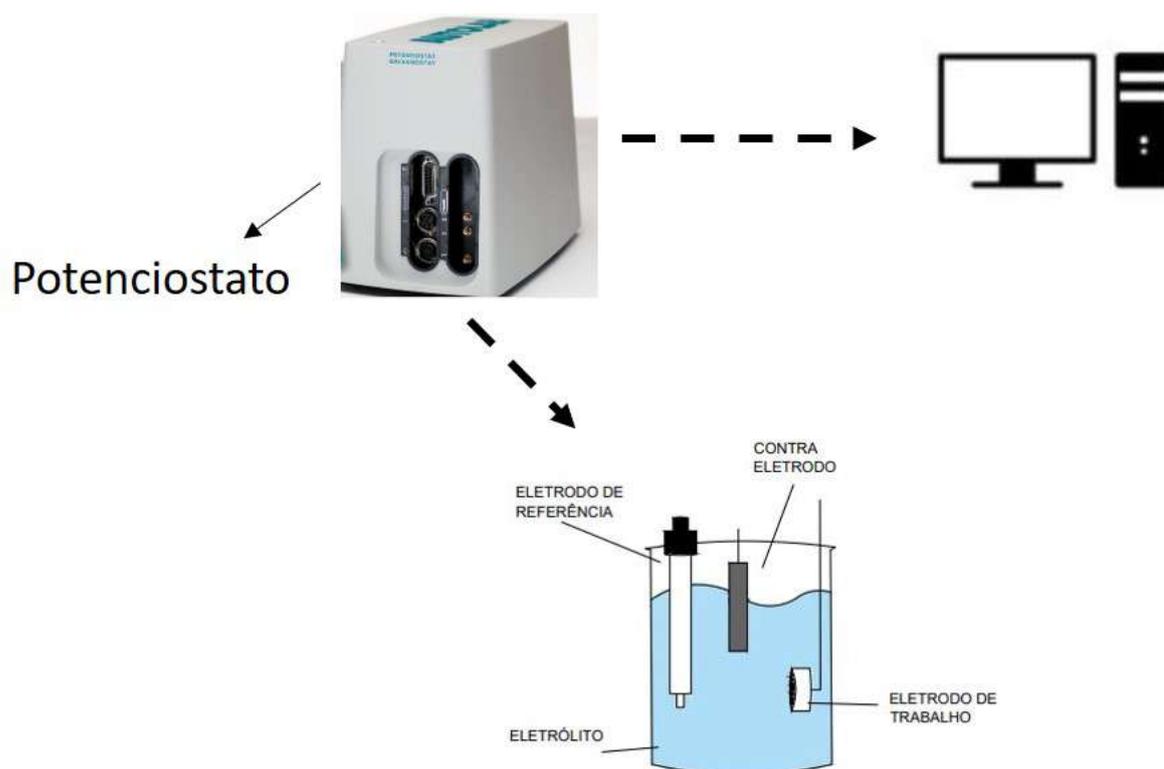


Figura 17 – Esquema da célula eletroquímica convencional de três eletrodos.

#### 4.3.7.1 Polarização Potenciodinâmica

A polarização potenciodinâmica é uma das principais técnicas eletroquímicas utilizada para analisar a resistência à corrosão. No presente trabalho as curvas foram obtidas após a estabilização do potencial de circuito aberto (OCP) durante 3600 s. Em seguida, foi realizada uma varredura anódica iniciando em -1,2 V até 2 V com velocidade de varredura de 0,001 V/s. Esse valor de sobretensão utilizado foi definido a partir de ensaios realizados no laboratório e ensaios similares encontrados na literatura (9, 51, 65). Mostra-se na figura 17 o esquema da montagem da célula.

#### 4.3.7.2 Cronoamperometria

As medidas de cronoamperometria foram realizadas após as análises dos resultados da polarização potenciodinâmica. Os potenciais utilizados foram 0,5 V e 2 V por um período de 3600 s.

#### 4.3.7.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A impedância eletroquímica foi realizada inicialmente em relação ao potencial de circuito aberto medido durante 1800 s e os parâmetros utilizados foram: amplitude 7 mV, resolução de 7 pontos por década e faixa de frequência de 100 kHz a 3 mHz.

#### 4.3.7.4 Amperometria de resistência zero - ZRA

A técnica eletroquímica de amperometria de resistência zero permite estudar o potencial galvânico entre duas ligas. Por esta técnica é possível obter os valores de potencial e corrente galvânica. Os ensaios foram realizados seguindo a norma ABNT NBR 15613-5. Esta técnica utiliza uma célula convencional de três eletrodos. Porém, o material considerado como catodo foi utilizado como contra-eletrodo, o anodo foi o eletrodo de trabalho e o calomelano como referência. Para determinar o anodo e o catodo, foram realizados ensaios de OCP durante 24 h e neste intervalo foi observado a evolução do potencial. A liga CoCrMo foi considerado como catodo e o Ti-6Al-4V como anodo. As análises foram realizadas em triplicatas e por um período de tempo de 24 h nas soluções estudadas. Mostra-se na figura 18 o esquema da célula utilizada para as análises de amperometria de resistência zero para medir potencial e corrente galvânica.

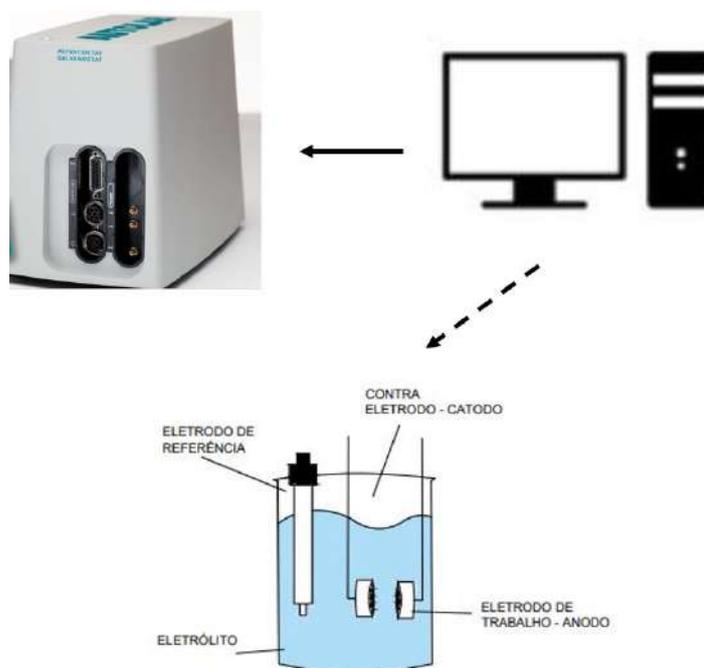


Figura 18 – Esquema da célula utilizada para as análises de amperometria de resistência zero para medir potencial e corrente galvânica.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização Microestrutural

As microestruturas das amostras estudadas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura. Na figura 19 são mostradas as microestruturas da liga Ti-6Al-4V produzida de acordo com a norma ASTM F136 e a liga Ti-6Al-4V produzida por fusão seletiva a laser. Nas imagens da liga Ti-6Al-4V F136, figura 19, observa-se uma microestrutura composta por fase  $\alpha$  (hexagonal compacta) e fase  $\beta$  (cúbica de corpo centrado). A liga apresenta uma composição de fase  $\alpha$  e precipitados de fase  $\beta$  homoganeamente distribuídos na matriz. Essa microestrutura é característica de amostras obtidas mediante a resfriamento lento. O elemento de liga responsável por estabilizar a fase  $\beta$  na temperatura ambiente é o vanádio e a fase  $\alpha$  o alumínio (66).

Pode-se observar na figura 19 a presença da fase  $\beta$  retida proveniente de altas temperaturas e que não foi transformada totalmente durante o resfriamento, como analisaram AGUIAR et al.(67) e Lütjering(68).

A microestrutura observada para a liga produzida por fusão seletiva a laser, figura 19 é caracterizada por uma microestrutura em formato de agulha. A morfologia no formato de agulha corresponde a fase martensítica  $\alpha'$ . Esse tipo de microestrutura é comumente encontrada em ligas produzidas por manufatura aditiva e elas são obtidas devido ao resfriamento com uma taxa acelerada (7, 20). Conforme [Eftefagh] et al.(22), a fase  $\alpha'$  é considerada uma fase com alta energia e é uma fase metaestável. Esta fase metaestável possui uma concentração alta de vanádio comparado a fase  $\alpha$  encontrada na liga que apresenta um resfriamento lento. Isso ocorre pois a alta taxa de resfriamento não permite a difusão do vanádio. A retenção de vanádio se dá em função da alta taxa de resfriamento que se observa no processo de fusão seletiva a laser, impedindo a partição deste elemento para a fase beta remanescente.

Conforme Soares et al.(69), as tensões residuais resultantes do processo de manufatura aditiva podem ocorrer devido à diferença no tempo de contração entre as camadas mais superficiais e as camadas mais internas da peça, à mudança de volume produzida por transformação de fase e ao travamento e aumento da densidade de discordâncias. Sendo as duas últimas oriundas da formação de uma microestrutura martensítica  $\alpha'$  metaestável.

Além disso, segundo Sun et al.(70) a fase  $\alpha'$  pode ser diferenciada em  $\alpha'$  primária,  $\alpha'$  secundária,  $\alpha'$  terciária,  $\alpha'$  quaternária, lamelar, hastes ou pontos de  $\alpha'$  de acordo com a morfologia da fase e o local de crescimento. A fase  $\alpha'$  primária exibe o tamanho maior,  $\alpha'$  secundário possui precipitado com menor comprimento, o  $\alpha'$  terciário é formado a partir

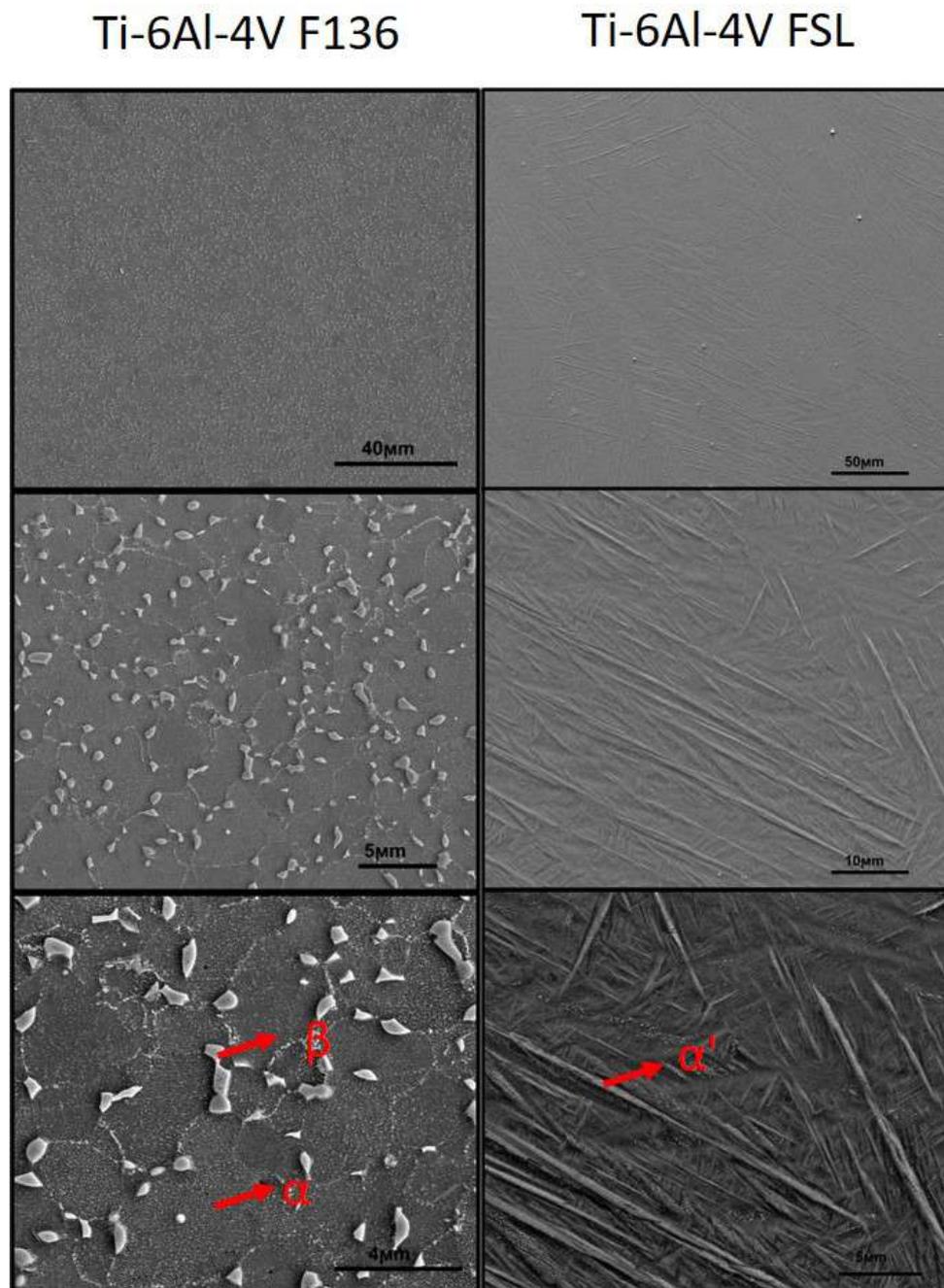


Figura 19 – Microscopia eletrônica de varredura das ligas Ti-6Al-4V F136 e Ti-6Al-4V FSL em 1000 x, 5000 x e 10.000 x.

do  $\alpha'$  secundário e o  $\alpha'$  quartenário a partir do  $\alpha'$  terciário. A sequência de formação das fases ocorre devido ao modo de fabricação ser camada por camada, levando o material ao resfriamento rápido e reaquecimento contínuo.

Mostra-se na figura 20 uma micrografia da microestrutura da liga Ti-6Al-4V FSL. É possível observar que as agulhas possuem diferentes tamanhos e direções. Observa-se a presença de agulhas de martensita com diferentes tamanhos e algumas apresentam nucleação a partir de uma outra martensita. Esta formação dos cristais da matensitas está

diretamente ligada ao ciclo térmico ao qual o material é exposto no processo de fabricação, e este influencia a quantidade e a ordem de formação da martensita  $\alpha'$  (71).

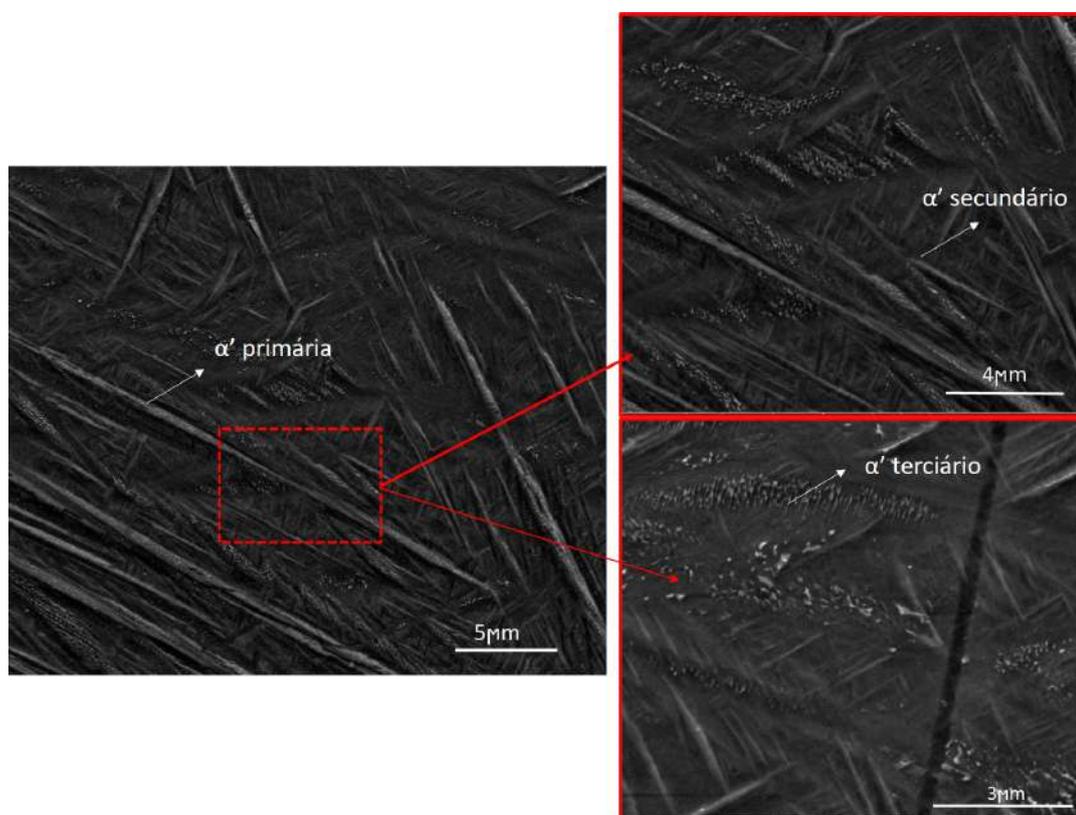


Figura 20 – Microscopia eletrônica de varredura da liga Ti-6Al-4V FSL indicando as fases presente.

## 5.2 Difração de raios X (DRX)

A análise por difração de raios X foi utilizada para determinar as fases presentes nas amostras. Entretanto, as ligas de titânio apresentam uma dificuldade na identificação das fases devido a sobreposição dos picos difratados.

Na figura 21 são apresentados os difratogramas obtidos para as ligas Ti-6Al-4V F136 e para a liga Ti-6Al-4V produzida por fusão seletiva a laser. Pode-se observar a presença de picos das fases  $\alpha$ ,  $\alpha'$  e  $\beta$  característica das ligas de titânio.

A análise sugere que a liga Ti-6Al-4V F136 apresenta as fases  $\alpha$  e  $\beta$ . A fase  $\alpha$  apresenta estrutura cristalina hexagonal compacta (HC) e a fase  $\beta$  cúbica de corpo centrado (CCC). A fase  $\alpha$  é formada durante o resfriamento lento através de processos difusionais e o  $\beta$  não transformado fica retido. Estes resultados foram confirmados pelas análises no MEV.

O difratograma de difração da liga Ti-6Al-4V FSL (fusão seletiva a laser) é mostrada na figura 21. Como as fases  $\alpha$  e  $\alpha'$  apresentam a mesma estrutura cristalina (HC) e parâmetros de rede semelhante é difícil diferenciar estas fases. Entretanto, de acordo com os resultados obtido pela análise de microscopia eletrônica de varredura podemos afirmar que os picos são da fase  $\alpha'$  que possui morfologia na forma de agulha. A fase martensítica metaestável encontrada nesta liga ocorre devido a um rápido processo de solidificação durante o processamento. O resfriamento imposto nos ciclos térmicos localmente após a fusão local durante o processo de manufatura aditiva impede a difusão de vanádio e como resultado  $\alpha'$  tem maior concentração de vanádio que a fase  $\alpha$ . Zhao et al.(25) encontraram resultados similares em suas análises.

Sallica-Leva, Jardini e Fogagnolo(72) citam que picos mais amplos podem ser associados a esta fase fora do equilíbrio, associada a maior concentração de vanádio na fase  $\alpha'$ . O vanádio retido nessa fase causa uma supersaturação resultando em uma deformação do cristal e aumento da intensidade dos picos. Contudo, isso não pode ser observado no DRX obtido.

