



Isabel Amorim Sendão Estudo do comportamento à corrosão de
espumas de titânio para aplicações biomédicas

UMinho | 2014



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Isabel Amorim Sendão

Estudo do comportamento à
corrosão de espumas de titânio
para aplicações biomédicas

Outubro de 2014



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Isabel Amorim Sendão

Estudo do comportamento à
corrosão de espumas de titânio
para aplicações biomédicas

Dissertação de Mestrado
Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao
Grau de Mestre em Engenharia de Materiais

Trabalho efetuado sob a orientação da
Professora Doutora Edith Ariza

Esta tese é dedicada aos meus pais e ao meu Avô José Sendão...

Agradecimentos

Durante toda a realização desta Dissertação de Mestrado foi indispensável o auxílio de várias pessoas a quem deixo o meu agradecimento:

À Doutora Edith Ariza, minha orientadora, por toda a disponibilidade, auxílio e dedicação demonstrada para a realização da minha Dissertação de Mestrado.

À Engenheira Alexandra Alves por estar sempre presente, ao longo de todo o desenvolvimento da minha Dissertação, ajudando-me em todas as minhas dúvidas, na utilização de equipamentos e discussão de resultados.

Ao Professor Fatih Toptan por toda a ajuda prestada e conselhos para o desenvolver da minha Dissertação.

À Professora Ana Pinto por todos os conselhos dados durante a realização desta Dissertação de Mestrado.

Ao Professor Pierre Ponthiaux por todos os conselhos e comentários dados nos resultados desta Dissertação de Mestrado.

Ao Engenheiro Paulo Pinto e ao Engenheiro Óscar Carvalho por toda a ajuda prestada nos fornos de sinterização.

Ao Professor Carlos Teixeira pelo uso do equipamento de difração a laser.

À professora Ana Senos do Departamento de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro pelo uso do equipamento de Dilatometria.

Ao projeto FCT EXCL/EMS-TEC/0460/2012, “Sinterização a laser multi-material para produção de estruturas com gradiente de propriedades”.

Um agradecimento muito especial aos meus pais por todo o apoio, carinho e dedicação demonstrada ao longo de toda a minha vida académica. Sem eles tudo isto não seria possível.

Por fim, a todos os meus amigos, àqueles que estiveram comigo desde sempre e àqueles que tive a felicidade de encontrar no decorrer da minha vida académica que foram e são bastante importantes na minha vida. Sem esquecer, um agradecimento especial àqueles que tive a feliz oportunidade de me cruzar, apenas no ano da realização da minha dissertação, a que posso chamar de amigos, que foram sem dúvida um grande apoio.

Título

Estudo do comportamento à corrosão de espumas de titânio para aplicações biomédicas

Resumo

As espumas de titânio são consideradas um biomaterial promissor para várias aplicações ortopédicas, uma vez que, possuem a capacidade de reduzir a incompatibilidade biomecânica, permitem o intercrescimento do novo tecido ósseo e o transporte dos fluidos corporais. No entanto, devido à sua estrutura porosa, as espumas de titânio são suscetíveis para a corrosão, devido à presença dos poros, comparativamente com o titânio denso. Contudo, na literatura, o estudo do comportamento à corrosão das espumas de titânio é ainda escasso.

Esta dissertação tem como objetivo processar espumas de titânio com diferentes níveis de porosidade e estudar o seu comportamento à corrosão numa solução fisiológica.

O processamento das espumas com 30 e 50% de porosidade nominal foi efetuado por metalurgia dos pós, através da técnica de *space holder*.

As espumas de titânio foram caracterizadas electroquimicamente, através das técnicas de potencial em circuito aberto, polarização potenciodinâmica, polarização cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Foi efetuada uma caracterização microestrutural e morfológica pelas técnicas de MEV/EDX e MO.

Os resultados mostraram que, embora as espumas de titânio possuam uma menor tendência para a corrosão, quando comparadas com o titânio denso, apresentam sempre uma taxa de corrosão superior. Através de polarização cíclica concluiu-se que as espumas não apresentaram tendência para corrosão localizada e pela técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica mostrou que na superfície das espumas, o filme formado apresentou propriedades protetoras inferiores às do Ti denso.

Como conclusão final, todos os testes eletroquímicos revelaram um melhor comportamento à corrosão do Ti denso, em relação às espumas, devido, provavelmente, à diferença entre a área geométrica e a área real de contacto com o eletrólito.

Title

Study of corrosion behaviour of titanium foams for biomedical applications

Abstract

Titanium foams are considered as a promising biomaterial for various orthopaedic applications owing to their ability on reducing the biomechanical mismatch, allowing the new bone tissue ingrowth and the transportation of the body fluids. However, due to the porous structure, titanium foams are susceptible to corrosion due to the presence of porous comparing to dense titanium. Corrosion behaviour of titanium foams is still limited on the literature.

The main objective of this thesis was to produce titanium foams with different levels of porosity and to study their corrosion behaviour in a physiological solution.

Titanium foams with 30 and 50% of nominal porosity were processed by powder metallurgy using space holder technique.

Titanium foams were characterized by electrochemical techniques as open circuit potential, potentiodynamic polarization, cyclic polarization and electrochemical impedance spectroscopy. A microstructural and morphological characterization by SEM/EDS and OM techniques was performed.

The results showed, although the titanium foams have a lower tendency to corrosion when compared with the dense titanium, always have a higher corrosion rate. By cyclic polarization tests it was concluded that the foams showed no tendency to localized corrosion and electrochemical impedance spectroscopy results showed that in the of Ti foams , the oxide film formed presented lower protective properties than dense Ti.

As final conclusion, all the electrochemical tests showed a better corrosion behaviour of dense Ti relatively to foams, probably, due to the difference between the geometric and real contact area with electrolyte.

Índice

Agradecimentos.....	i
Resumo.....	iii
Abstract.....	v
Índice de figuras.....	xi
Índice de tabelas.....	xiii
Abreviaturas.....	xv
Motivação.....	1
Objetivos.....	1
Introdução Geral.....	3
Capítulo 1- Implantes ortopédicos.....	5
1.1. Biomateriais.....	5
1.2. Osso humano.....	7
1.3. Materiais usados nos implantes ortopédicos.....	9
1.3.1. Aço inoxidável AISI 316L.....	9
1.3.2. Ligas de CoCr.....	10
1.3.3. Titânio comercialmente puro (Ti c.p.) e suas ligas.....	11
1.4. Estrutura/Design dos implantes.....	12
Capítulo 2- Espumas metálicas.....	17
2.1. Técnicas para Processamento de Espumas metálicas.....	17
2.1.1. Metalurgia dos Pós com a técnica de <i>Space Holder</i>	18
2.2. Caraterização das espumas metálicas.....	20
2.2.1. Caraterização microestrutural das espumas metálicas.....	20
2.2.2. Caraterização mecânica das espumas metálicas.....	22
2.2.3. Corrosão em espumas metálicas.....	25
Capítulo 3- Degradação dos Implantes.....	27
3.1. Corrosão.....	27
3.2. Técnicas eletroquímicas.....	29
3.2.1. Potencial em Circuito aberto.....	29

3.2.2.	Polarização potenciodinâmica	30
3.2.3.	Polarização cíclica	31
3.2.4.	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	32
3.3.	Tipos de corrosão em biomateriais	34
3.4.	Comportamento à corrosão do titânio	37
Capítulo 4- Materiais e Métodos		39
4.1.	Materiais	39
4.2.	Caraterização dos pós	39
4.2.1.	Difração a laser	39
4.2.2.	Calorimetria diferencial de varrimento e análise termogravimétrica (CDV/ATG) .	39
4.2.3.	Dilatometria.....	39
4.3.	Caraterização microestrutural	40
4.3.1.	Microscopia eletrónica de varrimento (MEV) e microanálise por raios-X (EDX) . .	40
4.3.2.	Difração de Raios- X (DRX)	40
4.3.3.	Microscopia ótica.....	40
4.4.	Processamento das amostras.....	41
4.5.	Porosidade.....	43
4.6.	Microdureza	43
4.7.	Caraterização eletroquímica	43
4.7.1.	Potencial em Circuito aberto	44
4.7.2.	Polarização Potenciodinâmica	44
4.7.3.	Polarização cíclica	45
4.7.4.	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	45
4.8.	Análise Estatística	45
Capítulo 5- Resultados e discussão		47
5.1.	Caraterização dos pós	47
5.2.	Caraterização das misturas	49
5.3.	Caraterização microestrutural	52
5.3.1.	Microscopia ótica.....	53
5.3.2.	Porosidade	54
5.3.3.	Microdureza	56
5.3.4.	MEV/EDX	56