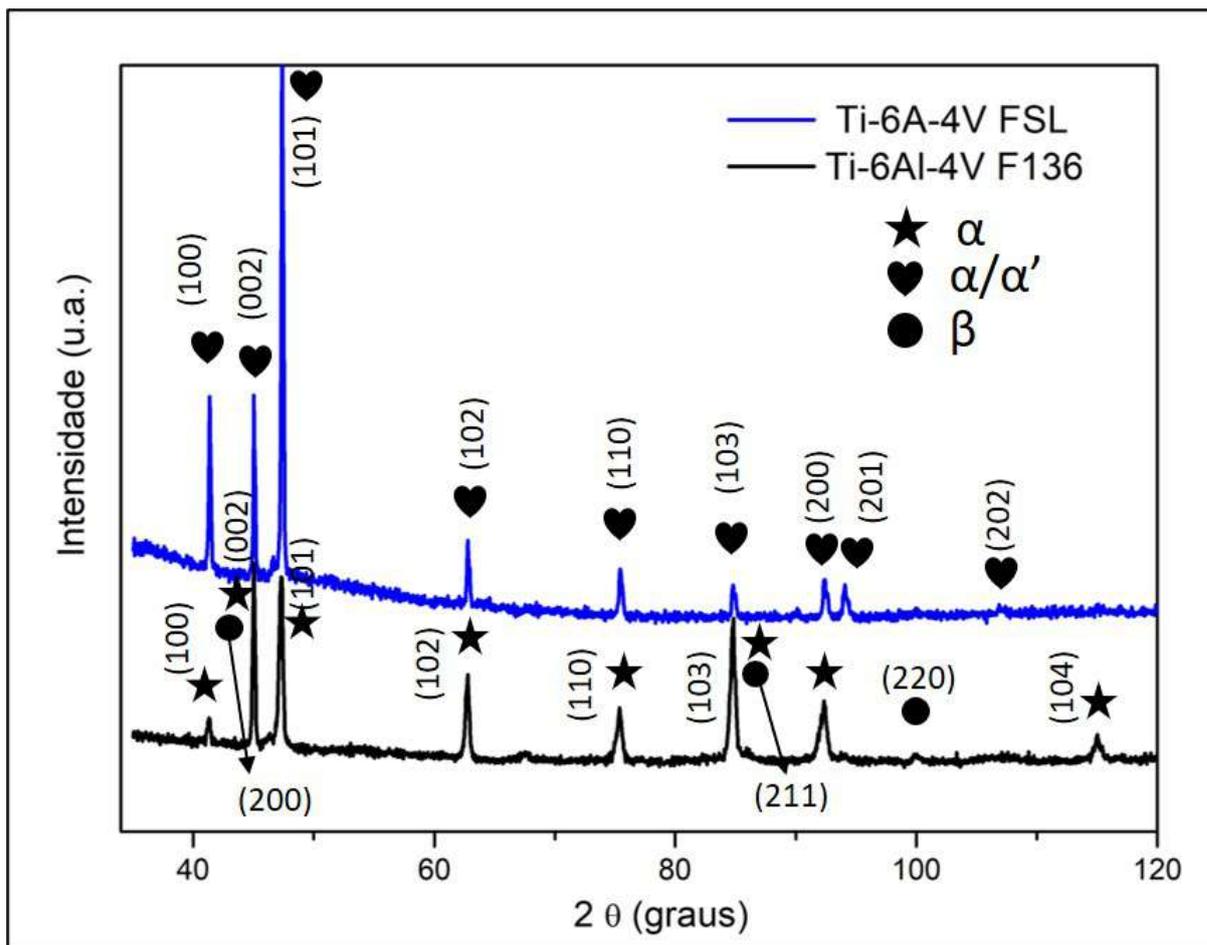


Figura 21 – Difratomogramas das amostras das ligas Ti-6Al-4V F136 e Ti-6Al-4V FSL.

### 5.3 Microdureza

Mostra-se na figura 22 os valores da microdureza Vickers da liga Ti-6Al-4V obtida por FSL e da liga Ti-6Al-4V F136. É possível observar que ambas as ligas apresentam alto valor de dureza comparadas a liga de titânio comercialmente puro (Ti cp) que apresenta valor de microdureza entorno de 237 Hv (19). As durezas das ligas apresentam uma diferença entre elas e isso se deve a presença de fase martensítica na liga fabricada por fusão seletiva a laser. É observado um desvio padrão maior para a liga FSL, que está associado à presença de poros e de fases metaestáveis. Os valores de microdureza encontrados para a liga produzida por fusão seletiva a laser coincidem com a literatura, conforme Niinomi(73) e Song et al.(74).

A microdureza entorno de 300 a 400 HV é característica da liga Ti-6Al-4V. Poondla et al.(75) encontraram valor de microdureza similar para a liga Ti-6Al-4V (F136) produzida pelo método convencional. O alto valor de dureza dessa liga e sua alta resistência mecânica confere a esse material uma ampla aplicabilidade na área biomédica. Esta alta resistência mecânica é relacionada a presença de precipitados de fase beta que ficam retidos conforme ocorre o processo de nucleação da fase α. Os precipitados causam distorções na rede gerando

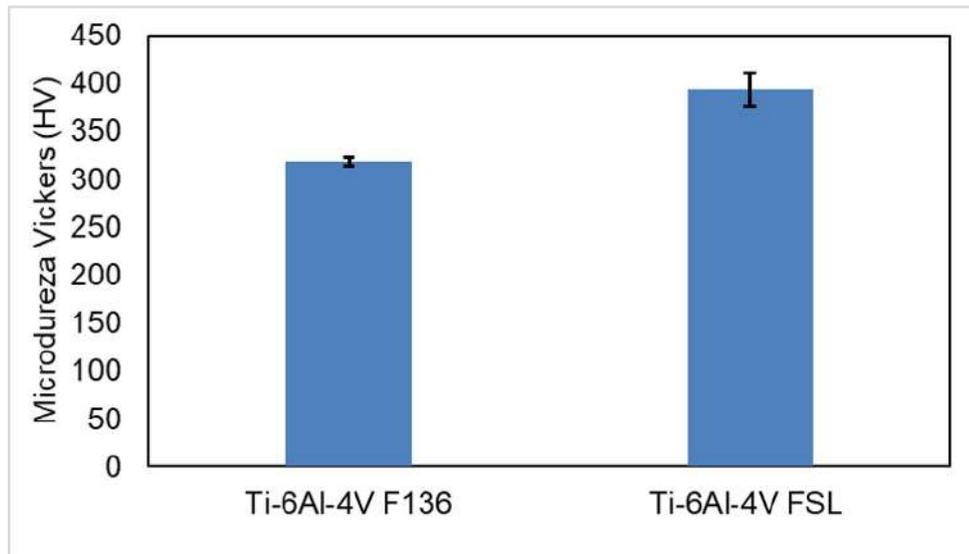


Figura 22 – Microdureza das amostras da liga Ti-6Al-4V F136 e Ti-6Al-4V FSL

assim aumento da resistência mecânica. A presença dos precipitados foi identificado tanto pelas análises de MEV quanto pela análise de DRX.

A liga Ti-6Al-4V FSL não apresenta precipitados de fase  $\beta$  em sua microestrutura e sim uma microestrutura composta por agulhas de martensitas  $\alpha'$ . A formação desta martensita gera uma grande concentração de discordâncias e deformação que faz com que essa resistência mecânica seja alta. Wu et al.(76) encontraram resultado similar. A evolução microestrutural e microdureza da liga Ti-6Al-4V produzida por fusão seletiva a laser e a microdureza da liga a temperatura ambiente foi da ordem de 360 HV, valor similar ao encontrado no presente trabalho. A microestrutura encontrada pelos autores foi a fase martensítica  $\alpha'$ .

Apesar da microestrutura das duas ligas serem completamente diferentes, ambas apresentam distintos mecanismos de endurecimento que faz com que a sua dureza seja similar. Na liga Ti-6Al-4V F136, o mecanismo de endurecimento é a formação de precipitados  $\beta$  que faz com que esse valor de dureza seja alto. Já a liga Ti-6Al-4V FSL apresenta a fase martensítica  $\alpha'$  que quando formada gera uma grande quantidade de discordâncias e maclas, conferindo uma alta dureza a liga (71).

## 5.4 Caracterização da Morfologia de superfície

### 5.4.1 Tratamento de Superfície

Mostra-se na Figura 23 que as amostras produzidas por fusão seletiva a laser apresentam partículas fracamente aderidas na superfície. A presença destas partículas parcialmente fundidas na superfície é inevitável para amostras produzidas por esta técnica pois depende dos parâmetros de processamento e do material utilizado para a produção da liga. O tamanho e morfologia das partículas são semelhantes às partículas do pó utilizado para o processamento. A presença de partículas parcialmente fundidas é devido à difusão térmica que ocorreu entre o pó e o material solidificado, levando à adesão de partículas do pó na superfície. Além disso, algumas partículas no limite do feixe do laser são fundidas, podendo ficar aderidas à superfície da amostra (77). As partículas parcialmente aderidas podem ser deletérias às propriedades mecânicas, principalmente à fadiga e a resistência à corrosão da liga. Além disso, em materiais para uso biológico as partículas parcialmente aderidas podem se desprender durante a inserção do implante e serem liberadas no organismo, resultando em inflamações (78, 72).

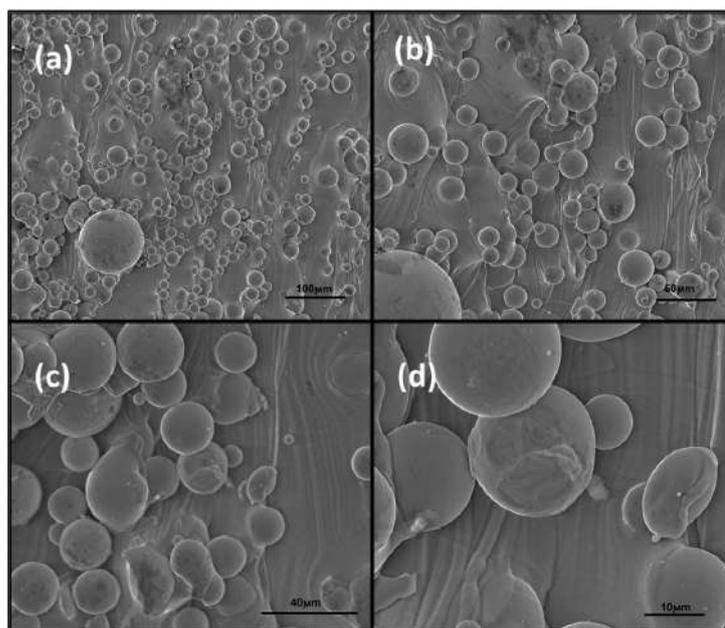


Figura 23 – Superfície das amostras como recebidas da liga Ti-6Al-4V produzidas por fusão seletiva a laser em diferentes aumentos.

Diferentes técnicas para a remoção de partículas tem sido testadas, entre elas a utilização de tratamento térmico seguido por jateamento (77), somente jateamento (79) e o tratamento com ataque ácido e polimento eletroquímico (80).

Pyka et al.(80) testaram dois tratamentos de superfície utilizando ácido para a remoção das partículas em uma peça produzida de Ti-6Al-4V produzida por fusão seletiva a laser. Os tratamentos foram com solução contendo HF e outro utilizando a solução de

HF seguido por polimento eletroquímico. Os tratamentos foram efetivos para remoção das partículas fracamente aderidas e a morfologia foi adequada para a adesão celular.

Com base nos dados da literatura, no presente trabalho foram propostos tratamentos químicos da superfície para remover as partículas parcialmente aderidas, obter uma superfície mais homogênea, melhorar a resistência à corrosão e aumentar a osseointegração.

Mostra-se na figura 24 a morfologia da liga Ti-6Al-4V produzida por fusão seletiva a laser após tratamento com ácido fluorídrico (HF) em três tempos: 10, 20 e 30 minutos. É possível observar que com o tratamento de 10 minutos não ocorreu a remoção efetiva das partículas da superfície das amostras. Para o tempo de 20 minutos ocorreu uma maior remoção sem o ataque ao substrato da amostra. A melhor remoção das partículas ocorreu com o ataque durante 30 minutos. Entretanto, o maior tempo de ataque pode ocasionar uma dissolução significativa de material resultando na redução da espessura da amostra, diminuindo resistência mecânica e criando concentradores de tensão. Com isso, o tempo de 20 minutos foi mais efetivo para a remoção das partículas.

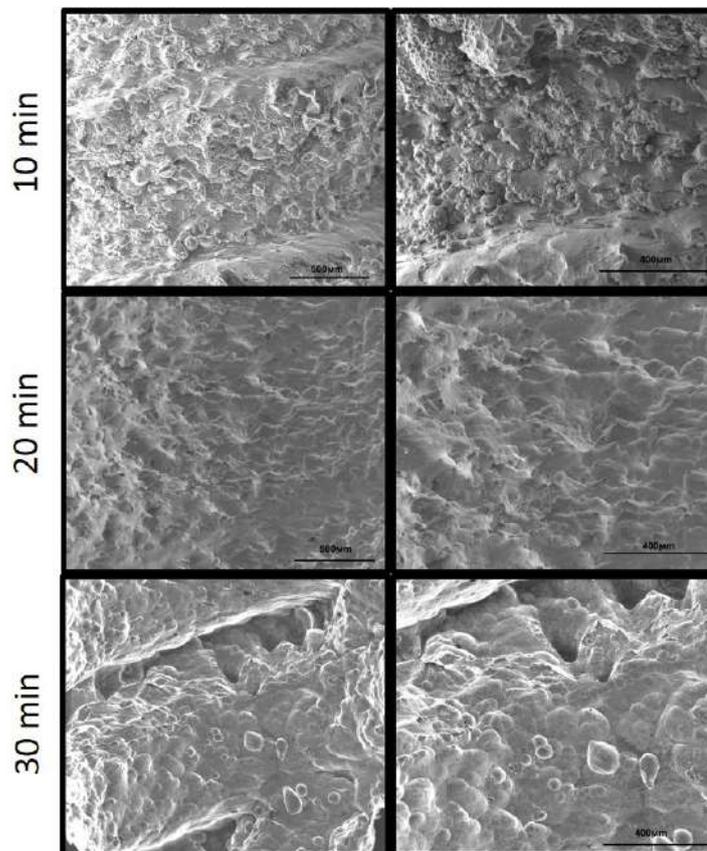


Figura 24 – Superfície das amostras na forma como recebidas submetidas a tratamento com ácido fluorídrico para os tempos de 10 min, 20 min e 30 min.

A morfologia da superfície das ligas de titânio utilizadas para fabricação de implantes é muito importante para o processo de osseointegração. Mostra-se na figura 25 as morfologias da liga submetida ao tratamento com ácido fluorídrico durante 20 minutos e

para a liga submetida a uma mistura de ácidos (ácido clorídrico, ácido sulfúrico e água). É possível observar que as duas condições apresentam características completamente diferentes. A superfície tratada com flúor apresenta menor quantidade de partículas não aderidas na superfície. Esse tratamento é mais efetivo na remoção que o tratamento que utiliza a mistura de ácido  $H_2SO_4 + HCl$ .

Uma outra característica observada pelas imagens é que o tratamento utilizando a mistura de ácidos apresenta uma morfologia com a presença de microcavidades e a tratada com HF apresenta uma superfície mais lisa. As microcavidades influenciam na adesão e no ancoramento celular e induzem a retenção de fibrinas. O tamanho, a quantidade e a distribuição das microcavidades podem facilitar o espalhamento e diferenciação celular (19, 81). Ambas as morfologias de superfícies são anisotrópicas, pois estas são heterogêneas e não apresentam microcavidades em uma mesma direção.

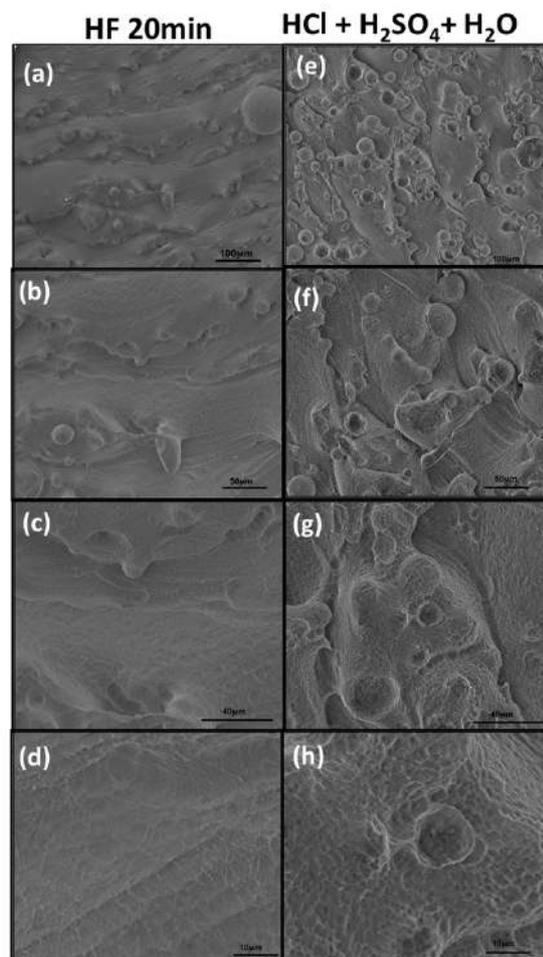


Figura 25 – Morfologia de superfície para a liga FSL com dois diferentes tratamentos (a), (b), (c) e (d) HF 20 minutos e (e), (f), (g) e (h)  $H_2SO_4 + HCl$ .

## 5.5 Rugosidade

A rugosidade como a molhabilidade são fatores muito importantes para as interações celulares com a superfície de implantes. A rugosidade é responsável pelo sucesso da osseointegração de implantes de titânio. Estas influenciam diretamente o processo de adesão e proliferação celular, especialmente em relação a adesão de osteoblasto (82, 83, 84).

Na tabela são representados diferentes parâmetros de rugosidade que são Ra, Pv, rms e R3z. O parâmetro Ra é a rugosidade média e este é medido a partir da média das alturas dos picos. O parâmetro Pv (pico vale) é a distância entre picos e vales (85).

O R3z é definido como a média dos valores de rugosidade que corresponde a cada um dos 5 módulos. São medidos em cada módulo a distância entre o terceiro pico mais alto e o terceiro vale mais profundo em relação a uma linha média paralela (85).

Os mecanismos que envolvem a osseointegração dependem da rugosidade da superfície, uma vez que as células apresentam comportamento diferentes entre superfícies lisas e rugosas (29). Os osteoblastos e as proteínas de colágeno tendem a aderir melhor em superfícies com rugosidade moderada e o fibroblasto e as células epiteliais tendem a interagir melhor em superfícies lisas. Contudo, apesar da rugosidade ser tão importante nas interações celulares, estudos não mostram os valores de rugosidade ideal. Alguns, relacionam que a rugosidade ideal estaria em torno de  $0,54 \mu\text{m}$  a  $1,97 \mu\text{m}$  (19).

Analisando a tabela 6 observa-se os valores dos parâmetros de rugosidade obtidos para as condições estudadas neste trabalho. Observa-se que o maior valor de Ra obtido para as amostras estudadas foi para a condição Ti-6Al-4V FSL CR entorno de  $14,47 \mu\text{m}$ . Outros autores encontraram rugosidade entorno de  $17,6 \mu\text{m}$  (78). Isto ocorre devido a uma característica do processamento dessa liga que faz com que o material apresente partículas não aderidas na superfície que levam a essa alta rugosidade. Essas partículas podem ser observadas nas imagens de MEV figura 23.

Avaliando o tratamento com ácido para a remoção dessas partículas não aderidas, é possível observar que para todos os tratamentos com ácido o valor de Ra foi menor em relação a condição CR (como recebida). Isso mostra que os tratamentos com ácidos diminuíram a rugosidade da liga. O menor valor de Ra encontrado foi para o tratamento com HF para o tempo de 30 minutos. Porém, não há uma diferença significativa entre o Ra para o tratamento com HF para 20 e 30 minutos. Os valores de Ra e Rms estão correlacionados, pois estão ligados a rugosidade média. Com isso, é possível observar o mesmo comportamento para os valores de Rms.

Desse modo, os valores de Pv e R3z também são correlacionados, pois estão ligados a altura do pico e a profundidade dos vales. Verifica-se que ocorre uma diminuição dos valores de Pv e R3z para as condições Ti-6Al-4V HF 10 min, Ti-6Al-4V HF 20 min, Ti-6Al-4V  $H_2SO_4$  + HCl em relação a Ti-6Al-4V CR. Isso mostra que ocorreu uma

homogeneização da superfície através da remoção de partículas. Contudo, para a condição Ti-6Al-4V HF 30 min, tanto para o valor de PV como para o de R3z, ocorreu um aumento. Esse aumento é correlacionado com um maior ataque à superfície pelo ácido. A remoção das partículas foi mais efetiva, porém ocorreu um ataque ao substrato que fez com que se atingisse profundidades de vales maiores que os outros tratamentos. Esse resultado corrobora com o que foi observado com as análises de MEV na figura 24.

Tabela 6 – Medidas de rugosidade das superfícies nas diferentes condições estudadas.

Amostras	Ra $\mu\text{m}$	Pv $\mu\text{m}$	Rms $\mu\text{m}$	R3z $\mu\text{m}$
Ti-6Al-4V F136	0,145 $\pm$ 0,008	6,08 $\pm$ 2,72	0,258 $\pm$ 0,023	3,6 $\pm$ 0,58
Ti-6Al-4V FLS CR	14,47 $\pm$ 1,14	110,65 $\pm$ 12,44	18,38 $\pm$ 0,511	97,69 $\pm$ 12,74
Ti-6Al-4V FSL HF 10 min	11,18 $\pm$ 1,39	80,93 $\pm$ 12,26	13,72 $\pm$ 1,52	61,38 $\pm$ 10,13
Ti-6Al-4V FSL HF 20 min	9,83 $\pm$ 1,35	95,83 $\pm$ 18,73	11,32 $\pm$ 0,68	77,75 $\pm$ 18,48
Ti-6Al-4V FSL HF 30 min	9,47 $\pm$ 0,92	145,11 $\pm$ 66,32	12,21 $\pm$ 2,49	110,17 $\pm$ 76,39
Ti-6Al-4V FSL $H_2SO_4 + HCl$	12,77 $\pm$ 1,25	99,61 $\pm$ 7,05	15,64 $\pm$ 1,53	73,01 $\pm$ 5,78

Na figura 26 tem-se a morfologia das superfícies obtida por perfilometria óptica. É possível observar a diferença entre a superfície com e sem ataque ácido. A superfície CR das amostras de fusão seletiva à laser, figura 26 (b), sem ataque ácido, apresenta uma morfologia com uma alta rugosidade e uma grande quantidade de picos. Isso é referente a presença das partículas.

Na fig 26 (c) e (d), tem-se a morfologia da superfície do Ti-6Al-4V FSL  $H_2SO_4 + HCl$  e Ti-6Al-4V FSL HF 10 min, respectivamente. Essas condições foram as que apresentaram pior efetividade na remoção de partículas e isso é comprovado tanto pelos valores dos parâmetros obtidos quanto pelas análises de MEV. Nas imagens é possível verificar que ambas apresentam uma menor quantidade de picos que a como recebida, porém ainda assim a quantidade de picos é grande.

Nas imagens fig. 26 (e) e (f), observa-se uma morfologia mais lisa. Não é possível observar a presença de partículas. Essa superfície mais lisa é devido a efetividade do ataque do ácido na superfície. Na fig 26 (f), nota-se um aumento da profundidade dos vales e picos um pouco mais altos que na 26 (e), corroborando com os resultados encontrados nos valores de PV, R3z e nas imagens de MEV.

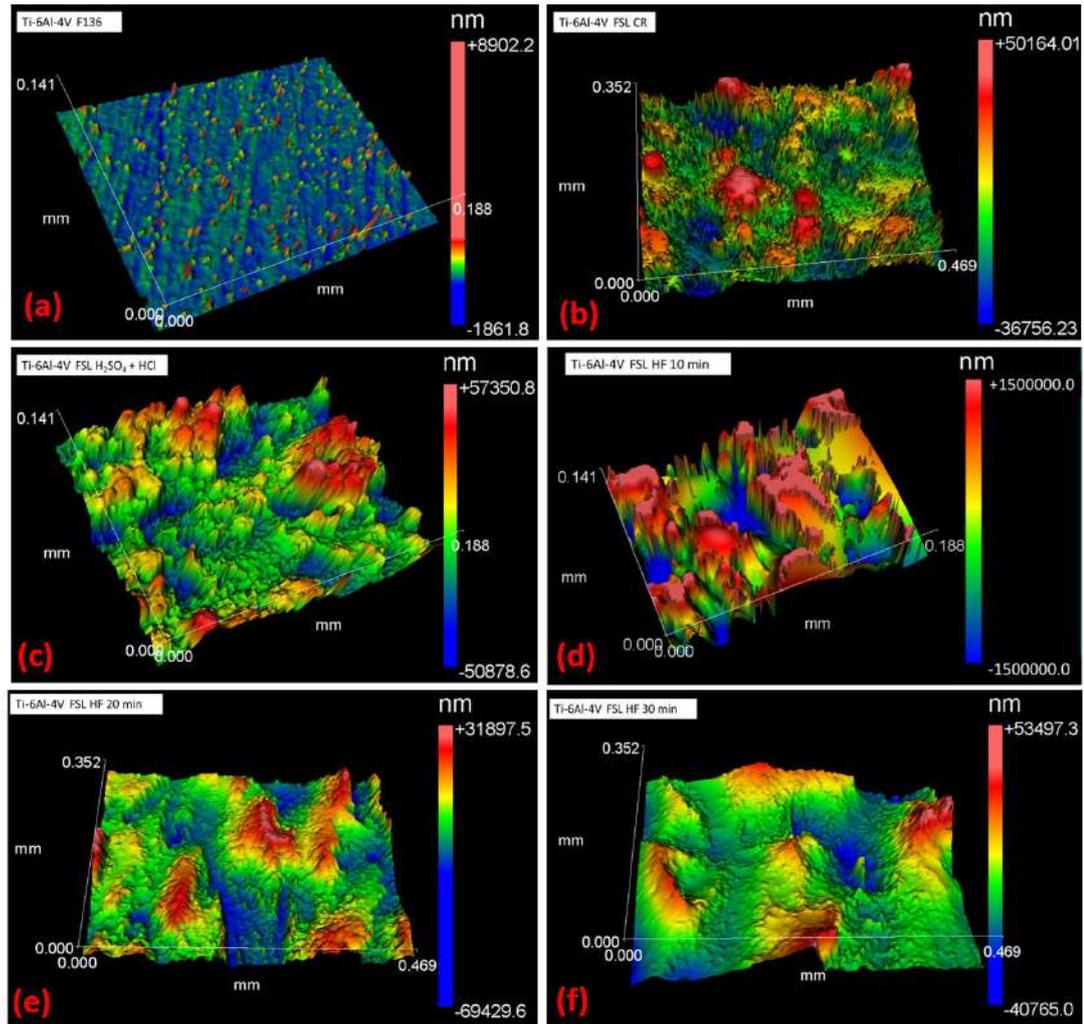


Figura 26 – Interferometria óptica da morfologia das superfícies: (a) Ti-6Al-4V F136, (b) Ti-6Al-4V FSL CR, (c) Ti-6Al-4V FSL  $H_2SO_4 + HCl$ , (d) Ti-6Al-4V FSL HF 10 min, (e) Ti-6Al-4V FSL HF 20 min e (f) Ti-6Al-4V FSL HF 30 min.

## 5.6 Molhabilidade

Na superfície dos materiais metálicos existem ligações livres insaturadas que surgem devido a energia livre da superfície, da qual a grandeza determina a natureza e a habilidade de reagir com a água e com outras substâncias dissolvidas na água. Essa energia pode ser quantificada através de ensaios de molhabilidade em que se mede o ângulo de contato entre o líquido e a superfície. Quando se tem ângulos de contato maior que  $90^\circ$ , a superfície é hidrofóbica e quando é menor tem-se uma superfície hidrofílica (32, 86). A determinação do valor da energia livre se dá pela equação de young:

$$\lambda_{sa} = \lambda_{sl} + \lambda_{la} \cos\theta \quad (5.1)$$

Onde:

$\theta$  é o ângulo de contato;

$\lambda_{la}$  é a energia dos átomos da superfície do líquido com o ar;

$\lambda_{sa}$  é a energia superficial sólido ar e

$\lambda_{sl}$  é a energia entre a interface do sólido com o líquido.

A análise de molhabilidade das superfícies foi utilizada para obter o valor da energia de superfície e o ângulo de contato das amostras estudadas. Na tabela 7 é possível observar os valores dos ângulos de contato e de energia de superfície encontrados para as diferentes amostras.

Tabela 7 – Medidas dos ângulos de contato e energia da superfícies das diferentes condições estudadas em três tempos 0 s, 30 s e 60 s.

Amostras	Ângulo de contato (°)			Energia de superfície		
	0 s	30 s	60 s	0 s	30 s	60 s
Ti-6Al-4V F136	65,75	62,68	61,73	29,73	33,18	34,26
Ti-6Al-4V FLS CR	77,63	60,28	49,88	15,53	35,92	46,69
Ti-6Al-4V HF	90,97	88,52	84,05	-1,20	1,88	7,49
Ti-6Al-4V $H_2SO_4 + HCl$	107,61	103,85	101,81	-21,96	-17,45	-14,90
Ti-6Al-4V lixada	89,85	85,10	81,90	0,183	6,16	10,21

É possível observar que em relação ao ângulo de contato a condição que apresenta um ângulo mais próximo de 90 é a condição submetida à tratamento com  $H_2SO_4 + HCl$  e a superfície da liga Ti-6Al-4V FSL lixada. A hidrofobicidade dessas amostras pode está relacionada ao tipo de filme presente na superfície e a espessura dele.

Nas figuras 27, 28 e 29 observa-se as imagens dos ângulos de contato, constata-se a diminuição dos ângulos ao longo do tempo e que a condição que apresentou um menor ângulo após 60 s foi a condição CR e a que apresentou maior ângulo foi a Ti-6Al-4V FSL  $H_2SO_4 + HCl$ .

De acordo com Motta, Mattos e Elias(28) a molhabilidade está diretamente relacionada com a energia de superfície e influência na interação entre o implante e o ambiente fisiológico. A energia de superfície da camada de óxido do titânio depende do estado de hidroxilação/hidratação do filme de óxido. Os tratamentos de superfície e a morfologia influenciam diretamente a molhabilidade.

O valor da energia de superfície encontrado para a amostra Ti-6Al-4V FSL CR foi maior que para as condições que foram tratadas quimicamente. Isso mostra que os tratamentos químicos tornaram a superfície hidrofóbica, pois promoveram uma diminuição significativa da energia de superfície.

Na figura 30 mostra-se a evolução do ângulo de contato e da energia de superfície das condições estudadas ao longo do tempo. A condição que apresentou maior decréscimo do ângulo de contato e aumento do valor da superfície foi a liga Ti-6Al-4V FSL CR. Ao

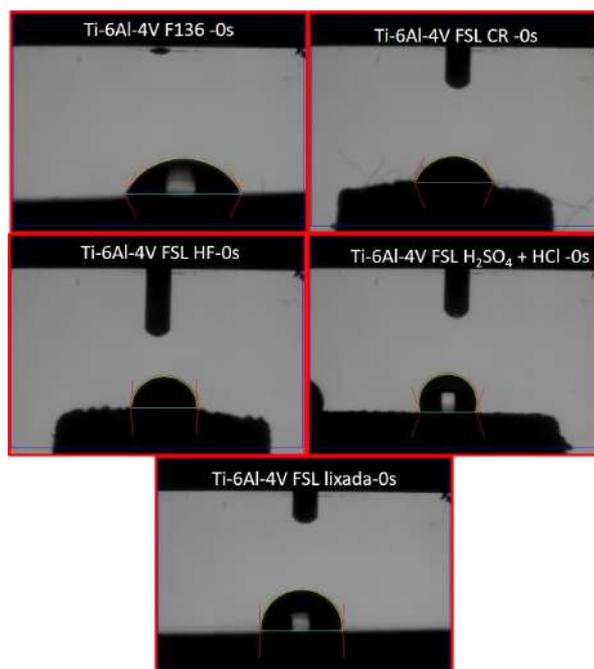


Figura 27 – Ângulos de contato para as amostras no tempo de 0 segundos para as condições Ti-6Al-4V F136, Ti-6Al-4V FSL CR, Ti-6Al-4V FSL lixada, Ti-6Al-4V FSL  $H_2SO_4$  + HCl e Ti-6Al-4V HF.

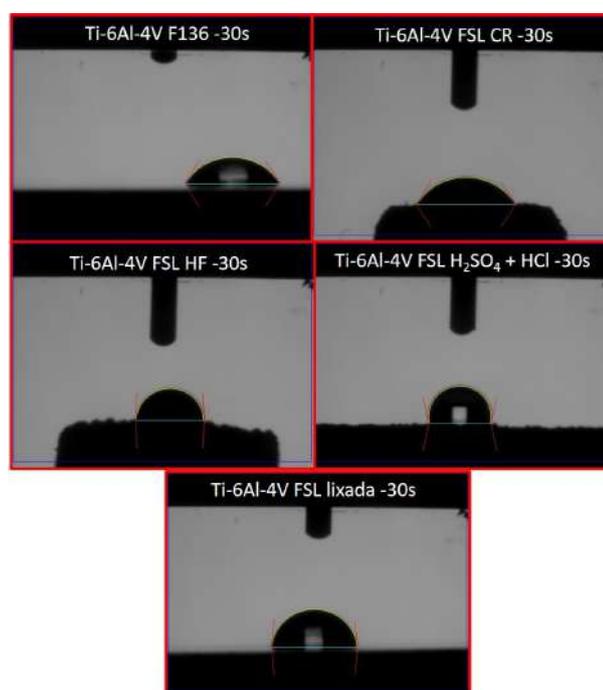


Figura 28 – Ângulos de contato para as amostras no tempo de 30 segundos para as condições Ti-6Al-4V F136, Ti-6Al-4V FSL CR, Ti-6Al-4V FSL lixada, Ti-6Al-4V FSL  $H_2SO_4$  + HCl e Ti-6Al-4V HF.

longo do tempo se tornou mais hidrofílica. Para as outras condições analisadas percebe-se uma diminuição do ângulo, porém não foi de forma acentuada.

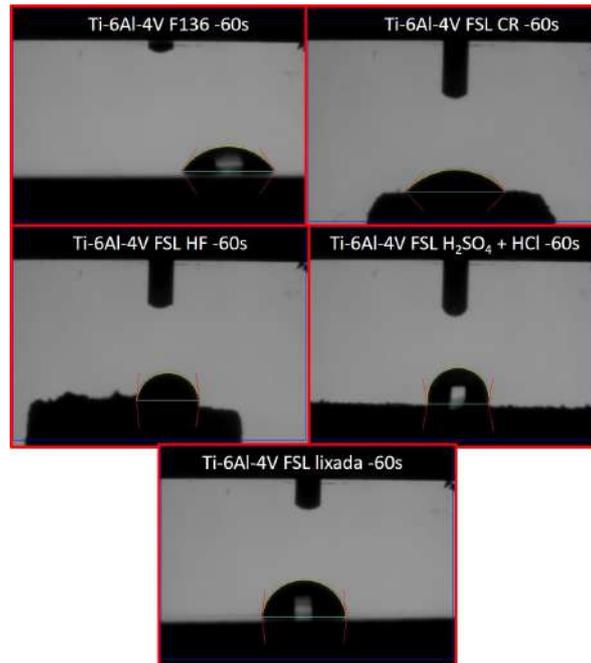


Figura 29 – Ângulos de contato para as amostras no tempo de 60 segundos para as condições Ti-6Al-4V F136, Ti-6Al-4V FSL CR, Ti-6Al-4V FSL lixada, Ti-6Al-4V FSL  $H_2SO_4 + HCl$  e Ti-6Al-4V HF.

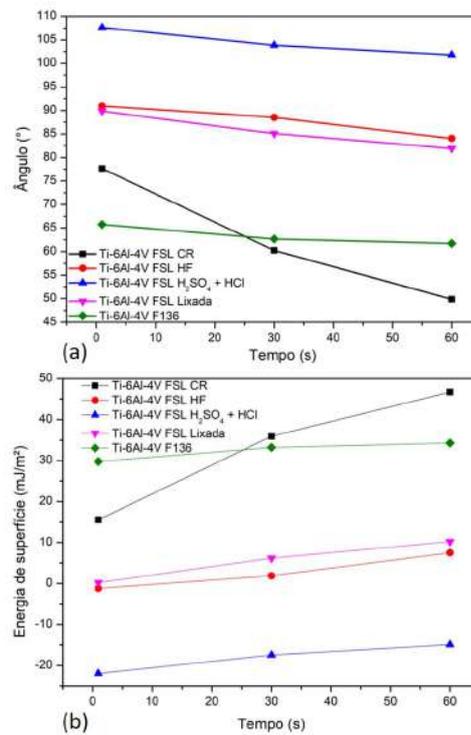


Figura 30 – Gráficos da evolução do ângulo de contato e energia de superfície para os tempos de 0 s, 30 s, e 60 s.

## 5.7 Análises Eletroquímicas

### 5.7.1 Medida de Potencial de Circuito Aberto (OCP)

Um material metálico quando inserido em uma solução tende a imediatamente iniciar uma reação com a formação de íons dentro da solução e a permanência dos elétrons do metal. A superfície do metal fica carregada eletricamente, gerando um campo elétrico dentro da solução, e os íons carregados positivamente ficam próximos ao entorno da interface metal-solução. Após um tempo tem-se estabelecido um estado estacionário que é caracterizado pela formação da dupla camada e é medido pelo potencial de equilíbrio (40).

A medida de potencial de circuito aberto mede o potencial de equilíbrio entre a superfície metálica e a solução. Este potencial foi monitorado durante 3600 s para verificar o potencial de equilíbrio das superfícies estudadas nas soluções de NaCl 0,9 % e NaCl 0,9 % com 200 ppm fluoreto em pH3.

A evolução do potencial de circuito aberto das amostras metálicas imersas em solução de NaCl 0,9% pode ser observado na figura 31. É possível observar que após a imersão, ocorre uma evolução para valores mais nobres, principalmente para a liga F136 e a FSL lixada. Sugerindo a formação de um filme passivo com propriedades dielétricas aprimoradas. Neste processo ocorre então a redução do oxigênio dissolvido nas soluções (87).

Para os materiais metálicos, valores de potenciais mais positivos implicam em resistência à corrosão superior. Essa evolução para valores mais positivos está ligada à inibição de reações anódicas na superfície através da formação do filme protetivo (88). Apesar das condições Ti-6Al-4V FSL CR, Ti-6Al-4V FSL  $H_2SO_4 + HCl$  e Ti-6Al-4V FSL HF apresentarem os valores mais positivos, a evolução desses potenciais não ocorre de forma contínua, mas ao longo do tempo percebe-se uma dificuldade de estabilização.

Na figura 32 é possível observar a evolução do potencial de circuito aberto para as superfícies estudadas na solução de NaCl 0,9% com adição de 200 ppm de fluoreto em pH3. A adição dos íons de flúor e a acidificação do meio, fizeram com que o valor do OCP fosse deslocado para valores mais negativos, em torno de -1,2V , para todas as condições. A estabilização do OCP em uma faixa de potencial menor é atribuída às reações de dissolução ativa que acontecem na superfície do metal. Esta condição é relacionada a uma rápida cinética de dissolução do material metálico sem a formação de um filme passivo (87, 89).

É possível observar que as condições Ti-6Al-4V F136 e Ti-6Al-4V FSL lixada, que foram submetidas a uma preparação inicial com polimento mecânico, apresentam valores de potenciais iniciais menores que as condições Ti-6Al-4V FSL CR, Ti-6Al-4V  $H_2SO_4 + HCl$  e Ti-6Al-4V FSL HF. Essas condições partiram de um potencial maior e decresceram ao longo do tempo para valores menores, principalmente para as superfícies com tratamento ácido que demoraram mais tempo para decrescer o potencial. Isso pode estar relacionado à presença de partículas e agregados provenientes do processo de fabricação na superfície,

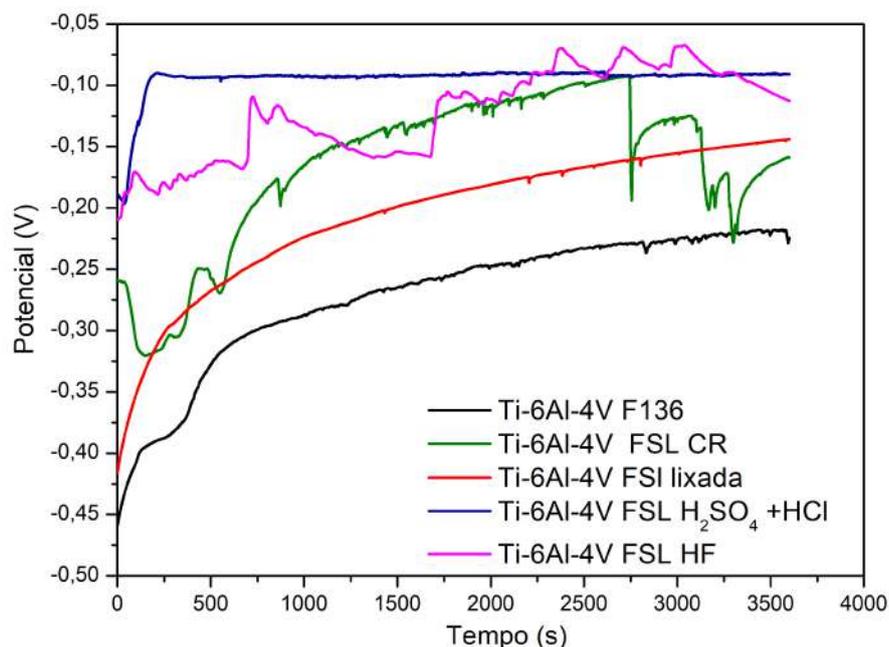


Figura 31 – Medida de Potencial de Circuito Aberto (OCP) em meio de NaCl 0,9 % .

que a partir de um determinado tempo começa a sofrer dissolução, evoluindo assim para valores mais negativos.