5.3.5.	DRX.....	57
5.4.	Caraterização eletroquímica	58
5.4.1.	Potencial em Circuito aberto	58
5.4.2.	Polarização Potenciodinâmica	60
5.4.3.	Polarização cíclica	64
5.4.4.	Espetroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)	65
5.5.	Caraterização microestrutural das superfícies corroídas	72
6.	Conclusões	75
	Trabalhos Futuros.....	77
	Referências	79

Índice de figuras

Figura 1. Exemplo de uma anca saudável e uma danificada, adaptado de [14].	5
Figura 2. Estrutura do osso femoral, adaptado de [18].	8
Figura 3. Componentes de um impante de anca, adaptado de [15,37].	13
Figura 4. Esquema de uma haste de um implante de anca com diferente estrutura e funcionalidade, adaptado de [39].	15
Figura 5. Ciclos térmicos utilizados na obtenção de espumas metálicas, em diferentes atmosferas: a) árgon e vácuo, b) vácuo, c) árgon.	20
Figura 6. a) Estrutura porosa com porosidade fechada- espuma de alumínio; b) estrutura porosa com porosidade aberta- espuma de Ti-16Sn-4Nb [49].	21
Figura 7. Intercrescimento do tecido ósseo através dos poros, adaptado de [49].	22
Figura 8. Curva de tensão-deformação, adaptado de [49].	23
Figura 9. Diferentes curvas de OCP [25].	29
Figura 10. Curva de polarização de um metal com comportamento passivo [62].	31
Figura 11. Ciclo térmico utilizado na sinterização.	42
Figura 12. <i>Set-up</i> utilizado para a realização dos testes eletroquímicos.	44
Figura 13. a) Micrografia, obtida por MEV (SE) dos pós de titânio; b) Composição química dos pós de titânio, por EDX.	47
Figura 14. Espectro de DRX dos pós de titânio.	48
Figura 15. Imagem MO dos pós de ureia.	49
Figura 16. Gráfico do ATD/TG obtido para uma mistura de 50% em volume de ureia.	49
Figura 17. Taxa de contração <i>versus</i> temperatura dos pós de titânio, obtida por testes de dilatométrica.	51
Figura 18. Imagens MO das superfícies de a)Ti denso, b) Ti30 e c)Ti50.	53
Figura 19. a) Micrografia, obtida por MEV (BSED) de uma amostra de Ti denso; b) Composição química da amostra de Ti denso por EDX.	57
Figura 20. Espectro de DRX de uma amostra de Ti denso.	58
Figura 21. Evolução do OCP com o tempo de imersão.	59
Figura 22. Curvas de polarização potenciodinâmica do Ti denso e respetivas espumas.	61
Figura 23. Polarização potenciodinâmica cíclica das espumas.	64
Figura 24. Espectros de EIS: a) Diagrama de <i>Nyquist</i> , b) Diagrama de <i>Bode</i> .	65
Figura 25. Circuitos equivalentes utilizados para ajustar os resultados EIS: a) Ti denso; b) Ti30; c)Ti50.	67
Figura 26. Micrografias das superfícies, após ensaios de corrosão, obtidas por MEV (SE): a e b) Ti denso; c e d) Ti30; e e f) Ti50.	72

Índice de tabelas

Tabela 1. Propriedades dos metais mais usados em implantes [5,24–26].....	9
Tabela 2. Composição do aço 316L para implantes (ASTM 2000).	10
Tabela 3. Composição química das ligas de Co [32].	11
Tabela 4. Composição química do Ti cp (ASTM 2000) [28].	12
Tabela 5. Biomateriais e respetivas aplicações em implantes totais [32,38].	14
Tabela 6. Processos físicos e elementos de circuito [60].	33
Tabela 7. Formas de corrosão nos implantes [12].	36
Tabela 8. Quantidades de titânio e ureia a utilizar, para cada amostra, consoante a porosidade nominal pretendida.	42
Tabela 9. Nomenclatura dos diferentes grupos de amostras.	52
Tabela 10. Valores da porosidade obtidos pelos dois métodos.	54
Tabela 11. Valores da dureza Vickers das amostras.	56
Tabela 12. Parâmetros de corrosão obtidos pelo método de extrapolação das curvas de Tafel. 61	
Tabela 13. Parâmetros obtidos pelo ajuste dos resultados de EIS aos circuitos equivalentes.	69

Abreviaturas

AC	Corrente alternada
AISI 316L	Aço inoxidável do tipo 316L de baixo carbono
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATG	Análise térmica diferencial
CAD	Computer-aided design
CDV	Calorimetria diferencial de varrimento
CoCr	Liga de cobalto-crómio
CoCrMo	Liga de cobalto-crómio-molibdénio
CoCrWNi	Liga de cobalto-crómio-tunsténio-níquel
CoNiCrMo	Liga de cobalto-níquel-crómio-molibdnénio
Cr2O3	Óxido de crómio (III)
DC	Corrente contínua
DRX	Difração de raios X
E_{corr}	Potencial de corrosão
EDX	Microanálise por raios-X
EIS	<i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i>
HV	Dureza de Vickers
i_{corr}	Densidade de corrente de corrosão
i_{pass}	Densidade de corrente de passivação
MEV	Microscopia Eletrónica de Varrimento
MO	Microscopia Ótica
Pa	Pascal
PC	<i>Cyclic polarization</i>
OCP	<i>Open Circuit Potential</i>
PD	<i>Potentiodynamic polarization</i>
PEG	Polietileno de glicol
PMMA	Polimetacrilato de metilo
PVA	Álcool Polivinílico
Ti6Al7Nb	Liga de titânio-alumínio-nióbio
Ti6Al4V	Liga de titânio-alumínio-vnádio
TiNb3Zr	Liga de titânio-nióbio-zircónia
Ti c.p.	Titânio comercialmente puro

Motivação

O titânio e as suas ligas são materiais bastante utilizados em aplicações biomédicas, tanto em implantes ortopédicos como em implantes dentários, devido às suas excelentes propriedades mecânicas, boa biocompatibilidade e boa resistência à corrosão [1].

No entanto, a diferença entre o módulo de *Young* do titânio comparativamente com o módulo de *Young* do osso natural é elevada, sendo este um dos problemas que necessita de ser resolvido. Esta diferença, entre os módulos de *Young*, leva a que se gere o efeito de *stress shielding*, podendo levar à falha do implante [1,2].

Com o aparecimento das espumas metálicas foi possível diminuir esta diferença entre os módulos de *Young*, uma vez que, com a introdução de poros nos materiais densos torna-se possível a diminuição do módulo de *Young* de modo a obter-se um *módulo de Young* próximo ao do osso natural. Além disso, com os materiais porosos é possível promover o intercrescimento do novo tecido ósseo e o transporte dos fluidos corporais, tornando assim benéfica a ligação entre o osso e o implante, podendo levar ao aumento do tempo de vida do mesmo [3].

As espumas de titânio apresentam um comportamento à corrosão diferente dos materiais densos. A presença dos poros pode criar locais preferenciais e suscetíveis para a ocorrência de corrosão localizada [2,4] .

Dado que o corpo humano é o local de implantação destes materiais e, como se trata de um meio bastante corrosivo, torna-se pertinente e interessante o estudo do comportamento à corrosão destas espumas em soluções que simulam o ambiente corporal, recorrendo a técnicas eletroquímicas.

Objetivos

O principal objetivo desta dissertação é estudar e comparar o comportamento à corrosão de titânio denso e de espumas de titânio, com diferentes níveis de porosidade processadas por metalurgia dos pós.