A diminuição dos valores de OCP indica um aumento na reatividade química da liga, e conseqüentemente um aumento na intensidade da corrosão da liga. Na solução com íons de flúor e pH3, a reação eletroquímica global é controlada catodicamente pela redução do hidrogênio dissolvido na solução levando o material a sofrer corrosão (90).

Na tabela 8 tem-se os valores de OCP iniciais ( $E_i$ ) e finais ( $E_f$ ) para as soluções estudadas. Na solução de NaCl 0,9% não foi observado uma variação significativa. Entretanto, para a solução NaCl 0,9% + 200 ppm fluoreto em pH3 essa variação é observada. Principalmente para as condições Ti-6Al-4V FSL CR, Ti-6Al-4V H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HCl e Ti-6Al-4V FSL HF que apresentaram  $E_i$  bem maiores que o  $E_f$ . Esse comportamento confirma que há algo sobre a superfície da liga que vai se modificando durante a exposição ao meio corrosivo. Algo que está relacionado às partículas da superfície.

A medida de potencial de circuito aberto é uma importante fonte de informações sobre a reatividade química dos metais quando imersos em diferentes soluções. Porém, essa medida isolada apenas indica uma predisposição ou não à dissolução do material. Para entendimento mais aprofundado sobre o comportamento do filme de óxido na superfície, são necessárias análises de polarização potenciodinâmica, cronoamperometria e impedância eletroquímica (87, 90).

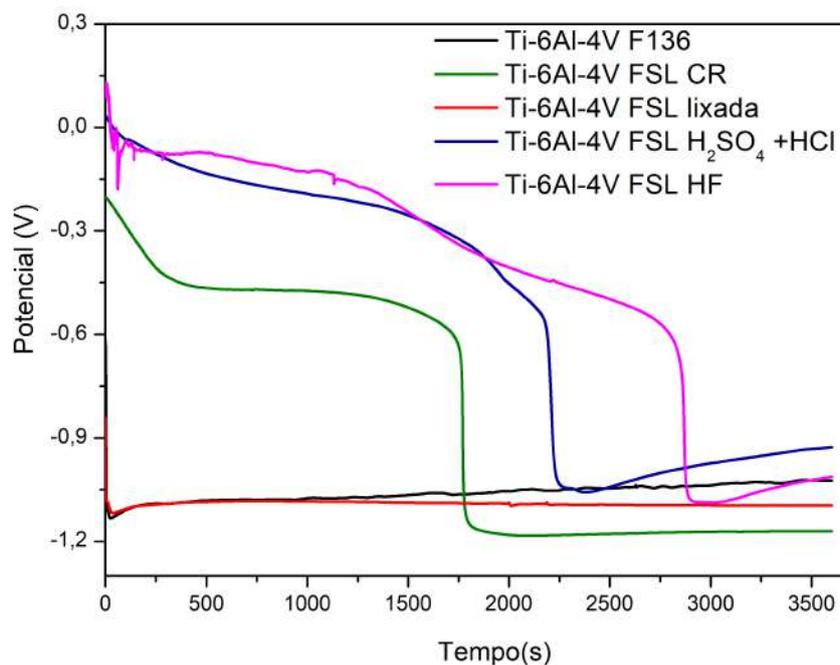


Figura 32 – Gráfico Potencial de Circuito Aberto (OCP) em meio de NaCl 0,9 % com adição de 200 ppm de fluoreto em pH3.

Tabela 8 – Valores de OCP para os tempos de Os e 3600s em meio de NaCl 0,9% e NaCl 0,9% + 200 ppm fluoreto pH3.

Condições	NaCl 0,9%		NaCl 0,9% + 200 ppm $F^-$	
	Ei(V)	Ef (V)	Ei(V)	Ef(V)
Ti-6Al-4V F136	-0,4875 ± 0,05	-0,2352±0,008	-0,9982 ±0,2151	-1,016 ±0,007
Ti-6Al-4V FSL CR	-0,2046 ±0,16	-0,0575±0,17	-0,2086 ±0,009	-1,1677±0,004
Ti-6Al-4V FSL lixada	-0,4127 ± 0,04	-0,1542±0,01	-1,0399 ± 0,11	-1,0908±0,003
Ti-6Al-4V FSL H2SO4 +HCl	-0,1882 ±0,064	-0,0759±0,01	0,0160 ± 0,05	-0,97213±0,04
Ti-6Al-4V FSL HF	-0,1166 ± 0,09	-0,1413±0,03	-0,0307± 0,12	-0,7198±0,4151

### 5.7.2 Polarização Potenciodinâmica

A polarização potenciodinâmica é a principal análise eletroquímica utilizada para avaliar a resistência à corrosão de um material metálico. Nela são aplicados potenciais, com uma velocidade de varredura fixa, e observado o valor de corrente gerada pelo material no meio ao qual está imerso (38, 40). As análises foram realizadas para as condições: Ti-6Al-4V F136, Ti-6Al-4V FSL CR (como recebida), Ti-6Al-4V FSL lixada, Ti-6Al-4V FSL  $H_2SO_4 + HCl$  e Ti-6Al-4V FSL HF. Os eletrólitos utilizados foram NaCl 0,9% e

NaCl 0,9% com adição de 200 ppm fluoreto em pH3.

São observados dois domínios na curva de polarização. O domínio catódico, em que a corrente catódica é determinada pela redução da água e dissolução do oxigênio. E o domínio anódico, onde ocorre a oxidação do material metálico (91).

Na figura 33 mostra-se a medida de polarização potenciodinâmica em NaCl 0,9%. As ligas Ti-6Al-4V F136 e Ti-6Al-4V FSL apresentaram resistência à corrosão semelhante. Ambas as ligas apresentaram uma alta resistência à corrosão com uma grande região passiva que é característica das ligas de titânio. Apesar de ambas as ligas apresentarem microestruturas diferentes, a F136 possui microestrutura  $\alpha + \beta$  e a FSL lixada  $\alpha'$ , os comportamentos eletroquímicos de ambas foram análogos.

Toptan et al.(92) observaram comportamento similar em seus estudos. Analisaram a resistência à corrosão entre a liga Ti-6Al-4V comercial (F136) e a Ti-6Al-4V fabricada por fusão seletiva a laser por meio de polarização potenciodinâmica. Os valores de potencial de corrosão e corrente encontrados não apresentaram diferença significativa.

No entanto, para a liga Ti-6Al-4V FSL CR observa-se uma menor resistência à corrosão. Isso se deve à presença de partículas não aderidas encontradas na superfície desse material. Essas partículas tendem a se desprender ocasionando um aumento na corrente, e assim, diminuem a sua resistência à corrosão. Essa liga não apresenta uma região ativa-passiva bem definida, como é característico das ligas de titânio. Devido a esse comportamento eletroquímico desta liga, foram propostos tratamentos químicos que removesses essas partículas, a fim de melhorar sua resistência à corrosão sem precisar submeter o material a um processo de usinagem.

Observa-se as medidas obtidas para o Ti-6Al-4V FSL tratado com  $H_2SO_4 + HCl$  e Ti-6Al-4V FSL tratado com HF. Nota-se que a condição tratada com ácido sulfúrico e clorídrico, apresentou comportamento similar ao observado na curva da liga FSL sem o tratamento. A corrente gerada pelo material foi alta, e esta condição também não apresentou uma região passiva definida. Contudo, na faixa de potencial entre 1 e 1,6 V é observada uma pequena região passiva, logo após isso ocorre um aumento da densidade de corrente, definindo um potencial de pite. Em contrapartida, para a liga tratada com ácido fluorídrico, observa-se pelo comportamento da curva, uma melhora na resistência à corrosão comparada à condição CR. A curva apresenta uma região passiva bem definida que não é observado na condição CR. Isso pode ser explicado pela efetividade do ataque ácido na remoção das partículas. Nas imagens de MEV mostradas na figura 25, é possível observar que o tratamento com ácido fluorídrico foi mais efetivo na remoção das partículas do que o ataque com ácido sulfúrico e clorídrico. O tratamento com ácido fluorídrico proporcionou uma superfície mais uniforme e melhorou a resistência à corrosão da liga FSL.

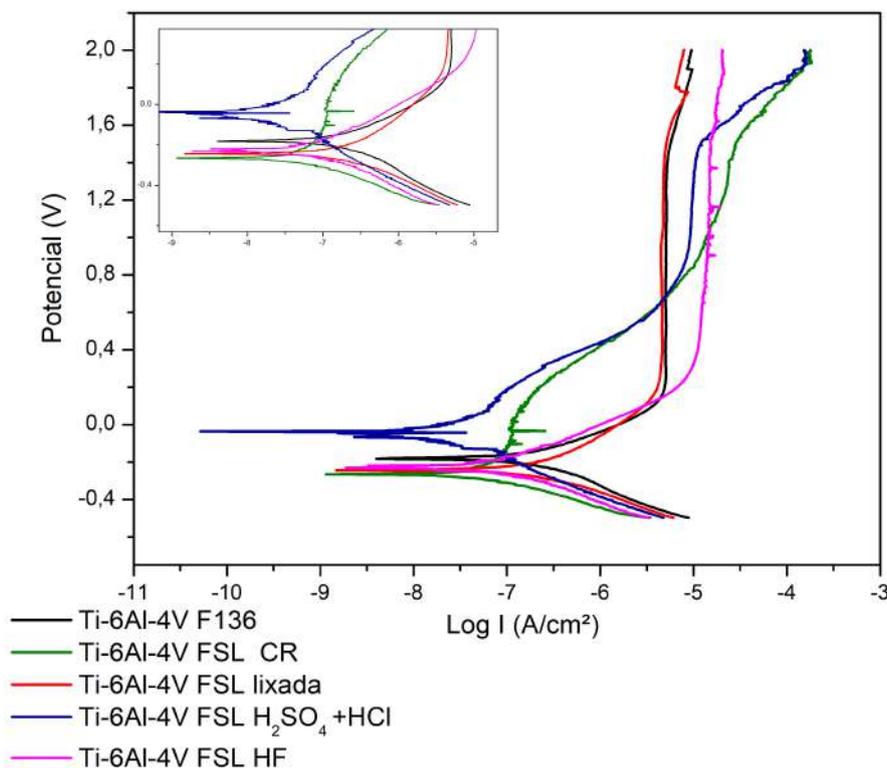


Figura 33 – Curva de polarização potenciodinâmica em NaCl 0,9% para as superfícies estudadas.

Na figura 34 tem-se a curva de polarização na solução contendo 200 ppm de íons de flúor, e acidificada até o pH 3. Ocorre um aumento significativo da corrente em relação as mesmas condições na solução de NaCl 0,9%. Entretanto, em todas as condições são observadas a presença de corrente crítica e região passiva bem definida. As condições que apresentaram maior resistência à corrosão foram o Ti-6Al-4V F136 e o Ti-6Al-4V lixada. As correntes na região anódica foram menores e muito próximas.

A condição que apresentou menor resistência à corrosão foi a Ti-6Al-4V CR. A menor resistência dessa condição está relacionada à partículas não aderidas. O alto valor de corrente se deve à reação anódica de dissolução dessas partículas, por meio da reação entre os íons de  $F^-$  e  $H^+$  formando ácido fluorídrico na superfície.

Os processos de corrosão das ligas de titânio em soluções com a presença de íons de flúor são afetados pela concentração dos íons e pelo pH do meio. Em soluções com baixo teor de íons de flúor e pH básico, a superfície metálica não é diretamente exposta à solução, pois ocorre a formação de um filme poroso na superfície, de acordo com Ren et al.(63).

Analisando os dados da tabela 9, observa-se que na solução de NaCl a corrente de passivação para a liga lixada e F136, não apresentou diferença significativa. Entretanto, a condição tratada com HF apresentou valor de corrente passiva maior. Os valores de  $E_{corr}$ , foram muito próximos com exceção para FSL  $H_2SO_4 + HCl$  que exibiu valor mais

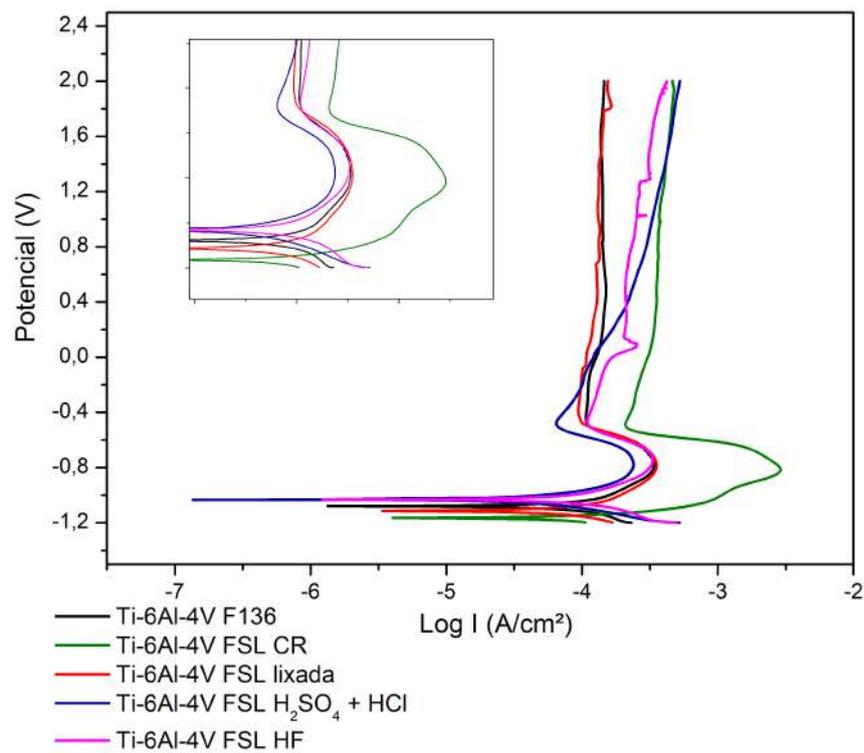


Figura 34 – Curva de polarização potenciodinâmica em NaCl 0,9% + 200 ppm flúor pH3 para as superfícies estudadas.

positivo.

Na solução contendo 200 ppm fluoreto em pH3, os valores de corrente de passivação e de corrente crítica foram maiores para todas as condições estudadas. Contudo, o maior valor de corrente crítica e de passivação encontrados foi para a condição CR que ficou em torno de  $2560 \mu A/cm^2$  e  $228 \mu A/cm^2$  respectivamente, mostrando que essa foi a condição com menor resistência à corrosão.

Tabela 9 – Valores de corrente passiva ( $I_{pass}$ ), potencial passivo ( $E_{pass}$ ), potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) e corrente crítica ( $I_{crit}$ ) para as condições estudadas em meio de NaCl 0,9% e de NaCl 0,9% + 200 ppm fluoreto pH3.

	Condições	$I_{pass} \mu A/cm^2$	$E_{pass}$ (mV)	$E_{corr}$ (mV)	$I_{crit} \mu A/cm^2$
NaCl 0,9%	Ti-6Al-4V F136	$4,76 \pm 0,009$	$175 \pm 0,015$	$-185 \pm 0,008$	-
	Ti-6Al-4V FSL CR	-	-	$-268 \pm 0,004$	-
	Ti-6Al-4V FSL lixada	$4,36 \pm 0,012$	$235 \pm 0,02$	$-239 \pm 0,009$	-
	Ti-6Al-4V FSL H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +HCl	-	-	$-45 \pm 0,006$	-
	Ti-6Al-4V FSL HF	$7,85 \pm 0,135$	$348 \pm 0,069$	$-222 \pm 0,0002$	-
NaCl 0,9% + 200 ppm flúor pH3	Ti-6Al-4V F136	$112 \pm 0,08$	$502 \pm 0,03$	$-1046 \pm 0,09$	$344 \pm 0,09$
	Ti-6Al-4V FSL CR	$228 \pm 0,02$	$-482 \pm 0,069$	$-1163 \pm 0,00$	$2560 \pm 0,004$
	Ti-6Al-4V FSL lixada	$99,51 \pm 0,016$	$-459 \pm 0,029$	$-1110 \pm 0,00$	$328,09 \pm 0,05$
	Ti-6Al-4V FSL H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +HCl	$81,28 \pm 0,069$	$-541 \pm 0,02$	$-986 \pm 0,064$	$233,66 \pm 0,01$
	Ti-6Al-4V FSL HF	$78,55 \pm 0,135$	$-525 \pm 0,05$	$-1076 \pm 0,0005$	$254,68 \pm 0,008$

### 5.7.3 Cronoamperometria

As medidas de cronoamperometria foram realizadas em dois potenciais diferentes, 0,5 V e 2 V, com o intuito de avaliar a resistência à corrosão dos filmes protetivos da superfícies estudadas nos meios analisados de NaCl 0,9% pH6 e NaCl 0,9% com a adição de 200 ppm flúor em pH3. Esses potenciais foram escolhidos a partir da curva de polarização potenciodinâmica, foi escolhido o potencial máximo e um potencial na região passiva. O ensaio foi realizado durante 3600 s e foi medida a corrente em relação ao tempo.

Na figura 35 tem-se a cronoamperometria para a solução de NaCl 0,9%. Observa-se na figura 35 (a), que a medida no potencial de 0,5 V não há uma variação significativa de corrente. Isso porque nesse potencial o valor de corrente gerada é muito baixo, próximo a zero em todas as condições estudadas.

Entretanto, na figura 35 (b), observa-se que ocorre um aumento de corrente para as condições Ti-6Al4V CR e Ti-6Al-4V H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HCl. Esses resultados corroboram com o que foi observado nas medidas de polarização potenciodinâmica. Ambas as ligas apresentaram uma menor resistência à corrosão, comparadas às outras condições. Isso mostra que o filme passivo é instável, e assim, o processo de dissolução é mais acentuado.

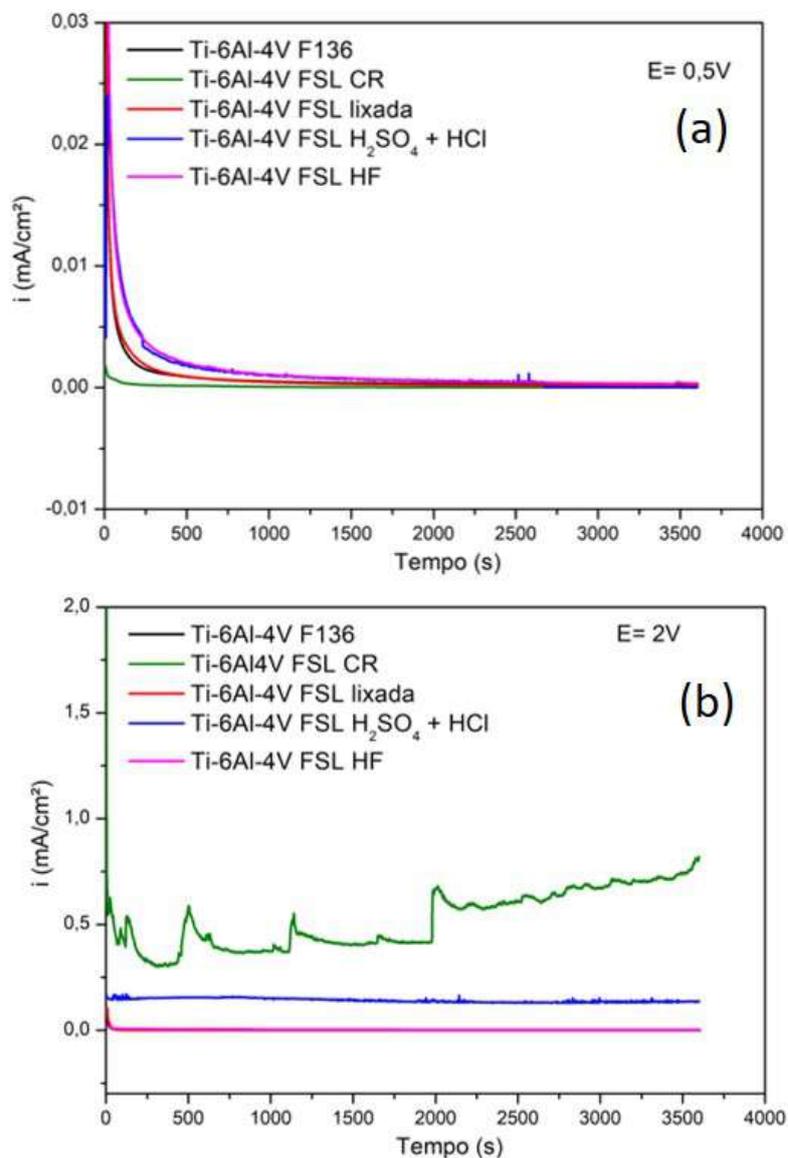


Figura 35 – Cronoamperometria das superfícies analisadas em meio de NaCl 0,9% em dois diferentes potenciais (a) 0,5 V e (b) 2 V.