Introdução Geral

Com o aumento da população mundial existe um crescimento paralelo do número de colocações de implantes. Assim, torna-se pertinente desenvolver novos dispositivos e tecnologias com a finalidade de entender e caracterizar o comportamento das superfícies metálicas dos implantes biomédicos em ambientes fisiológicos [5].

O titânio e as suas ligas, devido às propriedades que possuem, como a excelente biocompatibilidade, excelentes propriedades mecânicas, baixa densidade e boa resistência à corrosão devido à formação de uma camada passiva, TiO_2 , têm sido muito usados em aplicações biomédicas [6,7].

Apesar dos tradicionais implantes de titânio denso continuarem a exibir sucesso clínico, ainda permanecem problemas associados à sua utilização como a elevada rigidez do titânio relativamente ao osso circundante. O facto de o titânio possuir uma rigidez dez vezes superior ao osso provoca o aparecimento de tensões entre o implante e o osso circundante [8]. A diferença dos módulos de *Young* entre o osso e o biomaterial é uma das razões para que ocorra a falha do implante [9].

Através da produção de espumas metálicas, a resistência mecânica e o módulo de *Young* podem ser ajustados pelo ajuste da porosidade para que se possa obter uma resistência mecânica e um módulo de *Young* próximos do osso natural [1].

As espumas de titânio, para além da vantagem de reduzirem o módulo de *Young*, permitem também o intercrescimento do novo tecido ósseo e o transporte dos fluidos corporais. Sabe-se que poros com um tamanho entre 300 a 400 μ m ou entre 200 a 500 μ m são considerados ideais [10]. Apresentam excelentes propriedades mecânicas e biológicas, tornando-se num potencial material promissor, em aplicações biomédicas, em termos de estrutura e funcionalidade [6].

Existem vários métodos de processamento de espumas de titânio, entre os quais, a metalurgia dos pós, através da técnica de *space holder*, sendo possível ajustar a porosidade, forma e distribuição de tamanho dos poros [3].

Devido à aplicação destes materiais biomédicos ser num ambiente bastante corrosivo (corpo humano) torna-se pertinente estudar o seu comportamento à corrosão, pois quando um metal é incorporado no corpo humano está exposto aos fluidos corporais que são constituídos por espécies corrosivas (por exemplo cloretos). Num processo de corrosão há a libertação de iões metálicos para o corpo humano que podem levar a que ocorram reacções adversas biológicas e a falha do implante [5,11].

Capítulo 1- Implantes ortopédicos

1.1. Biomateriais

Cerca de 90% da população acima dos 40 anos sofre de doenças degenerativas de origem óssea, como osteoporose e artrites. Artrite é uma das doenças que aparece devido à idade. Contudo, a população mais jovem também é afetada, prejudicando a própria vida, causando dores insuportáveis e perda da mobilidade. A causa do aparecimento desta doença ainda é desconhecida, apesar do grande avanço da ciência. Tanto os desportistas como as pessoas com uma vida dinâmica são quem mais necessitam dos implantes devido à fratura e deformações excessivas a que estão sujeitos [12,13].

Na figura 1 está representado um exemplo de uma anca saudável e uma danificada.



Figura 1. Exemplo de uma anca saudável e uma danificada, adaptado de [14].

A anca consiste num *cup* simples que está rodeada pela cartilagem, músculos e ligamentos, sendo o suporte maior e mais pesado do corpo humano. O osso e a cartilagem facilitam o andar e ausência de dor. O movimento da anca torna-se mais fácil quando todas as suas partes, ou seja, a cartilagem, os músculos e os tendões se encontram saudáveis [14].

Uma anca danificada resulta quando pelo menos uma das suas partes se danifica ou então quando o seu movimento se torna rígido. Com o passar do tempo, a cartilagem começa a fraturar ou a desgastar e como consequência, os ossos que fazem parte da articulação começam a bater/roçar um no outro. Devido ao facto de a cartilagem não possuir habilidade de se reparar ou substituir como os outros tecidos do corpo humano, a cartilagem destrói-se ou danifica-se [14].

Osteoartrites, artrite inflamatória e artrite traumática são as causas resultantes de uma anca doente.

Os biomateriais são uma classe de materiais bastante utilizados devido à sua vasta aplicação em implantes, tanto dentários como ortopédicos, permitindo longevidade e qualidade de vida humana. Estes materiais podem ser naturais ou artificiais e tem como função substituir estruturas danificadas no corpo humano, de modo a restaurar a forma e função, anteriormente, conferida pelo osso humano. [13].

Cerca de 200000 cirurgias de substituição de articulações de anca danificadas por implantes são feitas nos Estados Unidos da América e 800000 são realizadas no Reino Unido, hoje em dia. Estima-se que estes valores aumentem 170% em 2030. Apesar do grande avanço nas últimas décadas na cirurgia ortopédica, o sucesso dos implantes ainda não é total, sendo por isso, necessário continuar a desenvolver estes dispositivos. O tempo de vida médio de um implante é limitado, cerca de 15 anos. Cerca de 30% da população que usam implantes ortopédicos são indivíduos com idade inferior a 60 anos. Sendo o tempo de vida útil de um implante de 15 anos, estes pacientes irão necessitar de pelo menos uma cirurgia de revisão [15]. Os requisitos dos diferentes materiais são diferentes, uma vez que, dependem do local onde irão ser colocados e das funções que irão desempenhar [16].

São vários os materiais usados na fabricação de implantes: metais e ligas metálicas, polímeros, cerâmicos e compósitos.

Os biomateriais tendem a falhar após longos tempos de uso devido a: corrosão/desgaste, encapsulamento fibroso, inflamação, baixa resistência à fadiga e à fratura e à diferença dos módulos de *Young* entre o osso e o implante. Através da corrosão/desgaste geram-se detritos que vão para a corrente sanguínea ou então acumulam-se no tecido humano, danificando as células e provocando inflamações, toxicidade e hipertensividade. O encapsulamento fibroso resulta na não ligação com o tecido circundante e a baixa resistência à fadiga e fratura do implante devem-se a falhas mecânicas [13].

A escolha de um biomaterial é feita recorrendo a vários aspetos, tais como: biocompatibilidade, propriedades mecânicas, resistência à corrosão e desgaste e osseointegração.

Um material biocompatível não deve ser tóxico e não deve causar qualquer tipo de reações alérgicas e inflamações com o corpo humano, sendo que os dois fatores principais que influenciam a biocompatibilidade do material são a resposta do corpo humano devido ao

material, podendo ser um material biotolerante ou bioativo e a degradação do material no ambiente corporal [13].

As propriedades mecânicas mais importantes são a dureza, resistência à tensão, módulo de *Young*. A resistência à fadiga está relacionada com a resposta do material quando sujeito a tensões cíclicas repetidas que determinam o sucesso do implante. O osso humano e o material implantado devem ter um módulo de *Young* semelhante e uma elevada resistência, pois um módulo de *Young* diferente entre o osso e o material resulta no efeito de *stress shielding*, podendo levar à falha do implante [13,17].

A resistência à corrosão e ao desgaste devem ser elevadas, uma vez que, a baixa resistência à corrosão e ao desgaste provocam a libertação de iões metálicos que podem causar alergias e reações tóxicas. Além disso, a baixa resistência ao desgaste leva à falha do implante e os resíduos de desgaste podem causar reações no tecido ósseo. Assim, uma elevada resistência à corrosão e ao desgaste promovem a longevidade do material implantado no corpo humano [13].

Por fim, a osseointegração está relacionada com a capacidade da superfície do implante se integrar com o tecido ósseo. Os materiais com uma superfície apropriada são essenciais para que o implante se integre com o osso circundante [13].

1.2. Osso humano

Na figura 2 está apresentado um esquema com a estrutura do osso femoral. O osso trata-se de um material natural compósito que possui uma estrutura organizada que vai desde a micro à macroescala [18]. É composto por colagénio e por um osso mineral. O colagénio consiste numa tripla hélice de cadeias de proteínas com elevada resistência à tensão e flexão, promovendo a estrutura do osso. As cadeias helicoidais apresentam um comprimento da ordem dos 10 nm e estão orientadas nas fibras de colagénio que apresentam um comprimento na ordem dos 500 nm. Relativamente ao osso mineral, trata-se de um cerâmico de fosfato de cálcio cristalino responsável por fornecer a rigidez e a elevada resistência à compressão do osso [19,20].

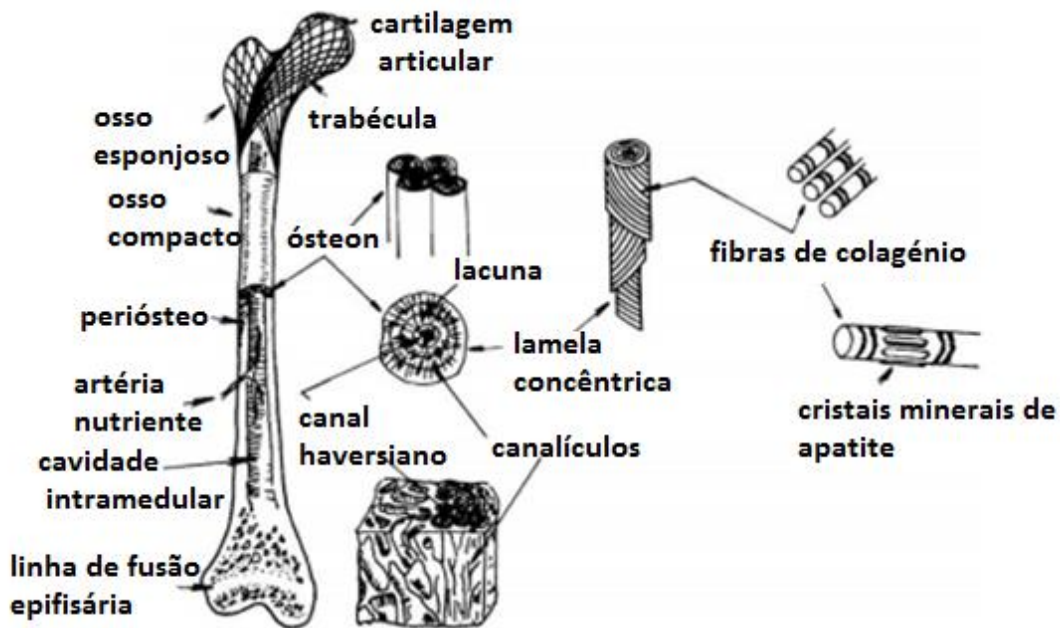


Figura 2. Estrutura do osso femoral, adaptado de [18].

Existem dois tipos importantes de ossos: o compacto e o esponjoso. O osso compacto consiste numa estrutura densa e com elevada resistência mecânica. O osso esponjoso é caracterizado por ser uma estrutura porosa, com nível de porosidade de 50 a 90% [20,21].

O osso compacto consiste em osteons na forma compacta ou sistemas Harversianos. O osteon é a unidade metabólica básica do osso que consiste num canal centrado que se encontra envolvido por lamelas concêntricas da matriz. As células ósseas encontram-se nas lacunas entre os anéis da matriz. O sistema Harversiano possui uma estrutura compacta de modo a formar uma massa sólida. Paralelamente ao maior eixo do osso, os canais osteónicos possuem vasos sanguíneos interligados, através de canais de perfuração, com vasos sobre a superfície do osso [19]. Apesar de se tratar de um osso denso, apresenta uma porosidade de 3 a 12% devido aos espaços vazios promovidos pelos canais Harversianos [21].

O osso esponjoso é caracterizado por ser mais leve e apresentar uma menor densidade comparativamente ao osso compacto, consistindo em placas trabéculas e barras de osso adjacentes às cavidades, pequenas e irregulares, onde está localizada a medula óssea vermelha. Os canalículos estão em contacto com as cavidades adjacentes com o intuito de receber o sangue fornecido. As trabéculas estão de forma organizada para fornecer a máxima resistência aos aparelhos que são usados para suportar a construção, apesar de terem uma aparência aleatória [19].

1.3. Materiais usados nos implantes ortopédicos

Os biomateriais metálicos são os materiais mais utilizados em implantes ortopédicos, de joelhos e anca, implantes dentários, parafusos, e dispositivos de fixação intramedular [22]. Os mais importantes são o aço inoxidável 316L, ligas de CoCr, titânio e ligas de titânio. Com estes materiais é possível obter a resistência e a dureza necessária para suportar as cargas a que o corpo está sujeito, apresentando uma resistência à tensão e fadiga superior relativamente aos materiais poliméricos e cerâmicos. No entanto, os materiais metálicos libertam iões metálicos, que podem levar a que se deem várias reações adversas no corpo humano [23].

Na tabela 1 estão apresentadas algumas propriedades dos metais usados em implantes ortopédicos, cuja variação de valores depende da composição do material e das condições de teste [5,24–26].

Tabela 1. Propriedades dos metais mais usados em implantes [5,24–26].

Propriedade	Aço inoxidável 316L	Ligas CoCr	Ti c.p.	Osso humano cortical
Densidade	7,6 - 7,9	8,3 - 9,2	4,5	1,8 - 2,1
Tensão de rutura (MPa)	650 - 840	300 - 1500	280 - 785	3 - 6
Módulo de Young (GPa)	190 - 211	200 - 300	105-110	3 - 30

1.3.1. Aço inoxidável AISI 316L

O aço inoxidável AISI 316L é bastante usado em implantes ortopédicos e dentários, placas cranianas, placas de fraturas ortopédicas, entre outras aplicações. Foi utilizado pela primeira vez, em ortopedia, em 1926. É o mais usado de entre os aços inoxidáveis e o recomendado pela ASTM em aplicações médicas [5,27].

Apresenta excelentes propriedades mecânicas, biocompatibilidade e boa resistência à corrosão, apesar da sua suscetibilidade à corrosão por picada. Têm sido aplicadas técnicas para a modificação da sua superfície de modo a melhorar a resistência à corrosão. Possui um módulo de *Young* de 210 GPa [12].

A composição adequada do aço inoxidável 316L para implantes está apresentada na tabela 2 [28]. O baixo teor em carbono, inferior a 0,03% (em peso), tem como finalidade diminuir a possibilidade de ocorrência de corrosão *in vivo* e a letra “ L” está relacionada com o baixo teor em carbono, promovendo elevada resistência à corrosão *in vivo* [27]. O elemento molibdénio

melhora a resistência à corrosão por picada em soluções salinas. A presença de crómio promove a formação de um aço resistente à corrosão devido à formação de uma camada de óxido, Cr_2O_3 , bastante aderente à superfície, apesar de ser um elemento bastante reativo [29]. No entanto, se a percentagem de carbono for superior a 0,03% promove um aumento de formação de carbonetos como Cr_{23}C_6 que tendem a precipitar nas fronteiras de grão. Este efeito negativo leva à diminuição da formação da camada protetora Cr_2O_3 .

A corrosão dos implantes de aço inoxidável leva à libertação de iões metálicos, Fe, Ni e Cr, que podem levar à falha da prótese [30].

Tabela 2. Composição do aço 316L para implantes (ASTM 2000).

Elementos	Composição (% peso)
C	0,030
Mn	2,00
P	0,025
S	0,010
Si	0,75
Cr	17,00-19,00
Ni	13,00-15,00
Mo	2,25-3,00
N	0,10
Cu	0,50
Fe	Restante

1.3.2. Ligas de CoCr

As ligas de CoCr são bastante usadas em implantes ortopédicos devido à sua biocompatibilidade, excelentes propriedades mecânicas e elevada resistência à corrosão [31]. A presença de Cr promove resistência à corrosão e a adição de outros elementos de liga como ferro, molibdénio ou tungsténio conferem boas propriedades e resistência à abrasão [27].

De acordo com a ASTM, são quatro os tipos de ligas de Co usados em implantes: CoCrMo (F75), CoCrWNi (F90), CoNiCrMo (F562) e CoNiCrMoWFe (F563), sendo as duas primeiras ligas as mais predominantes. Estas ligas apresentam uma maior resistência à corrosão comparativamente ao aço inoxidável. Para implantes de articulações, a percentagem adequada de

cobalto, cromo e molibdênio é de 30-60, 20-30 e de 7-10%, respetivamente, e uma certa quantidade de níquel. Apresentam um módulo de *Young* superior ao aço, entre 240-250GPa [32].