Na figura 36 tem -se as medidas para a solução com adição de 200 ppm de íons de flúor e diminuição do pH de 6 para 3. Os valores de corrente observados foram maiores que em solução de NaCl 0,9%. Na figura 36 (a), em 0,5 V, nota-se que não há uma diferença significativa entre o valor de corrente gerada para as condições estudadas. Ocorre um aumento da corrente em comparação com o eletrólito de NaCl 0,9%, porém, a variação entre as condições é muito baixa. No entanto, na figura 36 (b), mostra-se uma mudança significativa de valor de densidade de corrente principalmente para Ti-6Al-4V CR. O valor da corrente anódica gerada aumenta ao longo do tempo, mostrando que nessa condição o filme não é tão estável.

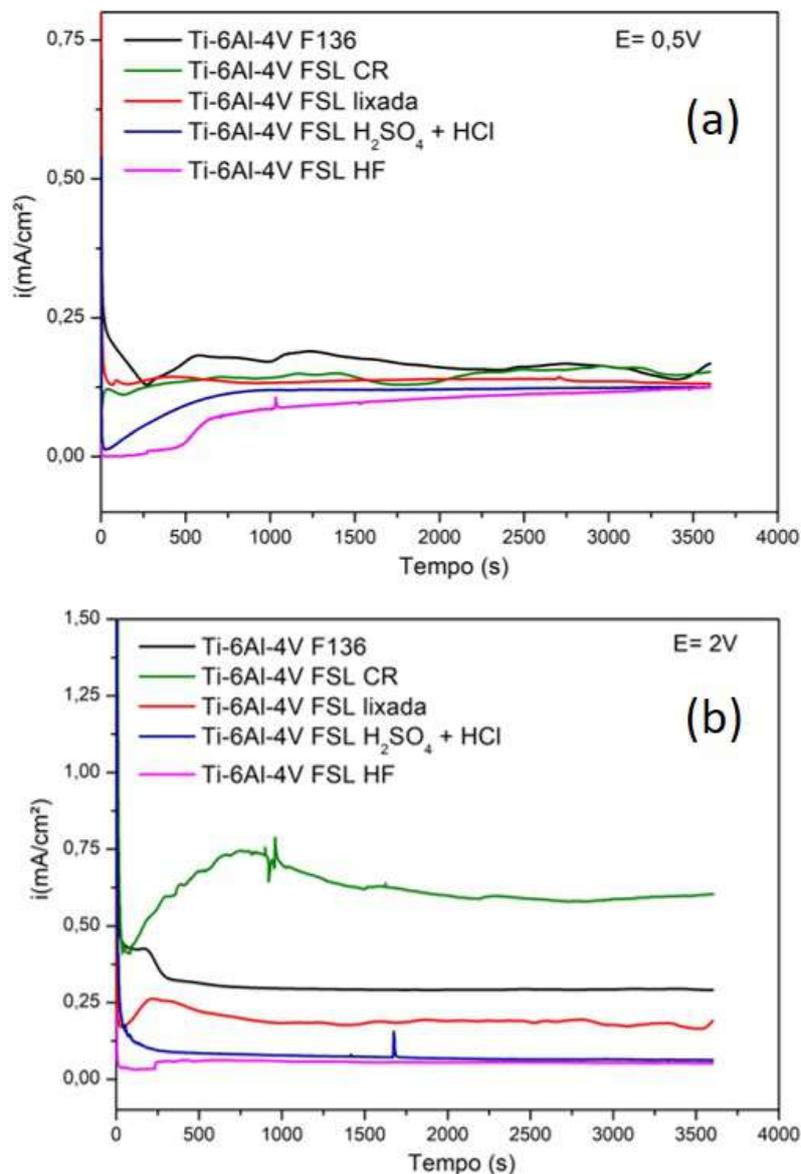


Figura 36 – Cronoamperometria das superfícies analisadas em meio de NaCl 0,9% + 200 ppm flúor pH3 em dois diferentes potenciais (a) 0,5 V e (b) 2 V.

#### 5.7.4 Efeito do meio eletrolítico sobre as ligas

Na figura 37 é apresentado a evolução do potencial de circuito aberto durante 3600 s das ligas Ti-6Al-4V F136 e Ti-6Al-4V FSL lixada, em três meios diferentes, sendo eles NaCl 0,9 %, NaCl 0,9 % com adição de 200 ppm de íons de flúor em pH3 e NaCl 0,9 % com adição de 1000 ppm de íons de flúor em pH3. É possível observar que o OCP em NaCl ficou entorno de -0,2 V a -0,15 V. Porém, quando o eletrólito é acidificado e adicionado íons de flúor, esse potencial apresenta um deslocamento para valores mais negativos. Isto é um indicativo que o eletrólito acidificado e com o flúor é um meio mais agressivo para o titânio, devido a esse grande deslocamento de potencial. Isso foi confirmado por Souza et al.(87) que estudaram o comportamento de uma liga de titânio imersa em diferentes

concentrações de flúor.

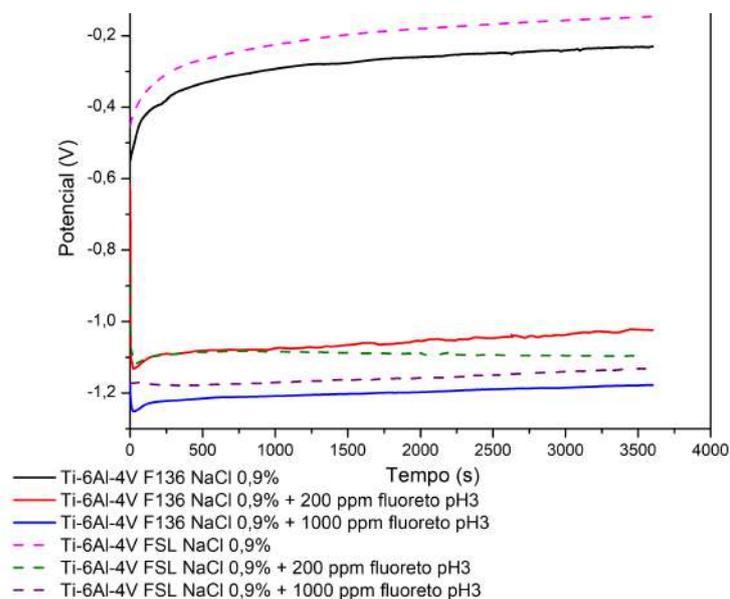


Figura 37 – Potencial de circuito aberto das ligas Ti-6Al-4V F136 e Ti-6Al-4V FSL lixada em três meios diferentes: NaCl 0,9 % , NaCl 0,9 % + 200 ppm flúor pH3 e NaCl 0,9% + 1000 ppm flúor pH3.

O  $TiO_2$  apresenta um limite de estabilidade que é dependente do pH. De acordo com Barros et al.(89) a resistência à corrosão pode ser afetada com o aumento da concentração de íons de flúor e a acidificação do meio. Isso porque a acidificação do meio com a dissociação dos íons de flúor no NaF forma HF. Essa formação de HF reage com a superfície do titânio acelerando o processo de dissolução.

Na tabela 10 são observados os valores de OCP nas três condições estudadas e é possível observar que o menor valor de potencial é para as ligas na solução com maior concentração de flúor.

Tabela 10 – Valores de OCP para as ligas Ti-6Al-4V F136 e Ti-6Al-4V FSL lixada em: NaCl 0,9%, NaCl 0,9% + 200 ppm  $F^-$  pH3 e NaCl 0,9% + 1000 ppm  $F^-$  pH3, no tempo de 3600 s.

Soluções	Ti-6Al-4V F136	Ti-6Al-4V FSL lixada
NaCl 0,9%	$-0,2352 \pm 0,008$	$-0,1542 \pm 0,01$
NaCl 0,9% + 200 ppm $F^-$ pH3	$-1,016 \pm 0,007$	$-1,0908 \pm 0,003$
NaCl 0,9% + 1000 ppm $F^-$ pH3	$-1,176 \pm 0,005$	$-1,132 \pm 0,007$

O gráfico da polarização potenciodinâmica, figura 38 compara o efeito o eletrólito na resistência à corrosão das ligas Ti-6Al-4V F136 e Ti-6Al-4V FSL lixada. Observa-se que a adição dos íons de flúor e a acidificação do meio aceleram o processo de dissolução das ligas. Essa aceleração no processo de corrosão do titânio se dá pela interação entre os

íons de flúor e a superfície, formando assim um filme poroso. Esse filme poroso se forma com a interação entre os íons de flúor ( $F^-$ ) e o titânio.

Para as duas ligas estudadas é possível observar que conforme são aumentados a quantidade de íons de flúor e a acidificação, maior é a densidade de corrente gerada pelo material, e sendo assim, maior é o processo de dissolução. Nas curvas com adição dos íons de flúor é possível observar regiões bem definidas onde se tem uma corrente crítica e uma região passiva bem estabelecida.

O aumento da densidade de corrente nas soluções contendo íons de flúor, sugere que o uso contínuo de dentifrícios eleva a probabilidade de ocorrer corrosão nos implantes. Especialmente se estiver associado a um ambiente ácido (93, 94).

A corrosão das ligas de titânio em ambiente fluoretado está associada à formação de complexos de titânio  $TiF_6^{2-}$ , como relatado na figura 13. Quando o filme passivo é removido da superfície do titânio e este é exposto ao eletrólito, o titânio é dissolvido a íons, e estes são ligados aos íons de flúor. Porém, em baixas concentrações dos íons, ocorre a formação de um filme poroso composto por titânio, fluoreto e oxigênio, com o filme de  $TiO_2$  permanecendo intacto. Com o aumento da concentração de íons e a acidificação, ocorre a dissolução do  $TiO_2$  e aumenta a quantidade de hexafluoreto de titânio no organismo (87, 91, 95).

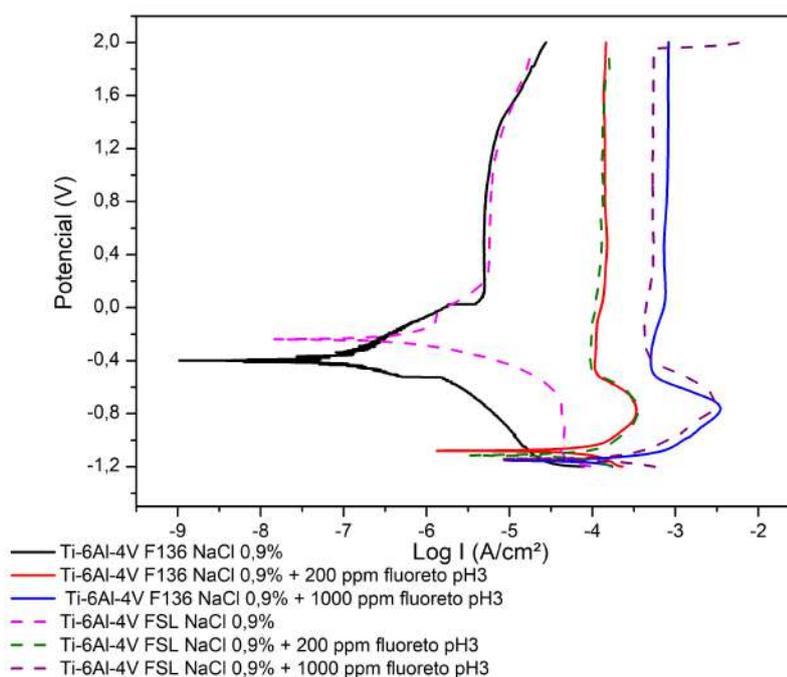


Figura 38 – Curva de polarização das ligas Ti-6Al-4V F136 e Ti-6Al-4V FSL lixada em três meios diferentes: NaCl 0,9 % , NaCl 0,9 % +200 ppm  $F^-$  pH3 e NaCl 0,9% + 1000 ppm  $F^-$  pH3.

A análise de cronoamperometria, figura 39, analisa o comportamento das ligas

Tabela 11 – Valores de corrente passiva ( $I_{pass}$ ), potencial passivo ( $E_{pass}$ ), Potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) e corrente crítica ( $I_{crit}$ ) para as ligas Ti-6Al-4V F136 e Ti-6Al-4V FSL lixada em diferentes meios.

	Condições	$I_{pass}$ ( $\mu A$ )	$E_{pass}$ (mV)	$E_{corr}$ (mV)	$I_{crit}$ ( $\mu A$ )
NaCl 0,9%	Ti-6Al-4V F136	$4,76 \pm 0,009$	$175 \pm 0,015$	$-185 \pm 0,008$	-
	Ti-6Al-4V FSL lixada	$4,36 \pm 0,012$	$235 \pm 0,02$	$-239 \pm 0,009$	-
NaCl 0,9% + 200 ppm $F^-$ pH3	Ti-6Al-4V F136	$110,50 \pm 0,08$	$-502 \pm 0,03$	$-1046 \pm 0,09$	$344 \pm 0,09$
	Ti-6Al-4V FSL lixada	$99,51 \pm 0,016$	$-459 \pm 0,029$	$-1110 \pm 0,00$	$328,09 \pm 0,05$
NaCl 0,9% + 1000ppm flúor pH3	Ti-6Al-4V F136	$599,79 \pm 0,12$	$-514 \pm 0,02$	$-1,172 \pm 0,0002$	$3589 \pm 0,03$
	Ti-6Al-4V FSL lixada	$511,91 \pm 0,005$	$-393 \pm 0,01$	$-1141 \pm 0,0005$	$2973 \pm 0,002$

em dois potenciais diferentes. A polarização das amostras nos potenciais 0,5 V e 2 V corresponde a uma polarização anódica. Em geral, é possível observar que o aumento da concentração de íons de flúor e a acidificação, provocam um aumento no valor da densidade de corrente gerada. Os resultados observados corroboram com as análises de polarização potenciodinâmica. No potencial de 0,5 V, as densidades de corrente para NaCl 0,9% e para NaCl 0,9% + 200 ppm íons de flúor pH3 foram muito baixas em torno de  $0,13 \text{ mA/cm}^2$ . Contudo, para a liga FSL lixada observa-se um aumento do valor de corrente para 1000 ppm de íons de flúor. Apesar desse aumento, a densidade de corrente ainda permanece baixa. Isso é devido, à alta resistência à corrosão do titânio.

Para o potencial fixo de 2 V, observa-se maiores valores de densidade de corrente gerada. Esse comportamento ocorreu principalmente para a liga FSL lixada, em que foi ensaiada na solução com 1000 ppm de íons de flúor. Nesse potencial de 2 V, na polarização potenciodinâmica apresentou, uma quebra do filme passivo, e assim, um aumento da densidade de corrente tal como pode ser visto na figura 39. Esse aumento da densidade de corrente em ambas as soluções são devido à agressividade do flúor em relação ao titânio e isso foi claramente observado nas outras análises realizadas.

Licausi, Muñoz e Borrás(64) realizaram análise de polarização potencioestática utilizando o potencial de 0,2 V, em diferentes soluções com e sem a adição de flúor. Os autores observaram que o aumento da quantidade de íons de flúor aumenta a densidade de corrente gerada, corroborando com os resultados encontrados em nossos estudos.

Entretanto, como pode ser observado, os valores de corrente permanecem relativamente baixos, o que sugere um excelente comportamento passivo da liga. Isso demonstra que a presença de fluoretos não somente acelera a dissolução ativa, mas promove a deposição de um filme que é produto do processo de corrosão (91).

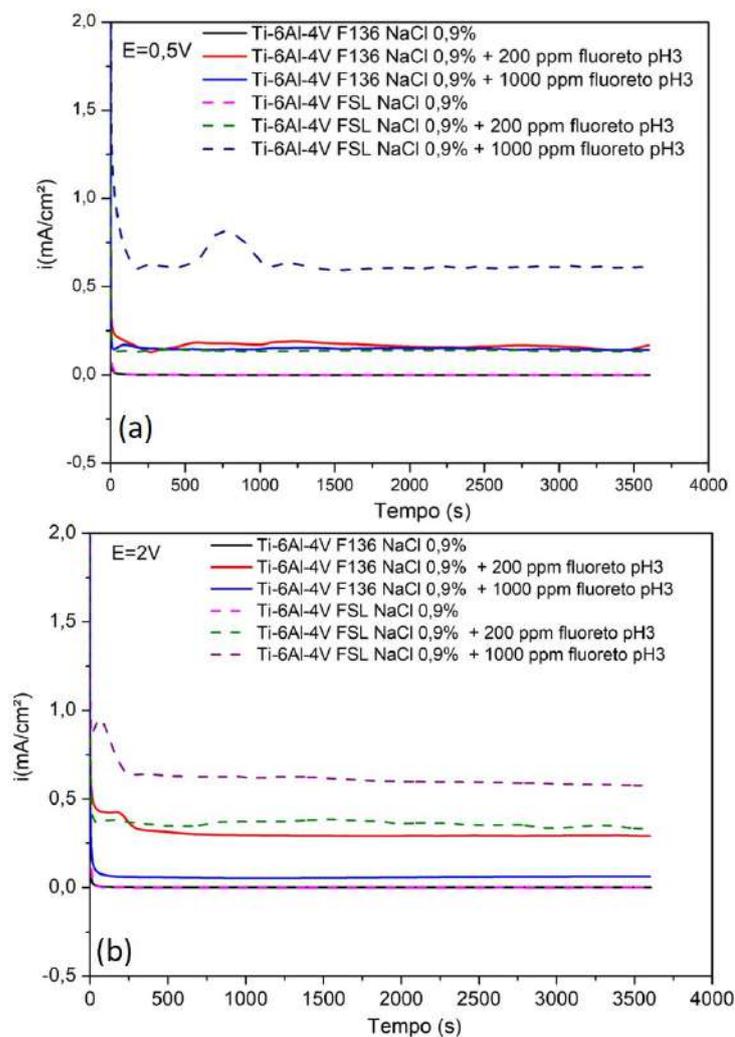


Figura 39 – Cronoamperometria das ligas Ti-6Al-4V F136 e Ti-6Al-4V FSL lixada em três meios diferentes: NaCl 0,9 % , NaCl 0,9 % + 200 ppm fluoreto pH3 e NaCl 0,9% + 1000 ppm fluoreto pH3. (a) 0,5 V e (b) 2 V.

A espectroscopia de impedância eletroquímica é normalmente aplicada para estudar o sistema eletroquímico nas interfaces do metal com a solução. Na figura 40 são mostrados os diagramas de Nyquist para as ligas Ti-6Al-4V F136, figura 40 (a), e Ti-6Al-4V FSL lixada, figura 40 (b). Na solução de NaCl 0,9% é observado um único arco capacitivo. Isso sugere que as ligas exibem comportamento passivo nessa condição. Para a solução contendo 200 ppm e 1000 ppm de íons de flúor em pH3 é observado dois arcos capacitivos e um arco indutivo. Além disso, também é observado a diminuição do diâmetro dos arcos capacitivos na faixa de baixas frequências conforme o aumento da concentração de íons de flúor. O arco capacitivo ou indutivo, formado em regiões de baixas frequências está relacionado diretamente da quantidade de complexos de titânio e fluoretos formados na superfície (91, 96).