Assim, a liga de CoCr mais utilizada em implantes é a liga de CoCrMo (F75), pois é a liga que apresenta a maior resistência, dureza, e resistência à fadiga de entre os metais usados em componentes de substituição de articulações [29].

Quanto maior a quantidade de cromo, maior é a resistência à corrosão da liga. Contudo, a presença dos iões de Co e Cr são considerados tóxicos ou até cancerígenos, provocando inflamações e redução da atividade das células [31].

Na tabela 3 está apresentada a composição química das ligas de Co predominantes [32].

Tabela 3. Composição química das ligas de Co [32].

Elemento	CoCrMo (F75) Composição	CoNiCrMo (F562) Composição
Cr	27,0 - 30,00	19,0 - 21,0
Mo	5,0 - 7,00	9,0 - 10,5
Ni	< 2,5	33,0 - 37,0
Fe	< 0,75	<1,00
C	< 0,35	< 0,025
Si	< 1,00	< 0,15
Mn	< 1,00	< 0,15
W	-	-
P	-	< 0,015
S	-	< 0,010
Ti	-	< 1,0
Co	Restante	

1.3.3. Titânio comercialmente puro (Ti c.p.) e suas ligas

O titânio e as suas ligas têm sido bastante usados como biomateriais em aplicações ortopédicas devido às excelentes propriedades mecânicas, biocompatibilidade e boa resistência à corrosão. A sua boa resistência à corrosão deve-se à formação espontânea de uma camada de óxido protetora, TiO_2 [11,33].

No entanto, o titânio e as suas ligas apresentam uma baixa resistência ao desgaste, sendo este o seu principal problema [25,34]. O titânio apresenta um elevado coeficiente de atrito que resulta na sua baixa resistência ao desgaste por abrasão. Esta propriedade é importante, uma vez que, quando um implante está em contacto com uma articulação saudável e natural geram-se resíduos de desgaste, causando inflamações, dores e perda da articulação [35].

Ti6Al4V é a liga que ainda continua a ser mais utilizada, de entre as ligas de Ti, devido às suas propriedades mecânicas e resistência à corrosão. Trata-se de uma liga bifásica α/β , sendo a fase α macia e dúctil e a fase β mais dura. A adição de vanádio e de alumínio aumentam a resistência mecânica em relação ao titânio puro, sendo o alumínio um estabilizador da fase α e o vanádio um estabilizador da fase β . A transição de α/β ocorre a temperaturas mais baixas quando comparado com o Ti puro [36].

Além disso, a presença do alumínio e vanádio leva a que sejam libertados iões de vanádio e de alumínio no corpo humano devido à dissolução do filme óxido e ao desgaste, provocando problemas de saúde, como alergias [11].

Outras ligas como Ti6Al7Nb e Ti13Nb13Zr têm vindo a ser estudadas relativamente à sua biocompatibilidade, propriedades mecânicas, resistência à corrosão e principalmente por possuírem um módulo de *Young* inferior [27].

A composição química do titânio nos quatro graus está apresentada na tabela 4.

Tabela 4. Composição química do Ti cp (ASTM 2000) [28].

Elemento	Grau I	Grau II	Grau III	Grau IV
N	0,03	0,03	0,05	0,05
C	0,10	0,10	0,10	0,10
H	0,015	0,015	0,015	0,015
Fe	0,20	0,30	0,30	0,50
O	0,18	0,25	0,25	0,40
Ti	Restante			

1.4. Estrutura/Design dos implantes.

Na figura 3 está apresentado um implante de anca. Um implante de anca é constituído por três partes principais: haste, colo do femoral e acetábulo [15,37].



Figura 3. Componentes de um implante de anca, adaptado de [15,37].

A haste consiste num componente que encaixa na superfície endóssea do canal do fêmur, promovendo estabilidade, o colo do femoral liga a haste à cabeça do femoral e o acetábulo está incorporado na pélvis, que em alguns casos é feito através de uma inserção de apoio [15].

A haste e o colo do femoral são feitos em aço inoxidável, ligas de CoCr ou de ligas de Ti. O apoio, dependendo da sua função, pode ser de metal ou polímero. Em metal é usado com um *cup* metálico com o objetivo de garantir a sua fixação ao osso pélvico, enquanto que, em polímero é usado com um *cup* metálico ou cerâmico, de modo a observar as cargas/forças dinâmicas [15].

A escolha do material para a superfície do *cup* é feita através do tipo do material base, polímero, metal ou cerâmico. A cabeça do femoral pode ser de aço inoxidável, de ligas de CoCr e de CoCrMo, Al_2O_3 e ZrO_2 , o *cup* pode ser de polietileno de ultra alto peso molecular, UHMWPE, de ligas de CoCr e CoCrMo e Al_2O_3 [15].

Um implante de anca total pode ser cimentado ou não cimentado. No caso de um implante cimentado, parte do osso cimentado é usado para fixar o implante no lugar do osso. Por outro lado, um implante não cimentado é colocado diretamente no fêmur sem ser necessário cimento. Este cimento trata-se de um cimento ósseo que consiste num polímero de rápida secagem, polimetacrilato (PMMA) semelhante ao cimento usado na medicina dentária. Neste caso, é conferida uma certa textura à superfície do implante, de modo a facilitar o crescimento do novo osso pela textura do implante [37].

Na tabela 5 estão apresentados os biomateriais e as suas respetivas aplicações em implantes totais.

Tabela 5. Biomateriais e respetivas aplicações em implantes totais [32,38].

Biomaterial	Aplicação
Ligas de CoCr	haste, esfera
Ligas de titânio	haste, revestimentos porosos
Titânio comercialmente puro	revestimentos porosos
Tântalo	estrutura porosa
Alumina	esfera, <i>cup</i>
Zircónia	esfera
UHMWPE	<i>cup</i>
PMMA	fixação do osso cimentado

Como o implante tende a falhar é necessário melhorar as suas propriedades, através da modificação da sua estrutura ou composição, de modo a aumentar o seu tempo de vida *in vivo* [39].

Estruturas inovadoras, como implantes com um gradiente de porosidade ou de tamanho dos poros, permitem a obtenção de um implante com alta vascularização e osteogénese direta e, por outro lado, promove a ossificação osteocondral. Estes são aspetos importantes em termos de reprodução do tecido múltiplo e do tecido interfacial no implante [39].

Ao invés, a porosidade nem sempre é a melhor solução para os implantes totais de anca, uma vez que, pode diminuir a resistência ao desgaste das ligas/metals biomédicas [39].

O elevado módulo de *Young* que as ligas de CoCrMo densas possuem podem provocar o aparecimento de problemas devido ao efeito de *stress shielding*, apesar de possuírem uma boa resistência ao desgaste. Assim, a única maneira de diminuir a rigidez destas ligas, sem que a sua resistência ao desgaste seja comprometida, consiste na fabricação de um implante com uma superfície externa densa e com uma estrutura interna porosa com porosidade aberta/fechada [39].

Um implante com diferentes secções e macroestruturas internas e externas como totalmente densas, porosas e com o núcleo sólido e paredes densas tornam o implante uma estrutura com funções específicas em diversos locais [39].

A figura 4 representa a haste de um implante de anca com diferente estrutura e funcionalidade.

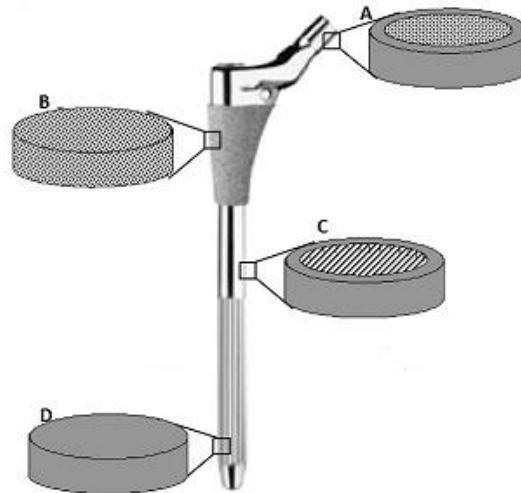


Figura 4. Esquema de uma haste de um implante de anca com diferente estrutura e funcionalidade, adaptado de [39].

Na região A, a estrutura consiste num núcleo poroso, promovendo a diminuição da diferença entre os módulos de *Young*. As paredes densas promovem o suporte e uma ligação resistente com a cabeça do femoral [39].

Na região B, a estrutura é totalmente porosa, diminuindo a diferença entre os módulos de *Young*, promovendo a osseointegração através do crescimento do tecido ósseo pelos poros [39].

Já na região C, a estrutura consiste em paredes densas com uma estrutura interna única, diminuindo o peso do implante, promovendo resistência suficiente ao implante [39].

E, por fim, na região D, a estrutura é totalmente densa de modo a obter-se material suficiente para que o implante seja ancorado pelo osso, através de parafusos [39].

Capítulo 2- Espumas metálicas

As espumas metálicas continuam a ser uma nova classe de materiais, apesar de a sua fabricação ter iniciado em 1940. As espumas de alumínio foram as primeiras a serem produzidas [40].

Caraterizam-se por serem materiais porosos onde é possível combinar as propriedades dos metais com as propriedades das espumas. Os materiais metálicos são materiais resistentes e as espumas têm baixo peso e densidade ajustável. Assim, a combinação dos dois resulta em materiais com boas propriedades mecânicas e de baixa densidade, tornando as espumas num material bastante usado. Implantes biomédicos são um exemplo destes materiais [1,40].

2.1. Técnicas para Processamento de Espumas metálicas

O processamento de espumas metálicas está dividido, principalmente, em dois métodos: processamento no estado líquido e sólido ou metalurgia dos pós.

Os métodos de processamento no estado líquido têm sido usados para o processamento de espumas de alumínio, uma vez que, o alumínio possui baixa reatividade e baixo ponto de fusão (660°C) [7].

Na técnica de injeção de gás, as estruturas obtidas são feitas através da injeção de gás no fundido ou pela adição de elementos de formação de gás no metal líquido. Esta técnica não é adequada para espumas de titânio, mas sim para espumas de Al, Zn e Mg, devido à elevada temperatura de fusão do titânio e da reatividade do titânio com os resíduos de oxigénio no forno [9].

A pulverização de plasma é outra técnica para a obtenção de estruturas porosas, onde é possível obter superfícies rugosas, revestimentos porosos em estruturas densas e em estruturas completamente porosas. Os revestimentos porosos podem apresentar vários níveis de porosidade através do ajustamento dos parâmetros de pulverização. Normalmente é feito em vácuo. Uma variante deste processo é a pulverização de plasma reativo. Estes métodos não são usados para o titânio, uma vez que, o titânio é um material propenso para a oxidação e absorção do azoto [9].

No caso do processamento no estado sólido, a sinterização a laser é uma tecnologia de prototipagem rápida capaz de produzir diretamente estruturas com formas complexas 3D a partir de pós, de acordo com o modelo CAD. Os pós são sujeitos a forças de compactação baixa, obtendo-se assim porosidade criada naturalmente. Através da seleção do material e dos

parâmetros de processamento, as características da porosidade podem ser modificadas. Comparativamente com os métodos convencionais, este método apresenta vantagens como a não necessidade de utilização de moldes caros, redução do tempo e alto nível de flexibilidade. No entanto há pouca informação deste método para a obtenção de materiais porosos metálicos, sendo que existe bastante informação para polímeros biocompatíveis e compósitos polímero-biocerâmicos [11].

Pela metalurgia dos pós, as estruturas podem ser obtidas tanto pelo método de esferas ocas como por fusão dos pós compactos com um gás involvente, TiH_2 . Com este método é possível obter-se estruturas homogêneas e pode ser usado para a fabricação de metais e de ligas metálicas com um ponto de fusão elevado. Com a incorporação de um pó metálico e de um *space holder* na mistura, a resistência à fadiga pode ser melhorada, devido a uma distribuição homogênea de poros, resultando assim, na diminuição de concentração de tensões dentro da estrutura e do aumento significativo da resistência à fadiga [9].

De entre os métodos existentes, a metalurgia dos pós é uma técnica adequada para a obtenção de espumas, devido às vantagens que possui, como baixo custo e melhor capacidade e controlo da porosidade, forma e distribuição do tamanho dos poros para espumas de titânio, para além de que, permite a obtenção de novos materiais compósitos. Sinterização de pós soltos, suspensão de um agente espumante, sinterização reativa, esferas ocas e técnicas de gás aprisionado são métodos usados para o processamento de espumas de titânio [1]. Como o titânio possui um ponto de fusão elevado, $1670^\circ C$ e uma grande afinidade para reagir com os gases presentes na atmosfera, a metalurgia dos pós, nomeadamente a técnica de *space holder* é a mais indicada para o processamento de espumas de titânio [41].

2.1.1. Metalurgia dos Pós com a técnica de *Space Holder*

A técnica de *space holder* é uma técnica onde é possível obter materiais porosos com gradiente de porosidade e com um tamanho de poros, forma, volume e distribuição ajustável, usando um *space holder* adequado [9,42].

Esta técnica consiste em várias etapas: seleção dos pós, (pós metálicos e *space holder*), mistura dos pós com um ligante, compactação dos pós, remoção do *space holder* e por fim a sinterização do compacto em verde [9,40,41,43].

O ligante tem como função aumentar a resistência mecânica do compacto em verde [1], sendo o álcool polivinílico (PVA), polietilenoglicol (PEG) e cera de parafina os ligantes mais utilizados [1,7,42].

O PVA é um polímero orgânico, biodegradável, hidrofílico e biocompatível, com um ponto de fusão de 230°C. É usado por muitos autores como ligante orgânico para ajudar na formação de amostras compactas e possui excelentes propriedades físicas, excelente resistência química e biocompatibilidade, sendo por isso utilizado em várias aplicações como em fibras para roupas e indústria, adesivos e ligantes [44,45].

Nesta técnica, a seleção e a remoção do *space holder* são passos muito importantes, uma vez que, é o *space holder* o material responsável pela maior parte das propriedades finais da espuma, como por exemplo, a porosidade, forma e tamanho dos poros [40,43].

Os *space holders*, normalmente, são de dois tipos, isto é, podem ser removidos termicamente ou dissolvidos e removidos por um solvente, sendo que os *space holders* dissolvidos em água são os preferíveis, desde que a remoção feita termicamente seja morosa e necessite de uma baixa taxa de aquecimento para que o aparecimento de fissuras seja evitado. Para além disso, a decomposição do *space holder* pode libertar espécies gasosas prejudiciais que podem interagir com o metal [42].

De entre os *space holders* que existem, como magnésio, cloreto de sódio e ureia, a ureia é o *space holder* preferível devido ao facto de não reagir com o titânio, tem uma densidade de 1,34 g/cm³, é facilmente dissolvido em água a 20 °C em 1000 g/l, decompõe-se a temperaturas aproximadamente a 133°C e não é dispendioso [41,42].

Embora o uso de um *space holder* na forma esférica seja importante, pois ajuda na obtenção de poros com formas regulares fazendo com que haja integridade das paredes das células nas espumas, contudo um *space holder* com formas irregulares promove uma melhor compactação na prensagem dos pós, apesar de as estruturas irregulares levarem a que haja uma rápida deterioração da resistência da espuma com o aumento de porosidade [41].

Relativamente à mistura, os pós devem ser completamente misturados de modo a obter-se uma mistura homogénea, pois a homogeneidade e uniformidade dos poros depende da mistura [40].

A compactação dos pós pode ser feita através de prensagem uniaxial ou isostática [9,46].

A sinterização do compacto em verde pode ser efetuada em vários tipos de atmosfera, em que o ciclo térmico é constituído por dois estágios exotérmicos, como se pode observar na figura 5. O primeiro estágio isotérmico tem como função a remoção do ligante e a segundo estágio isotérmico tem a função de sinterizar o compacto em verde.