No diagrama de bode, nas faixas de frequência intermediárias obtém-se as propriedades do filme passivo, as frequências mais altas representam a resistência da solução e

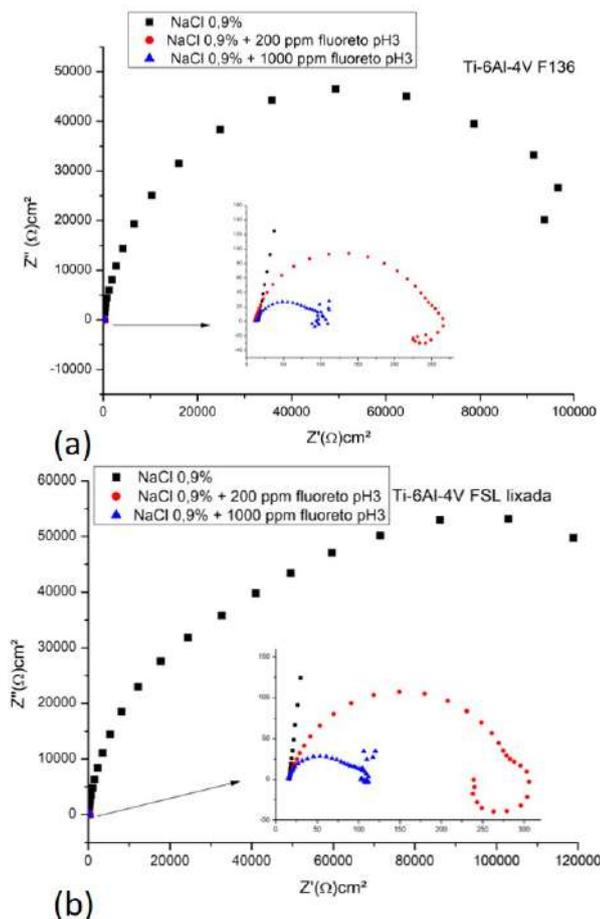


Figura 40 – Diagrama de Nyquist em meio de NaCl 0,9%, NaCl 0,9% + 200 ppm fluoreto pH3 e NaCl 0,9% + 1000 ppm fluoreto pH3. (a) Ti-6Al-4V F136 e (b) Ti-6Al-4V FSL lixada.

nas frequências mínimas se obtém dados sobre as propriedades da interface entre o filme passivo e a superfície do material (97). Os ângulos de fase encontrados para a solução de NaCl 0,9% estão próximos de  $90^\circ$  indicando um comportamento capacitivo e a presença de um filme passivo estável e compacto. Contudo, conforme se tem a adição e o aumento da concentração dos íons de flúor, e a acidificação do pH, observa-se uma diminuição do ângulo e o estreitamento do pico. Em relação ao  $\log |Z|$  observa-se uma inclinação linear nas soluções contendo flúor com menores valores do módulo. Esse comportamento é uma indicação do enfraquecimento da resistência à corrosão do filme passivo. Conforme foi relatado por Ren et al. (63), valores de ângulo de fase menor que  $60^\circ$  implica na destruição quase total do filme passivo.

Com base nos princípios eletroquímicos, os valores de  $R_p$  são determinados pela extensão dos arcos no diagrama de Nyquist. Quanto maior é a extensão do arco maior é o valor de  $R_p$  e maior é a resistência à corrosão do material. Um alto valor de  $R_p$  nas ligas de titânio indica o crescimento de um filme de óxido na superfície (97, 98). Na tabela 12 tem-se os valores de  $R_p$  (resistência à polarização),  $\omega_{max}$  (ponto máximo do eixo

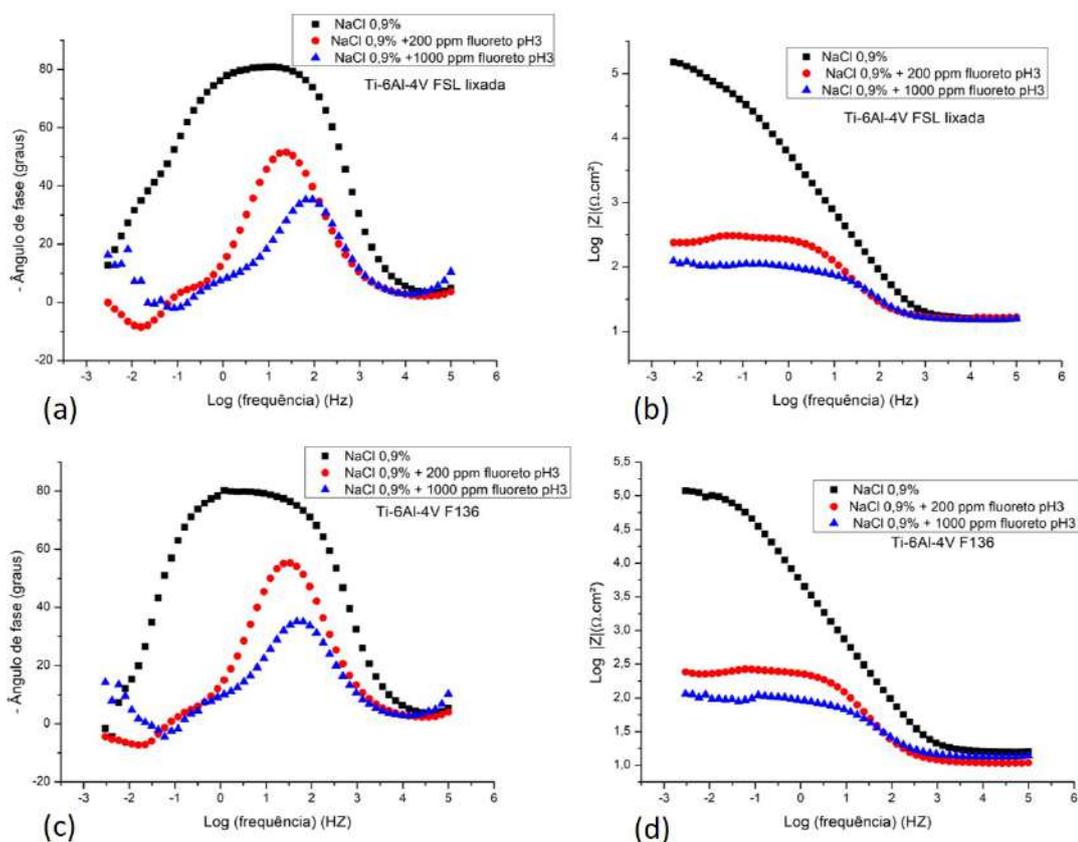


Figura 41 – Representação de Bode do ângulo de fase (a) Ti-6Al-4V FSL lixada e (b) Ti-6Al-4V F136,  $\log |Z|$  (c) Ti-6Al-4V FSL lixada e (d) Ti-6Al-4V F136 em meio de NaCl 0,%, NaCl 0,9% + 200 ppm fluoreto e NaCl 0,9% + 1000 ppm fluoreto.

imaginário) e o ângulo de fase. Observa-se que o aumento da concentração de íons de flúor diminui o valor de  $R_p$  e o valor do ângulo. Isso mostra que ocorre a destruição do filme passivo. Zhang et al.(91) observou comportamento similar em seus estudos que avaliaram o efeito da quantidade de íons de flúor na resistência à corrosão do titânio.

Comparando as duas ligas estudadas, nota-se que maior valor de  $R_p$  foi para a liga Ti-6Al-4V FSL na solução NaCl 0,9% . Contudo, não foi observado diferença significativa em relação aos valores dos ângulos entre as ligas nas soluções estudadas. Em NaCl 0,9% o valor ficou em torno de 80 ° e nas soluções com 200 e 1000 ppm de fluoreto ficou em torno de 50 ° e 35 °, respectivamente. Todos os resultados de impedância encontrados corroboram com os resultados de OCP, polarização potenciodinâmica e cronoamperometria.

Tabela 12 – Dados retirados das curvas de impedância.  $R_p$  = resistência à polarização,  $\omega_{max}$  = Ponto máximo do eixo imaginário.

	$R_p$ ( $k\Omega \cdot cm^2$ )	$\omega_{max}$ (Hz)	Ângulo ( $^\circ$ )
Ti-6Al-4V F136 - NaCl 0,9%	93,73	0,043	80,18
Ti-6Al-4V F136 - NaCl 0,9% + 200 ppm fluoreto pH3	0,265	4,56	55,40
Ti-6Al-4V F136 - NaCl 0,9% + 100 ppm fluoreto pH3	0,0938	17,32	35,19
Ti-6Al-4V FSL lixada - NaCl 0,9%	118,85	0,008	80,87
Ti-6Al-4V FSL lixada - NaCl 0,9% + 200 ppm fluoreto pH3	0,3062	4,56	51,52
Ti-6Al-4V FSL lixada - NaCl 0,9% + 1000 ppm fluoreto pH3	0,117	17,32	35,29

### 5.7.5 Medidas Galvânicas

As medidas galvânicas foram realizadas com intuito de avaliar se as ligas avaliadas, quando conectadas à liga Co-Cr-Mo podem gerar uma corrente galvânica. Essa liga foi escolhida devido ao seu grande uso na produção de *abuments* (componentes protéticos). Inicialmente foi realizada a medida do potencial de circuito aberto por um período de 24 h para avaliar o potencial das ligas nos eletrólitos estudados. Para essa medida foram utilizadas somente as ligas Ti-6Al-4V F136 e CoCrMo. Essa escolha foi devido aos resultados de OCP, para o período de 3600 s, apresentarem valores semelhantes nas condições estudadas para as ligas de titânio.

Na figura 42 mostra-se a medida de potencial de circuito aberto monitorada por um período de 24 h. Essa análise foi realizada para avaliar qual liga seria colocada como anodo e qual seria como catodo. Observa-se que a liga CoCrMo apresentou potenciais mais nobres nas duas soluções. Contudo, a liga Ti-6Al-4V F136 apresenta um potencial em valores mais negativos na solução NaCl 0,9% + 200 ppm íons em pH3. Isso indica que é uma liga mais reativa nesta solução.

Para a realização das análises foi utilizado como catodo a liga Co-Cr-Mo e como anodo as ligas de titânio nas condições: Ti-6Al-4V F136, Ti-6Al-4V FSL lixada, Ti-6Al-4V FSL  $H_2SO_4$  + HCl e Ti-6Al-4V HF. Essas condições foram escolhidas para analisar o potencial galvânico, pois nestas condições as ligas apresentam potencial para a aplicação biomédica. A condição Ti-6Al-4V CR não foi avaliada, pois como pode ser observado nas outras análises de corrosão, esta condição apresentou a maior taxa de dissolução.

Para avaliar inicialmente as possíveis interações galvânicas entre as ligas, foi utilizada a eq. 5.2, baseada GENTIL(38). Essa equação calcula a diferença dos potenciais das ligas imersas em um mesmo eletrólito.

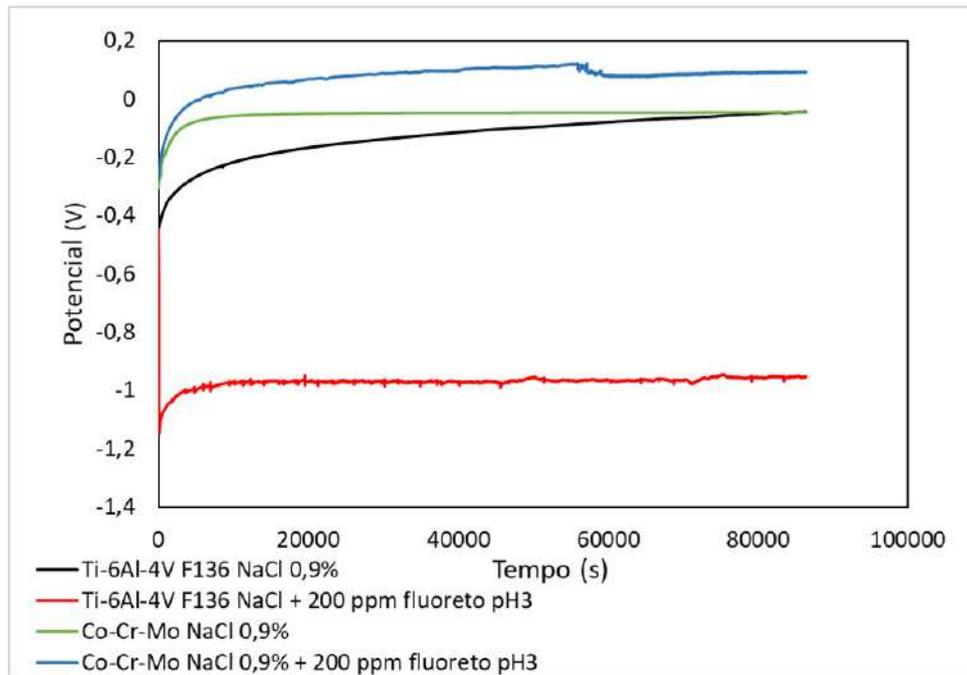


Figura 42 – Medida de potencial de circuito aberto para o Ti-6Al-4V F136 e CoCrMo em meio de NaCl 0,9% e NaCl 0,9% + 200 ppm  $F^-$  pH3.

$$E_d = E_{Catodo}^{pHx} - E_{Anodo}^{pHx} \quad (5.2)$$

É possível observar na tabela 13 os valores de  $E_d$  para as ligas nos diferentes eletrólitos. Essa diferença de potencial aumenta conforme ocorre a adição de íons de flúor e acidificação do meio. Essa informação é importante, pois indica uma possível ocorrência de corrosão galvânica entre as ligas. A diferença de potencial em NaCl 0,9% foi muito baixa, porém na solução de NaCl 0,9% + 200 ppm fluoreto, a diferença é grande e indica que a corrente galvânica gerada será maior. Como no ambiente oral, esse material é utilizado conectado, a ocorrência de corrosão galvânica pode acarretar em uma perda do implante, aumento na quantidade de liberação de íons e rejeição (57).

Tabela 13 – Diferença de potencial  $E_d$  obtido pela eq.5.2 a partir do OCP das ligas.

Solução	Ti-6Al-4V F136 $E_{OCP}$	CoCrMo $E_{OCP}$	Ed $E_{OCP}$
NaCl 0,9%	-0,0433	0,0456	0,0889
NaCl 0,9% +200 ppm fluoreto pH3	-0,9524	0,0945	1,046

O potencial galvânico observado na figura 43 é o potencial misto gerado pelo contato do par imerso na solução de NaCl 0,9%. Observa-se que para Ti-6Al-4V F136 e Ti-6Al-4V FSL lixada, o potencial ao longo do tempo evolui para valores mais positivos que as condições Ti-6Al-4V FSL  $H_2SO_4 + HCl$  e Ti-6Al-4V FSL HF. Ambas as ligas apresentam uma alta resistência à corrosão, e esse potencial positivo é relacionado à

formação do filme passivo na superfície, que após um período de tempo tende a isolar as reações entre os materiais (53). O potencial para essas outras condições tem uma pequena redução. Entretanto, não é observado uma diferença significativa entre os valores finais para os potenciais.

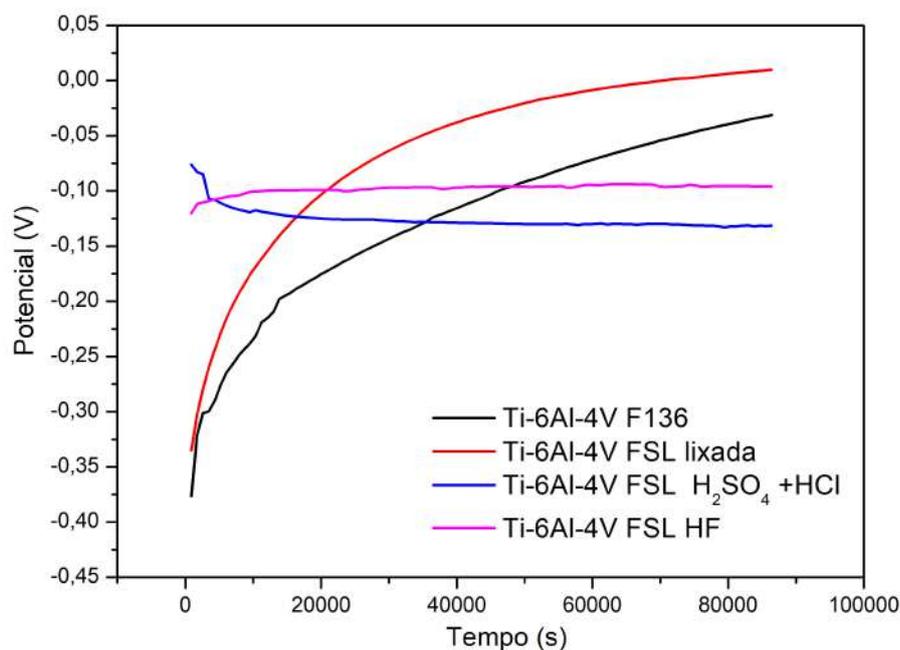


Figura 43 – Potencial Galvânico entre as condições estudadas Ti-6Al-4V F136, Ti-6Al-4V FSL lixada, Ti-6Al-4V FSL  $H_2SO_4 + HCl$  e Ti-6Al-4V FSL HF e a liga CoCrMo em meio de NaCl 0,9%.

Na figura 44 mostra-se o gráfico de corrente galvânica obtido na solução de NaCl 0,9%. O gráfico mostra os valores de corrente dos pares de 0 a 86400s. É possível observar que a corrente gerada inicialmente pelos pares foi negativa, indicando que inicialmente o titânio se comportou como catodo, embora o mesmo tenha sido escolhido inicialmente como anodo. Entretanto, após um período de tempo, é possível observar que a corrente se torna positiva, tornando o titânio o anodo da reação. Esse comportamento também foi observado por Mellado-Valero et al.(56), quando compararam o comportamento galvânico entre o Ti Cp e uma liga CoCrMo.

Para as condições Ti-6Al-4V FSL  $H_2SO_4 + HCl$  e Ti-6Al-4V FSL HF, a corrente nos tempos iniciais foi maior comparada à Ti-6Al-4V F136 e Ti-6Al-4V FSL. Isso mostra um potencial de redução maior dessas condições nas primeiras horas. Contudo, os valores de corrente encontrados foram muito baixos, e após um intervalo de tempo chega próximo a zero. Esse comportamento indica que o uso desses materiais em conjunto nesse eletrólito não provoca prejuízo no ambiente oral.

Cortada et al.(99) avaliaram o comportamento galvânico entre diferentes ligas utilizadas para aplicação odontológica, em saliva artificial. Para o par Ti-NiCr, a corrente medida apresentou inicialmente valores negativos e evoluindo ao longo do tempo para valores positivos. Isso mostrou que ambas as ligas apresentaram um comportamento nobre, e assim, a transferência de elétrons entre elas foi próxima a zero.

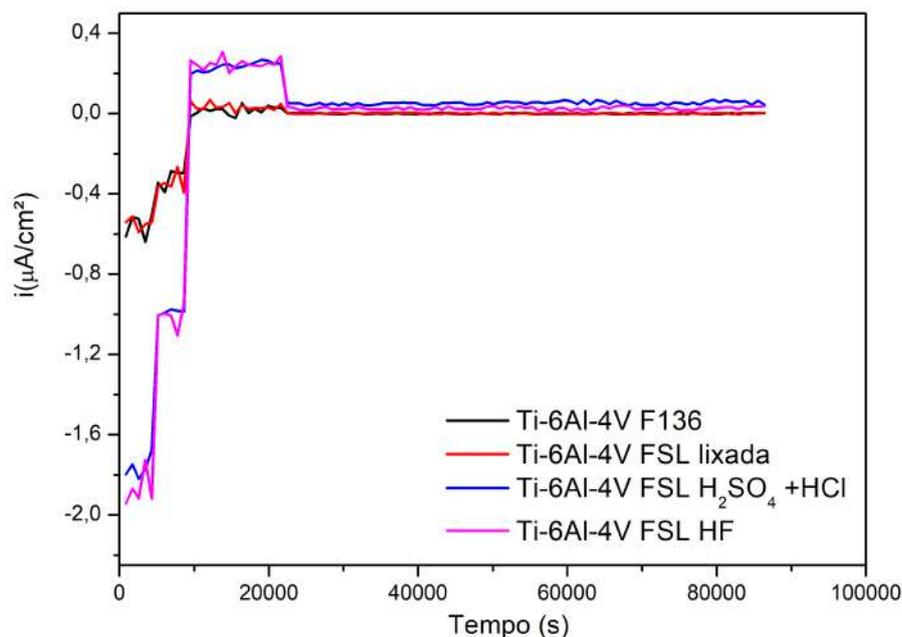


Figura 44 – Corrente Galvânica entre as condições estudadas Ti-6Al-4V F136, Ti-6Al-4V FSL lixada, Ti-6Al-4V FSL  $H_2SO_4 + HCl$  e Ti-6Al-4V FSL HF e a liga CoCrMo em meio de NaCl 0,9%.