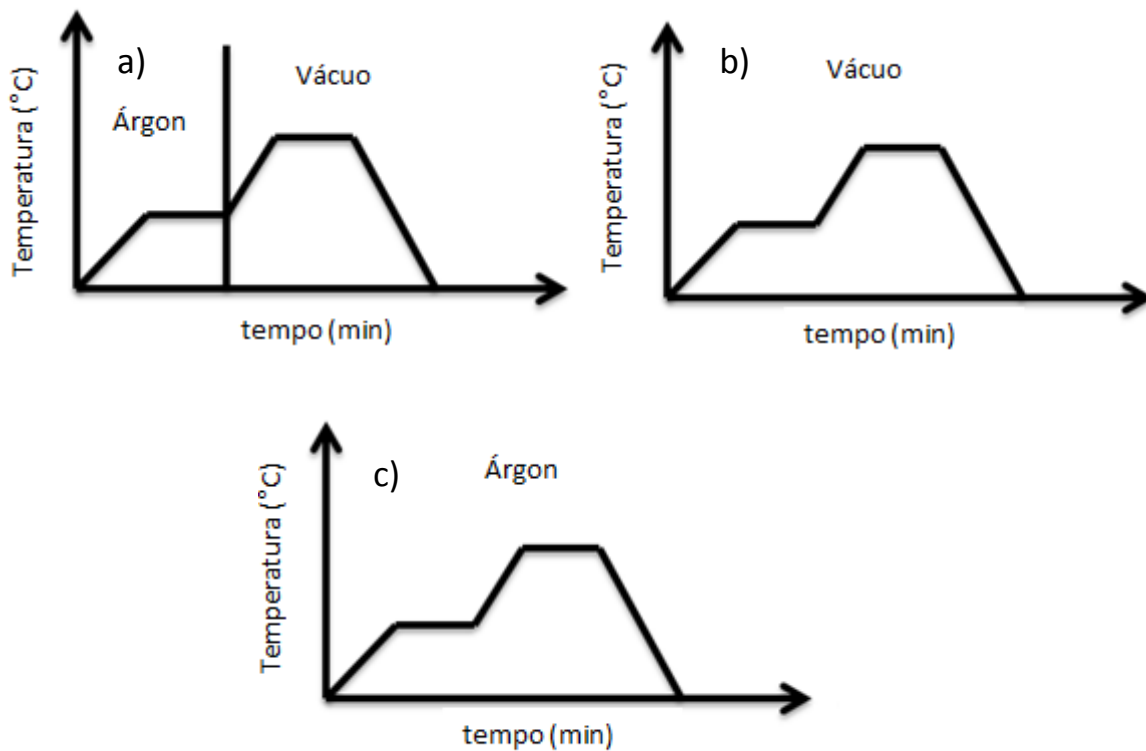


Figura 5. Ciclos térmicos utilizados na obtenção de espumas metálicas, em diferentes atmosferas: a) árgon e vácuo, b) vácuo, c) árgon.

Para a remoção do ligante, numa atmosfera em árgon, o intervalo de temperaturas indicado é de 450 a 500°C, durante 30 minutos. Numa atmosfera em vácuo, o intervalo de temperaturas é de 200 a 450°C durante 2 a 5 horas [41,47].

Para a sinterização do compacto em verde, a temperatura deverá estar entre 850 a 1300°C, de 1 a 3 horas com um vácuo entre $1 a 2 \times 10^{-3}$ Pa. No caso de uma atmosfera em árgon a temperatura deverá ser entre 1080 a 1200°C, de 1 a 2 horas [1,3,10,40,46,48].

2.2. Caraterização das espumas metálicas

2.2.1. Caraterização microestrutural das espumas metálicas

A estrutura dos materiais porosos tem um papel fundamental em aplicações ortopédicas.

A estrutura das espumas metálicas pode ser de porosidade fechada ou aberta, como se pode ver na figura 6 [9,49].

A porosidade é definida como sendo os espaços vazios num material denso, podendo os poros ser de três tipos: poros fechados, abertos ou a combinação dos dois [49].

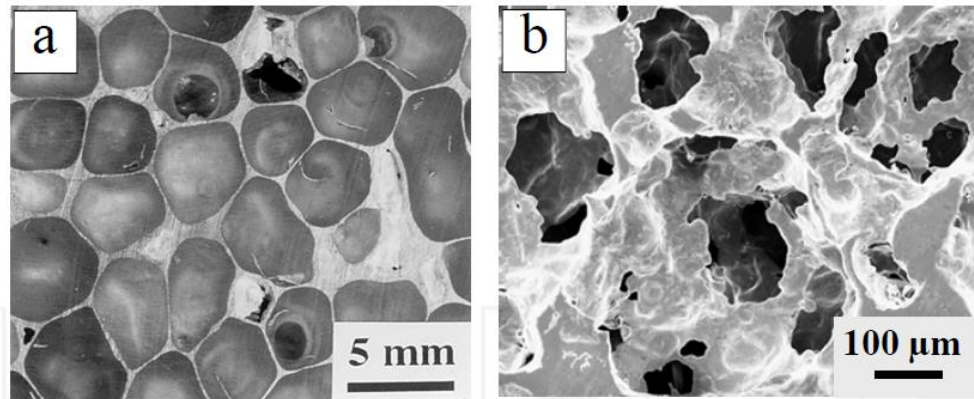


Figura 6. a) Estrutura porosa com porosidade fechada- espuma de alumínio; b) estrutura porosa com porosidade aberta- espuma de Ti-16Sn-4Nb [49].

A porosidade fechada, figura 6 a), é caracterizada por poros fechados que não se encontram ligados entre si, estando separados por uma parede/membrana de metal e resultam de processos de formação de espumas aleatórias, obtendo-se poros com uma forma, tamanho e localização que dependem dos parâmetros do processamento. Pelo contrário, a porosidade aberta, figura 6 b), é caracterizada por poros abertos que se encontram ligados entre si devido a espaços vazios, interstícios e canais. [49]. Assim, as espumas com porosidade fechada resultam numa espuma com porosidade limitada, variações na forma e tamanho, sendo que a homogeneidade pode ser melhorada com a seleção dos parâmetros de processamento [9].

Além disso, após a sinterização das espumas metálicas, estas apresentam dois tipos de poros. São eles macroporos e microporos. Os macroporos são o resultado do número e do tamanho do *space holder* e os microporos são o resultado das partículas do pó metálico ou de uma sinterização incompleta [49].

A estrutura das espumas, principalmente as de porosidade aberta, são de maior interesse em aplicações de implantes ortopédicos devido à sua capacidade de permitir o transporte dos fluidos corporais e o intercrescimento do novo tecido ósseo, levando assim a que haja uma melhor fixação com o osso. Além disso, os poros diminuem o módulo de *Young*, promovendo a osseointegração e evitam o efeito de *stress shielding* [6].

A figura 7 ilustra o intercrescimento do novo tecido ósseo através dos poros num implante.

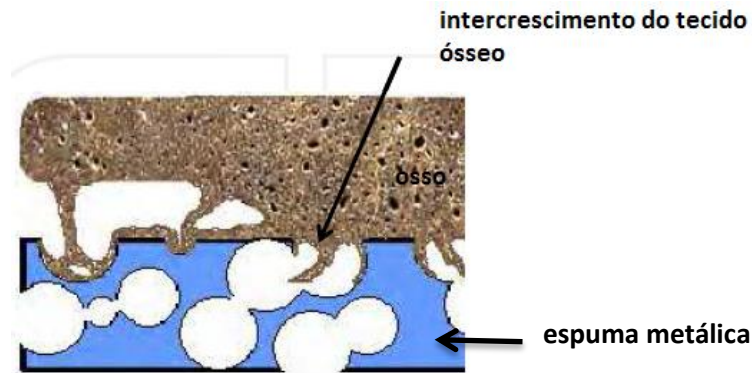


Figura 7. Intercrescimento do tecido ósseo através dos poros, adaptado de [49].