Entretanto, na figura 45 tem-se o potencial dos pares imersos em uma solução de NaCl 0,9% com adição de 200 ppm fluoreto e acidificado. Observa-se que o valor de potencial diminuiu em relação ao apresentado na solução de NaCl. Isso indica que nesta condição, o valor da corrente gerada tende a ser maior. O potencial obtido é menor e a corrosão possivelmente será mais acentuada.

Barros et al.(89) observaram comportamento similar em suas análises para estudar o comportamento galvânico entre Ti-6Al-4V Eli e a liga NiCr em diferentes soluções contendo íons de flúor. Os autores concluíram que a diminuição do potencial indica uma maior tendência à corrosão galvânica entre os pares, e que isso não afeta a corrosão da liga NiCr.

Levando em consideração os tratamentos realizados com ataque ácido na superfície da liga fabricada por fusão seletiva a laser, pode-se observar que em ambas as condições, os valores de potenciais foram maiores que para as ligas lixadas. Possivelmente esse

comportamento relaciona-se ao filme que é formado a partir desses ataques. O filme formado a partir de tratamentos com ácido tendem a ser mais espessos que os filmes obtidos de forma natural. Porém, estes podem ser mais espessos e menos estáveis.

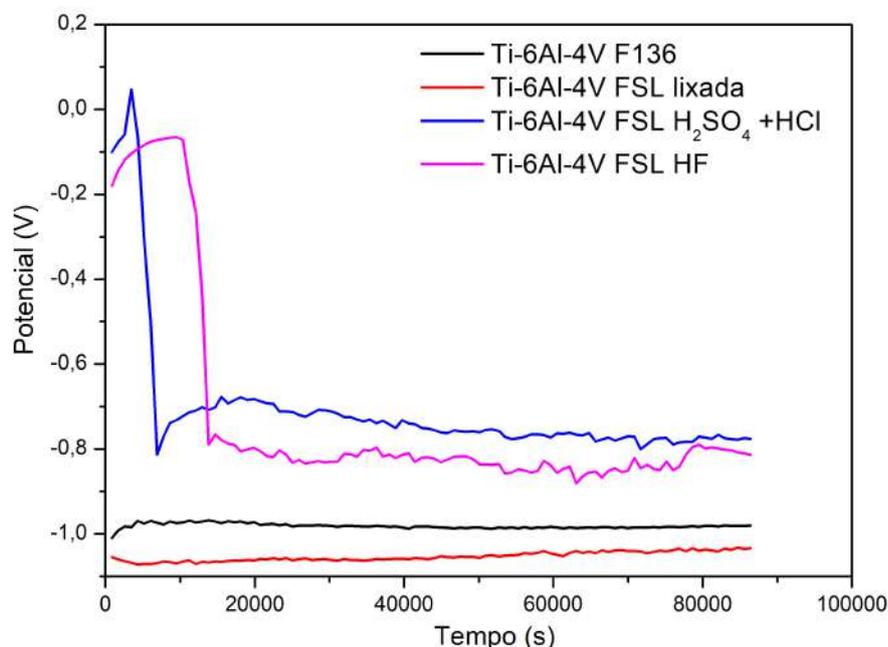


Figura 45 – Potencial Galvânico entre as condições estudadas Ti-6Al-4V F136, Ti-6Al-4V FSL lixada, Ti-6Al-4V FSL  $H_2SO_4 + HCl$  e Ti-6Al-4V FSL HF e a liga CoCrMo em meio de NaCl 0,9% + 200 ppm fluoreto pH3.

Na figura 46 mostra-se a corrente galvânica obtida para os pares na solução com adição de íons de flúor e acidificada. Os valores de corrente foram maiores que os observados na solução de NaCl, isso mostra que a adição do flúor e a acidificação do meio faz com que o processo de corrosão seja acentuado, e o fluxo de corrente seja maior. Os valores de corrente galvânica gerados se mostraram positivos em boa parte do tempo, indicando um processo de dissolução do titânio, gerando uma corrente para a liga CoCrMo. Ambas as ligas estavam no domínio passivo quando imersas, porém, os íons de flúor tende a atacar mais facilmente a superfície do titânio.

Os maiores valores de corrente observados foram para as ligas produzidas por manufatura aditiva, submetidas a tratamentos com ácido. Isso pode estar relacionado à presença de partículas que não foram totalmente removidas pelos tratamentos, ao serem imersas em uma solução contendo íons de flúor, podem ter sido atacadas, resultando em uma maior corrente galvânica. Visto que a corrente foi positiva e o processo de dissolução estava ocorrendo no titânio (56, 89).

A tabela 14 mostra os valores do potencial inicial ( $E_i$ ), potencial final ( $E_f$ ), corrente

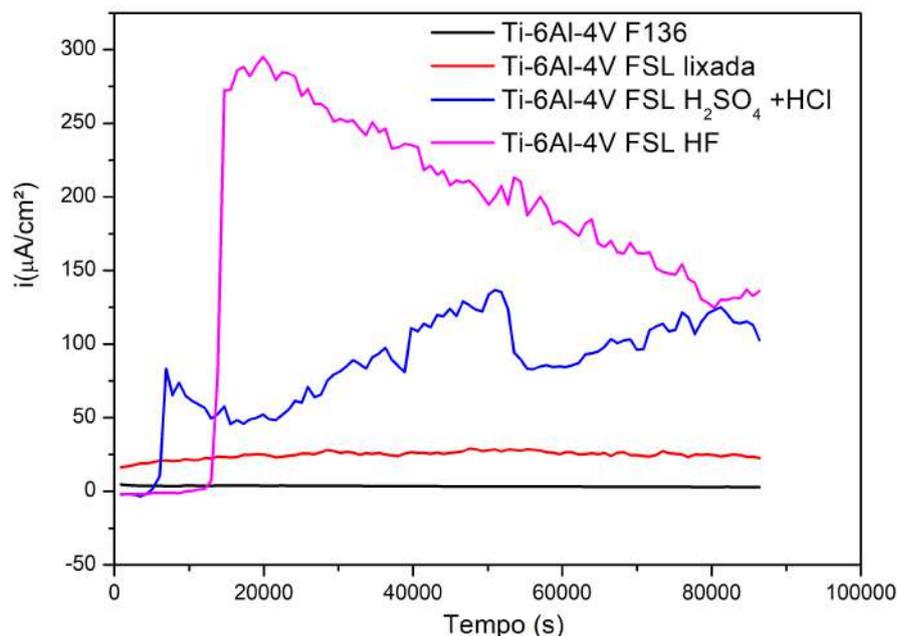


Figura 46 – Corrente Galvânica entre as condições estudadas Ti-6Al-4V F136, Ti-6Al-4V FSL lixada, Ti-6Al-4V FSL  $H_2SO_4 + HCl$  e Ti-6Al-4V FSL HF e a liga CoCrMo em meio de NaCl 0,9% + 200 ppm fluoreto pH3.

inicial ( $I_i$ ), corrente final ( $E_f$ ), maior valor de corrente e menor potencial. As medidas galvânicas apresentaram variação significativa para a solução com adição de fluoreto e acidificada. Os valores de corrente finais para todas as condições foram positivos, indicando que o titânio apresenta um comportamento anódico nesse meio. Os maiores valores de corrente encontrados foram para a solução contendo íons de flúor, sendo um indicativo que nesse meio ocorre processo de corrosão galvânica.

Os íons liberados em processos de corrosão são armazenados na mucosa por meio de mudança de coloração, ou conduzidos até o aparelho digestivo. Alguns íons são liberados, porém uma parte é absorvida pelo organismo e acumulados em órgãos como pulmões, fígados, rins ou cérebro. Geralmente, esses íons podem contribuir para doenças periodontais, diminuição da resistência dos implantes e infecções orais (57, 100). A composição química da liga, porosidade, rugosidade e o polimento afetam a resistência à corrosão, e assim, o comportamento galvânico da liga (53).

No ambiente oral, segundo Zohdi, Emami e Shahverdi(101), correntes acima de 20 mA podem ocasionar dores agudas ao paciente. O maior valor de corrente encontrada neste trabalho foi de 0,295 mA, muito abaixo do valor relatado, indicando que apesar de ser observado um comportamento galvânico entre as condições, este não causaria efeito deletério ao paciente.

Tabela 14 – Parâmetros galvânicos estudados:  $E_i$  (potencial inicial),  $E_f$  (potencial final),  $I_i$  (corrente inicial) e  $I_f$  (potencial final).

	Condições	$E_i$ (V)	$E_f$ (V)	$I_i \mu A/cm^2$	$I_f \mu A/cm^2$	Menor potencial (V)	Maior Corrente $\mu A/cm^2$
NaCl 0,9%	Ti-6Al-4V F136	-0,3762	-0,0312	-0,61	0,036	-0,376	-0,638
	Ti-6Al-4V FSL lixada	-0,3348	0,0097	-0,54	0,002	-0,334	-0,524
	Ti-6Al-4V FSL H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + HCl	-0,0761	-0,1315	-1,94	0,036	-0,132	-1,91
	Ti-6Al-4V FSL HF	-0,1201	-0,0959	-1,79	0,036	-0,120	-1,82
NaCl 0,9% +200 ppm $F^-$	Ti-6Al-4V F136	-1,0095	-0,9802	4,63	2,98	-0,986	27,24
	Ti-6Al-4V FSL lixada	-1,0546	-1,033	16,30	22,68	-1,070	28,94
	Ti-6Al-4V FSL H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + HCl	-0,1005	-0,7757	-1,86	102,84	-0,812	136,73
	Ti-6Al-4V FSL HF	-0,1802	-0,8132	-1,89	136,05	-0,880	295,07

## 6 CONCLUSÃO

Com base nas análises realizadas neste trabalho é possível concluir que:

As análises de DRX e MEV mostraram que a liga Ti-6Al-4V F136 é composta pelas fases  $\alpha$  e a fase  $\beta$ . A liga Ti-6Al-4V é composta por uma fase martensítica  $\alpha'$ .

Os resultados de microdureza Vickers mostraram que a dureza das amostras é alta, especialmente quando se compara com a dureza do Ticp, além disso, não há uma diferença significativa entre elas.

Quanto ao tratamento ácido, o tratamento com ácido fluorídrico foi mais efetivo na remoção das partículas e diminuição da rugosidade, assim como no aumento da resistência à corrosão.

Apesar do tratamento com ácido fluorídrico ser mais eficiente na remoção das partículas, a morfologia da superfície obtida com a mistura do ácido sulfúrico com ácido clorídrico apresentou maiores quantidades de cavidades que podem auxiliar na adesão celular.

Em relação às análises de corrosão, as ligas Ti-6Al-4V F136 e Ti-6Al-4V FSL apresentaram alta resistência à corrosão em ambos os eletrólitos. Não foi observado diferença significativa entre a resistência à corrosão destas ligas.

A adição dos íons de flúor e a diminuição do pH aceleraram o processo de dissolução para todas as condições. À medida que a concentração de íons de flúor aumentou, obteve-se uma menor resistência à corrosão para todas as amostras estudadas.

Em relação à técnica de ZRA, que avaliou a corrente e o potencial galvânico em NaCl 0,9% e NaCl 0,9% com adição de flúor, obteve-se: Para as análises em NaCl 0,9% o potencial dos pares foi muito próximo a zero e os valores de corrente muito baixos. Indicando que ambas as ligas possuem alta resistência à corrosão com a presença de filme passivo. Entretanto, para a solução contendo NaCl 0,9% +200 ppm fluoreto em pH3, foram observados valores de potenciais mais negativos e correntes maiores. Indicando assim, a ocorrência de corrosão galvânica entre as ligas.

A remoção das partículas é essencial para a resistência à corrosão da liga produzida por manufatura aditiva, comprovado via análises de corrosão.

Com isso, o implante fabricado por fusão seletiva a laser se mostrou uma excelente opção e com resultados promissores comparado ao F136 que utiliza um método de fabricação mais complexo. Contudo, é importante salientar que para a utilização do Ti-6Al-4V FSL como biomaterial é necessário uma posterior preparação de superfície para a remoção das partículas não aderidas.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar análise por XPS para identificar as espécies de óxidos formados na superfície das diferentes condições.

Analisar potencial e corrente galvânica dos materiais estudados em comparação com outras ligas utilizadas como biomateriais como NiTi, aço inoxidável, titânio cp dentre outros.

Realizar análise de cultura de células para verificar qual tratamento auxilia de forma mais efetiva no processo de osseointegração.

Realizar análises eletroquímicas em soluções contendo somente íons de flúor.

## REFERÊNCIAS

- 1 KURUVILA, R.; KUMARAN, S. T.; KHAN, M. A.; UTHAYAKUMAR, M. A brief review on the erosion-corrosion behavior of engineering materials. *Corrosion Reviews*, De Gruyter, v. 36, n. 5, p. 435–447, 2018.
- 2 SCHIFF, N.; GROSGOGÉAT, B.; LISSAC, M.; DALARD, F. Influence of fluoride content and ph on the corrosion resistance of titanium and its alloys. *Biomaterials*, Elsevier, v. 23, n. 9, p. 1995–2002, 2002.
- 3 ASTM, F. Standard specification for wrought titanium-6aluminum-4vanadium eli (extra low interstitial) alloy for surgical implant applications (uns r56401). *ASTM F136*, v. 13, 2013.
- 4 ASTM, A. F67–13: Standard specification for unalloyed titanium, for surgical implant applications (uns r50250, uns r50400, uns r50550, uns r50700). *ASTM: West Conshohocken, PA, USA*, 2017.
- 5 CAO, F.; CHANDRAN, K. R. The role of crack origin size and early stage crack growth on high cycle fatigue of powder metallurgy ti-6al-4v alloy. *International Journal of Fatigue*, Elsevier, v. 102, p. 48–58, 2017.
- 6 MURR, L.; QUINONES, S.; GAYTAN, S.; LOPEZ, M.; RODELA, A.; MARTINEZ, E.; HERNANDEZ, D.; MARTINEZ, E.; MEDINA, F.; WICKER, R. Microstructure and mechanical behavior of ti-6al-4v produced by rapid-layer manufacturing, for biomedical applications. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, Elsevier, v. 2, n. 1, p. 20–32, 2009.
- 7 LIU, S.; SHIN, Y. C. Additive manufacturing of ti6al4v alloy: A review. *Materials & Design*, v. 164, p. 107552, 2019. ISSN 0264-1275. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S026412751830916X>>.
- 8 YANG, J.; YU, H.; YIN, J.; GAO, M.; WANG, Z.; ZENG, X. Formation and control of martensite in ti-6al-4v alloy produced by selective laser melting. *Materials & Design*, v. 108, p. 308 – 318, 2016. ISSN 0264-1275. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264127516308796>>.
- 9 DAI, N.; ZHANG, L.-C.; ZHANG, J.; CHEN, Q.; WU, M. Corrosion behavior of selective laser melted ti-6al-4v alloy in nacl solution. *Corrosion Science*, v. 102, p. 484 – 489, 2016. ISSN 0010-938X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X15301402>>.
- 10 HANAWA, T. Titanium–tissue interface reaction and its control with surface treatment. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, v. 7, p. 170, 2019. ISSN 2296-4185. Disponível em: <<https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fbioe.2019.00170>>.
- 11 FOJT, J.; FOUŠOVÁ, M.; JABLONSKÁ, E.; JOSKA, L.; HYBASEK, V.; PRUČOVÁ, E.; VOJTECH, D.; RUML, T. Corrosion behaviour and cell interaction of ti-6al-4v alloy prepared by two techniques of 3d printing. *Materials Science and Engineering: C*, v. 93, p. 911 – 920, 2018. ISSN 0928-4931. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493118300560>>.

- 12 DAI, N.; ZHANG, L.-C.; ZHANG, J.; ZHANG, X.; NI, Q.; CHEN, Y.; WU, M.; YANG, C. Distinction in corrosion resistance of selective laser melted ti-6al-4v alloy on different planes. *Corrosion Science*, v. 111, p. 703 – 710, 2016. ISSN 0010-938X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X16302797>>.
- 13 CHEN, L.; HUANG, J.; LIN, C.; PAN, C.; CHEN, S.; YANG, T.; LIN, D.; LIN, H.; JANG, J. Anisotropic response of ti-6al-4v alloy fabricated by 3d printing selective laser melting. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 682, p. 389–395, 2017.
- 14 FONSECA, K.; PEREIRA, H.; SILVA, S. Avaliação de falhas em implantes metálicos coxo-femoral e joelho retirados de pacientes. *Revista Matéria*, v. 10, n. 3, p. 472–480, 2005.
- 15 AZEVEDO, C. R.; JR, E. H. Análise de falhas de implantes cirúrgicos no brasil: a necessidade de uma regulamentação adequada. *Cadernos de Saúde Pública*, SciELO Public Health, v. 18, p. 1347–1358, 2002.
- 16 SANTANA2020. <<http://www.sorrisosantana.com.br/implante-dentario/>>. Accessed: 10/06/2020.
- 17 ORTHOINFO. *Artroplastia total de quadril (Total Hip Replacement)*. 2015. Nov. de 2015. Disponível em: <<https://orthoinfo.aaos.org/pt/treatment/artroplastia-total-de-quadril-total-hip-replacement>>.
- 18 HU, C.; ASHOK, D.; NISBET, D. R.; GAUTAM, V. Bioinspired surface modification of orthopedic implants for bone tissue engineering. *Biomaterials*, Elsevier, p. 119366, 2019.
- 19 ELIAS, C. N.; FERNANDES, D. J.; SOUZA, F. M. de; MONTEIRO, E. dos S.; BIASI, R. S. de. Mechanical and clinical properties of titanium and titanium-based alloys (ti g2, ti g4 cold worked nanostructured and ti g5) for biomedical applications. *Journal of Materials Research and Technology*, Elsevier, v. 8, n. 1, p. 1060–1069, 2019.
- 20 AVILA, J.; BOSE, S.; BANDYOPADHYAY, A. 3.7 - additive manufacturing of titanium and titanium alloys for biomedical applications. In: FROES, F. H.; QIAN, M. (Ed.). *Titanium in Medical and Dental Applications*. Woodhead Publishing, 2018, (Woodhead Publishing Series in Biomaterials). p. 325 – 343. ISBN 978-0-12-812456-7. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128124567000159>>.
- 21 CORDEIRO, J. M.; BARÃO, V. A. Is there scientific evidence favoring the substitution of commercially pure titanium with titanium alloys for the manufacture of dental implants? *Materials Science and Engineering: C*, Elsevier, v. 71, p. 1201–1215, 2017.
- 22 ETTEFAGH], A. H.; ZENG, C.; GUO, S.; RAUSH, J. Corrosion behavior of additively manufactured ti-6al-4v parts and the effect of post annealing. *Additive Manufacturing*, v. 28, p. 252 – 258, 2019. ISSN 2214-8604. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214860418307796>>.
- 23 MARQUES, S.; SOUZA, A. F. de; SANTOS, E. C. Fusão seletiva a laser para fabricação de peças metálicas com geometrias complexas. *SETIS-III Seminário de Tecnologia Inovação e Sustentabilidade*, 2014.
- 24 JAVAID, M.; HALEEM, A. Additive manufacturing applications in orthopaedics: a review. *Journal of clinical orthopaedics and trauma*, Elsevier, v. 9, n. 3, p. 202–206, 2018.

- 25 ZHAO, X.; LI, S.; ZHANG, M.; LIU, Y.; SERCOMBE, T. B.; WANG, S.; HAO, Y.; YANG, R.; MURR, L. E. Comparison of the microstructures and mechanical properties of ti-6al-4v fabricated by selective laser melting and electron beam melting. *Materials & Design*, Elsevier, v. 95, p. 21–31, 2016.
- 26 SUN, D.; GU, D.; LIN, K.; MA, J.; CHEN, W.; HUANG, J.; SUN, X.; CHU, M. Selective laser melting of titanium parts: Influence of laser process parameters on macro- and microstructures and tensile property. *Powder technology*, Elsevier, v. 342, p. 371–379, 2019.
- 27 FENG, B.; CHEN, J.; QI, S.; HE, L.; ZHAO, J.; ZHANG, X. Characterization of surface oxide films on titanium and bioactivity. *Journal of materials science: Materials in Medicine*, Springer, v. 13, n. 5, p. 457–464, 2002.
- 28 MOTTA, S. H. G.; MATTOS, F. R. d.; ELIAS, C. N. O efeito do tratamento da superfície na molhabilidade do ti cp. *ImplantNews*, p. 132–137, 2013.
- 29 ELIAS, C. N.; LIMA, J. H. C.; FILHO, R. C. S.; MULLER, C. A. Interações de células com diferentes superfícies de implantes dentários. *Rev.bras. odontol*, p. 119–124, 2005.
- 30 FENG, B.; WENG, J.; YANG, B.; QU, S.; ZHANG, X. Characterization of surface oxide films on titanium and adhesion of osteoblast. *Biomaterials*, Elsevier, v. 24, n. 25, p. 4663–4670, 2003.
- 31 TEXTOR, M.; SITTIG, C.; FRAUCHIGER, V.; TOSATTI, S.; BRUNETTE, D. M. Properties and biological significance of natural oxide films on titanium and its alloys. In: *Titanium in medicine*. [S.l.]: Springer, 2001. p. 171–230.
- 32 GITTENS, R. A.; SCHEIDELER, L.; RUPP, F.; HYZY, S. L.; GEIS-GERSTORFER, J.; SCHWARTZ, Z.; BOYAN, B. D. A review on the wettability of dental implant surfaces ii: Biological and clinical aspects. *Acta biomaterialia*, Elsevier, v. 10, n. 7, p. 2907–2918, 2014.
- 33 SOBIESZCZYK, S. Surface modifications of ti and its alloys. *Advances in Materials Science*, Sciendo, v. 10, n. 1, p. 29–42, 2010.
- 34 SYKARAS, N.; IACOPINO, A. M.; MARKER, V. A.; TRIPLETT, R. G.; WOODY, R. D. Implant materials, designs, and surface topographies: their effect on osseointegration. a literature review. *International Journal of Oral & Maxillofacial Implants*, v. 15, n. 5, 2000.
- 35 BUSQUIM, T. d. P.; KURI, S. E.; ELIAS, C. N.; LIMA, J. H. C.; MULLER, C. A. Caracterização dos óxidos de titânio das superfícies de implantes dentários com diferentes tratamentos. *ImplantNews*, p. 207–214, 2012.
- 36 MANIVASAGAM, G.; DHINASEKARAN, D.; RAJAMANICKAM, A. Biomedical implants: corrosion and its prevention-a review. *Recent patents on corrosion science*, 2010.
- 37 ELIAS, C. N.; OSHIDA, Y.; LIMA, J. H. C.; MULLER, C. A. Relationship between surface properties (roughness, wettability and morphology) of titanium and dental implant removal torque. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, Elsevier, v. 1, n. 3, p. 234–242, 2008.

- 38 GENTIL, V. Corrosão, editora Itc. *Rio de Janeiro*, 2011.
- 39 REVIE, R. W. *Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2008.
- 40 WOLYNEC, S. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão Vol. 49*. [S.l.]: Edusp, 2003.
- 41 SOARES, F. M. d. S.; SANTANA, A. I. d. C.; SANTOS, L. B. F. d.; GOMES, P. A. M. C.; MONTEIRO, E. d. S.; COIMBRA, M. E. R.; ELIAS, C. N. Influence of oral ph environment in the corrosion resistance of cr-co-mo alloy used for dentistry prosthetic components. *Materials Research*, SciELO Brasil, v. 22, 2019.
- 42 SHREIR, L. L. *Corrosion: corrosion control*. [S.l.]: Newnes, 2013.
- 43 SHAH, F. A.; TROBOS, M.; THOMSEN, P.; PALMQUIST, A. Commercially pure titanium (cp-ti) versus titanium alloy (ti6al4v) materials as bone anchored implants—is one truly better than the other? *Materials Science and Engineering: C*, Elsevier, v. 62, p. 960–966, 2016.
- 44 TENGVALL, P.; LUNDSTRÖM, I. Physico-chemical considerations of titanium as a biomaterial. *Clinical materials*, Elsevier, v. 9, n. 2, p. 115–134, 1992.
- 45 BHOLA, S. M.; MISHRA, B. Effect of ph on the electrochemical properties of oxides formed over  $\beta$ -ti-15mo and mixed ti-6al-4v alloys. *Int. J. Electrochem. Sci*, v. 8, n. 5, p. 7075–7087, 2013.
- 46 YAZICI, H.; O'NEILL, M. B.; KACAR, T.; WILSON, B. R.; OREN, E. E.; SARIKAYA, M.; TAMERLER, C. Engineered chimeric peptides as antimicrobial surface coating agents toward infection-free implants. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 8, n. 8, p. 5070–5081, 2016.
- 47 WISDOM, C.; VANOOSTEN, S. K.; BOONE, K. W.; KHVOSTENKO, D.; ARNOLD, P. M.; SNEAD, M. L.; TAMERLER, C. Controlling the biomimetic implant interface: modulating antimicrobial activity by spacer design. *Journal of molecular and engineering materials*, World Scientific, v. 4, n. 01, p. 1640005, 2016.
- 48 MORAIS, L. S. d.; GUIMARÃES, G. S.; ELIAS, C. N. Liberação de íons por biomateriais metálicos. *Revista Dental Press de Ortodontia e Ortopedia Facial*, SciELO Brasil, v. 12, n. 6, p. 48–53, 2007.
- 49 COOK, W. G.; OLIVE, R. P. Pourbaix diagrams for chromium, aluminum and titanium extended to high-subcritical and low-supercritical conditions. *Corrosion science*, Elsevier, v. 58, p. 291–298, 2012.
- 50 ASSIS, S. L. d. Investigação da resistência à corrosão da liga ti-13nb-13zr por meio de técnicas eletroquímicas e de análise de superfície. 2014.
- 51 ZHAO, B.; WANG, H.; QIAO, N.; WANG, C.; HU, M. Corrosion resistance characteristics of a ti-6al-4v alloy scaffold that is fabricated by electron beam melting and selective laser melting for implantation in vivo. *Materials Science and Engineering: C*, Elsevier, v. 70, p. 832–841, 2017.

- 52 UNALAN, F.; AYKOR, A.; BILHAN, H. The galvanic interaction between a cochromo alloy, pure titanium and two different dental amalgams with special attention on the area size. *The open Corrosion Journal*, v. 2, n. 1, 2009.
- 53 TAHER, N. M.; JABAB, A. S. A. Galvanic corrosion behavior of implant suprastructure dental alloys. *Dental Materials*, Elsevier, v. 19, n. 1, p. 54–59, 2003.
- 54 HORASAWA, N.; TAKAHASHI, S.; MAREK, M. Galvanic interaction between titanium and gallium alloy or dental amalgam. *Dental materials*, Elsevier, v. 15, n. 5, p. 318–322, 1999.
- 55 LEE, J.-J.; SONG, K.-Y.; AHN, S.-G.; CHOI, J.-Y.; SEO, J.-M.; PARK, J.-M. Evaluation of effect of galvanic corrosion between nickel-chromium metal and titanium on ion release and cell toxicity. *The journal of advanced prosthodontics*, The Korean Academy of Prosthodontics, v. 7, n. 2, p. 172–177, 2015.
- 56 MELLADO-VALERO, A.; MUÑOZ, A. I.; PINA, V. G.; SOLA-RUIZ, M. F. Electrochemical behaviour and galvanic effects of titanium implants coupled to metallic suprastructures in artificial saliva. *Materials*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 11, n. 1, p. 171, 2018.
- 57 QUEZADA-CASTILLO, E.; AGUILAR-CASTRO, W.; QUEZADA-ALVÁN, B. Corrosion of galvanic pairs of dental alloys copper base with silver amalgams in artificial saliva. *Matéria (Rio de Janeiro)*, SciELO Brasil, v. 24, n. 1, 2019.
- 58 BAKHTARI, A.; BRADLEY, T. G.; LOBB, W. K.; BERZINS, D. W. Galvanic corrosion between various combinations of orthodontic brackets and archwires. *American journal of orthodontics and dentofacial orthopedics*, Elsevier, v. 140, n. 1, p. 25–31, 2011.
- 59 EKSTRAND, J.; OLIVEBY, A. Fluoride in the oral environment. *Acta Odontologica Scandinavica*, Taylor & Francis, v. 57, n. 6, p. 330–333, 1999.
- 60 CURY, J.; TENUTA, L. How to maintain a cariostatic fluoride concentration in the oral environment. *Advances in dental research*, SAGE Publications, v. 20, n. 1, p. 13–16, 2008.
- 61 HANAWA, T. Metal ion release from metal implants. *Materials Science and Engineering: C*, Elsevier, v. 24, n. 6-8, p. 745–752, 2004.
- 62 RECLARU, L.; MEYER, J.-M. Effects of fluorides on titanium and other dental alloys in dentistry. *Biomaterials*, Elsevier, v. 19, n. 1-3, p. 85–92, 1998.
- 63 REN, S.; DU, C.; LIU, Z.; LI, X.; XIONG, J.; LI, S. Effect of fluoride ions on corrosion behaviour of commercial pure titanium in artificial seawater environment. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 506, p. 144759, 2020.
- 64 LICAUSI, M.-P.; MUÑOZ, A. I.; BORRÁS, V. A. Influence of the fabrication process and fluoride content on the tribocorrosion behaviour of ti6al4v biomedical alloy in artificial saliva. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, Elsevier, v. 20, p. 137–148, 2013.
- 65 AFZALI, P.; GHOMASHCHI, R.; OSKOUEI, R. H. On the corrosion behaviour of low modulus titanium alloys for medical implant applications: A review. *Metals*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 9, n. 8, p. 878, 2019.

- 66 HAMZA, H. M.; DEEN, K. M.; HAIDER, W. Microstructural examination and corrosion behavior of selective laser melted and conventionally manufactured ti6al4v for dental applications. *Materials Science and Engineering: C*, Elsevier, v. 113, p. 110980, 2020.
- 67 AGUIAR, C. L.; COUTO, A. A.; INICIAÇÃO, P. I. D. B. D.; PROGRAMA, D. B. E. I. C.; INICIAÇÃO, P. I. D. B. D. et al. Caracterização microestrutural e mecânica do titânio comercialmente puro e da liga ti-6al-4v utilizados como biomaterial (implantes). 2011.
- 68 LÜTJERING, G. Influence of processing on microstructure and mechanical properties of ( $\alpha + \beta$ ) titanium alloys. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 243, n. 1-2, p. 32-45, 1998.
- 69 SOARES, M. et al. Influência das tensões residuais no comportamento em fadiga e fratura de ligas metálicas. *IPEN-USP, São Paulo*, 1998.
- 70 SUN, J.; ZHU, X.; QIU, L.; WANG, F.; YANG, Y.; GUO, L. The microstructure transformation of selective laser melted ti-6al-4v alloy. *Materials Today Communications*, Elsevier, v. 19, p. 277-285, 2019.
- 71 YANG, J.; YU, H.; YIN, J.; GAO, M.; WANG, Z.; ZENG, X. Formation and control of martensite in ti-6al-4v alloy produced by selective laser melting. *Materials & Design*, Elsevier, v. 108, p. 308-318, 2016.
- 72 SALLICA-LEVA, E.; JARDINI, A.; FOGAGNOLO, J. Microstructure and mechanical behavior of porous ti-6al-4v parts obtained by selective laser melting. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, Elsevier, v. 26, p. 98-108, 2013.
- 73 NIINOMI, M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 243, n. 1-2, p. 231-236, 1998.
- 74 SONG, B.; DONG, S.; ZHANG, B.; LIAO, H.; CODDET, C. Effects of processing parameters on microstructure and mechanical property of selective laser melted ti6al4v. *Materials & Design*, Elsevier, v. 35, p. 120-125, 2012.
- 75 POONDLA, N.; SRIVATSAN, T. S.; PATNAIK, A.; PETRAROLI, M. A study of the microstructure and hardness of two titanium alloys: Commercially pure and ti-6al-4v. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 486, n. 1-2, p. 162-167, 2009.
- 76 WU, S.; LU, Y.; GAN, Y.; HUANG, T.; ZHAO, C.; LIN, J.; GUO, S.; LIN, J. Microstructural evolution and microhardness of a selective-laser-melted ti-6al-4v alloy after post heat treatments. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 672, p. 643-652, 2016.
- 77 YAN, C.; HAO, L.; HUSSEIN, A.; YOUNG, P. Ti-6al-4v triply periodic minimal surface structures for bone implants fabricated via selective laser melting. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, Elsevier, v. 51, p. 61-73, 2015.
- 78 VAITHILINGAM, J.; PRINA, E.; GOODRIDGE, R. D.; HAGUE, R. J.; EDMONDSON, S.; ROSE, F. R.; CHRISTIE, S. D. Surface chemistry of ti6al4v components fabricated using selective laser melting for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: C*, Elsevier, v. 67, p. 294-303, 2016.

- 79 HOLLANDER, D. A.; WALTER, M. V.; WIRTZ, T.; SELLEI, R.; SCHMIDT-ROHLFING, B.; PAAR, O.; ERLI, H.-J. Structural, mechanical and in vitro characterization of individually structured ti-6al-4v produced by direct laser forming. *Biomaterials*, Elsevier, v. 27, n. 7, p. 955–963, 2006.
- 80 PYKA, G.; BURAKOWSKI, A.; KERCKHOFS, G.; MOESEN, M.; BAEL, S. V.; SCHROOTEN, J.; WEVERS, M. Surface modification of ti6al4v open porous structures produced by additive manufacturing. *Advanced Engineering Materials*, Wiley Online Library, v. 14, n. 6, p. 363–370, 2012.
- 81 ELIAS, C. N.; LIMA, J. H. C.; FIGUEIRA, D. C. Implantes dentários com superfícies anisotrópicas e isotrópicas. *Rev. bras. implantodontia*, p. 9–12, 2005.
- 82 LEITE, G. B.; FONSECA, Y. R.; GOMES, A. V.; ELIAS, C. N. Relação entre os parâmetros de rugosidade 3d e a molhabilidade do titânio com grãos micrométricos e sub-micrométricos. *Matéria (Rio de Janeiro)*, SciELO Brasil, v. 25, 2020.
- 83 SCHNEIDER, G.; PERINPANAYAGAM, H.; CLEGG, M.; ZAHARIAS, R.; SEABOLD, D.; KELLER, J.; STANFORD, C. Implant surface roughness affects osteoblast gene expression. *Journal of dental research*, SAGE Publications, v. 82, n. 5, p. 372–376, 2003.
- 84 ELIAS, C. N.; FERNANDES, D. J.; RESENDE, C. R.; ROESTEL, J. Mechanical properties, surface morphology and stability of a modified commercially pure high strength titanium alloy for dental implants. *Dental Materials*, Elsevier, v. 31, n. 2, p. e1–e13, 2015.
- 85 GADELMAWLA, E.; KOURA, M. M.; MAKSOUD, T. M.; ELEWA, I. M.; SOLIMAN, H. Roughness parameters. *Journal of materials processing Technology*, Elsevier, v. 123, n. 1, p. 133–145, 2002.
- 86 LIANG, J.; LIU, K.; WANG, D.; LI, H.; LI, P.; LI, S.; SU, S.; XU, S.; LUO, Y. Facile fabrication of superhydrophilic/superhydrophobic surface on titanium substrate by single-step anodization and fluorination. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 338, p. 126–136, 2015.
- 87 SOUZA, J.; BARBOSA, S.; ARIZA, E.; CELIS, J.-P.; ROCHA, L. Simultaneous degradation by corrosion and wear of titanium in artificial saliva containing fluorides. *Wear*, Elsevier, v. 292, p. 82–88, 2012.
- 88 LI, J.; LIN, X.; GUO, P.; SONG, M.; HUANG, W. Electrochemical behaviour of laser solid formed ti-6al-4v alloy in a highly concentrated nacl solution. *Corrosion Science*, Elsevier, v. 142, p. 161–174, 2018.
- 89 BARROS, C. D. dos R.; ROCHA, J. C.; BRAZ, B. F.; SANTELLI, R. E.; GOMES, J. A. d. C. P. Galvanic corrosion of ti6al4v coupled with nicr as a dental implant alloy in fluoride solutions. *Int. J. Electrochem. Sci*, v. 15, p. 394–411, 2020.
- 90 SCHMIDT, A. M.; AZAMBUJA, D. S. Corrosion behavior of ti and ti6al4v in citrate buffers containing fluoride ions. *Materials Research*, SciELO Brasil, v. 13, p. 45–50, 2010.
- 91 ZHANG, H.; MAN, C.; WANG, L.; DONG, C.; WANG, L.; KONG, D.; WANG, X. Different corrosion behaviors between  $\alpha$  and  $\beta$  phases of ti6al4v in fluoride-containing solutions: Influence of alloying element al. *Corrosion Science*, Elsevier, v. 169, p. 108605, 2020.

- 92 TOPTAN, F.; ALVES, A. C.; CARVALHO, Ó.; BARTOLOMEU, F.; PINTO, A. M.; SILVA, F.; MIRANDA, G. Corrosion and tribocorrosion behaviour of ti6al4v produced by selective laser melting and hot pressing in comparison with the commercial alloy. *Journal of Materials Processing Technology*, Elsevier, v. 266, p. 239–245, 2019.
- 93 NAKAGAWA, M.; MATSUYA, S.; SHIRAISHI, T.; OHTA, M. Effect of fluoride concentration and ph on corrosion behavior of titanium for dental use. *Journal of dental research*, SAGE Publications Sage CA: Los Angeles, CA, v. 78, n. 9, p. 1568–1572, 1999.
- 94 NAKAGAWA, M.; MATSUYA, S.; UDOH, K. Corrosion behavior of pure titanium and titanium alloys in fluoride-containing solutions. *Dental materials journal*, The Japanese Society for Dental Materials and Devices, v. 20, n. 4, p. 305–314, 2001.
- 95 KONG, D.-S.; FENG, Y.-Y. Electrochemical anodic dissolution kinetics of titanium in fluoride-containing perchloric acid solutions at open-circuit potentials. *Journal of the electrochemical society*, IOP Publishing, v. 156, n. 9, p. C283, 2009.
- 96 PAN, J.; THIERRY, D.; LEYGRAF, C. Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application. *Electrochimica Acta*, Elsevier, v. 41, n. 7-8, p. 1143–1153, 1996.
- 97 MONTEIRO, E. Influência do tratamento térmico na dureza e na resistência à corrosão das ligas ti-47nb e ti-30nb-7zr para aplicações biomédicas. *IME, Rio de Janeiro*, 2020.
- 98 TAMILSELVI, S.; MURUGARAJ, R.; RAJENDRAN, N. Electrochemical impedance spectroscopic studies of titanium and its alloys in saline medium. *Materials and Corrosion*, Wiley Online Library, v. 58, n. 2, p. 113–120, 2007.
- 99 CORTADA, M.; GINER, L.; COSTA, S.; GIL, F.; RODRI, D.; PLANELL, J. et al. Galvanic corrosion behavior of titanium implants coupled to dental alloys. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Springer, v. 11, n. 5, p. 287–293, 2000.
- 100 WANG, C. L.; LI, Q. F.; WU, J. H. Galvanic corrosion of titanium/cu-ni alloy/high strength steel multiphase material system in seawater. In: TRANS TECH PUBL. *Key Engineering Materials*. [S.l.], 2013. v. 525, p. 325–328.
- 101 ZOHDI, H.; EMAMI, M.; SHAHVERDI, H. R. Galvanic corrosion behavior of dental alloys. *Environmental and industrial corrosion-practical and theoretical aspects*, IntechOpen, p. 157–168, 2012.