Um aumento da porosidade e do tamanho de poros resulta na diminuição das propriedades mecânicas, daí ser essencial haver uma relação tolerável entre porosidade e as propriedades [3]. Tamanhos de poros entre 100 a 500 μm são apropriados para o crescimento do tecido ósseo, sendo que também a forma dos poros afeta o seu crescimento. Autores verificaram que poros com superfícies mais rugosas e irregulares possuem uma maior área superficial para o crescimento do tecido ósseo [49].

As espumas de titânio têm um elevado interesse em implantes dentários e ortopédicos devido à boa biocompatibilidade, boa resistência à corrosão, baixo módulo de *Young*, próximo do osso, e à estrutura porosa promovendo uma boa fixação biológica com o tecido circundante. O titânio poroso resulta num potencial material em termos de estrutura e funcionalidade devido à combinação das propriedades biológicas e mecânicas do titânio e das características dos materiais porosos [6].

2.2.2. Caracterização mecânica das espumas metálicas

As propriedades mecânicas dos materiais são uma característica fundamental em aplicações ortopédicas. Assim, materiais porosos devem possuir uma resistência suficiente de modo a suportar tensões e cargas fisiológicas que lhe são impostas, mantendo o seu tamanho e forma original.

Uma superfície porosa melhora o bloqueio mecânico entre o implante e o osso circundante levando a que haja uma boa estabilidade na interface. Através do ajustamento dos poros é possível ajustar a resistência e o módulo de *Young* do material (105 GPa para o Ti e 110 GPa para a liga Ti6Al4V) de modo a obter-se a resistência e módulo de *Young* próximos do osso natural (10-30 GPa) [3,50].

No entanto, a diminuição da rigidez e a melhoria da interface osso-implante podem ser acompanhados pela redução da resistência à fadiga e ductilidade devido à concentração de tensões próximas dos poros, resultando em deslocamentos locais e intensos e na deformação das paredes dos poros [51].

Com o aumento da porosidade e do tamanho dos poros, o intercrescimento do tecido ósseo é facilitado. No entanto, esse aumento põe em causa a integridade estrutural do material, levando à diminuição da resistência mecânica. Daí ser necessário existir um meio-termo entre propriedades e porosidade.

As propriedades mecânicas podem ser determinadas por vários métodos: compressão, tensão, flexão, fadiga e torção [49]. Compressão é a propriedade mais importante em aplicações de implantes.

Na figura 8 está apresentada uma curva de tensão-deformação à compressão para materiais porosos com alta porosidade. A curva é caracterizada por três etapas.

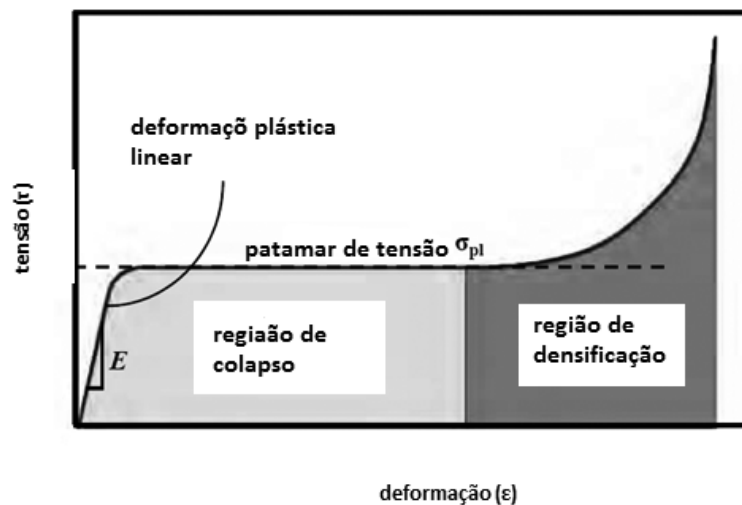


Figura 8. Curva de tensão-deformação, adaptado de [49].

Na primeira etapa há uma deformação elástica linear, onde há um aumento da tensão que está associado com o módulo de *Young* do material poroso. A segunda etapa é caracterizada por um amplo patamar de tensão, onde este não aumenta com a deformação. Isto deve-se ao colapso dos poros. Este patamar depende do grau de porosidade, assim como, da deformação da parede dos poros à compressão. Uma fratura frágil da parede dos poros resultaria em flutuações no patamar. Por fim, na última etapa, a curva muda gradualmente, em que a tensão volta a

umentar com a deformação. Dá-se o processo de densificação, onde as paredes dos poros se tocam entre elas [49] .

São muitos os estudos realizados com materiais porosos de modo a determinar as propriedades mecânicas destes materiais.

Num estudo realizado com espumas de titânio, a partir de pós de titânio e de ureia, na forma esférica usada como *space holder*, sinterizados a 1300°C em vácuo, obtiveram-se curvas de tensão-deformação características de materiais porosos para três níveis de porosidade diferentes: 65%, 75% e 85%. Com o aumento da porosidade, o módulo de *Young* diminuiu, assim como, a resistência à compressão. Relativamente à energia absorvida, as espumas com 65% de porosidade apresentaram uma energia absorvida de 50 MJ/m³ a uma tensão de compressão de 0,5 e foi verificada uma grande dispersão de resultados na eficiência da energia absorvida. A eficiência dos picos corresponderam a intervalos entre 0,25 a 0,35 de deformação e a uma eficiência entre 0,7 a 0,9 para todas as porosidades, sendo que estes valores aumentavam com o aumento da porosidade [41].

Um outro estudo com espumas de titânio com porosidade aberta de 78 e 81%, com um tamanhos de poros entre 50 e 150 µm, respetivamente, obtidas por uma técnica de metalurgia dos pós, usando um *space holder* e sinterizadas numa atmosfera controlada a 1000°C foi realizado. Neste estudo foi verificado um módulo de *Young* de 2,56 GPa e de 1,5GPa para as espumas de titânio com 78 e 81% de porosidade, respetivamente. As espumas com menor porosidade apresentaram maior resistência e ductilidade relativamente às espumas com maior porosidade. Estes resultados obtidos estão próximos dos valores do osso humano, tornando assim promissoras estas espumas para este tipo de aplicação [52].

Esen *et al.* [7] realizaram um estudo com espumas de Ti6Al4V com porosidades de 43 a 64%, obtidas pela técnica de *space holder*, onde o Mg foi o *space holder* usado. Neste estudo verificou-se que o comportamento das curvas de tensão-deformação obtidas apresentavam as 3 regiões características. Verificou-se que a tensão de cedência e o módulo de *Young* aumentaram com a diminuição da porosidade. A tensão de cedência e o módulo de *Young* foi de 28,2 a 150 MPa e 1,42 a 14,7GPa, respetivamente, para as espumas com uma porosidade entre 64 e 43%. Tanto as espumas como o material denso exibiram uma fratura do tipo dúctil.

Bing Ye *et al.* [53] nos seus estudos com espumas de titânio com diferentes percentagens de porosidade, 50, 60 e 67%, obtidas pela técnica de replicação no estado sólido, usando pós de NaCl, sinterizadas em vácuo, obtiveram valores de módulo de *Young* de 11GPa, 8GPa e 4GPa,

respetivamente. Em relação à tensão de cedência, os valores obtidos foram de 102 MPa, 61MPa e de 28 MPa, respetivamente. Estes valores obtidos foram mais altos do que aqueles que outros autores obtiveram num estudo feito usando a técnica de *space holder*, cujo *space holder* usado foi o Mg, sinterizados a 1200°C.

Mansourighasri *et al.* [40] realizaram um estudo com espumas de titânio usando a *tapioca starch* como material de *space holder*, processadas em vácuo a 1200°C durante 3h. Neste estudo, as espumas com porosidades entre 64 a 79% obtiveram módulos de *Young* entre 1,6 a 3,7 GPa e uma tensão de cedência entre 17 a 34MPa, respetivamente.

Vie *et al.* [54], por outro lado, processaram espumas de Ti-Mo pela técnica de sinterização a laser, a 1200°C numa atmosfera em argon, e obtiveram o comportamento típico das curvas de tensão-deformação com as três regiões. Todas as espumas apresentaram excelente ductilidade à compressão, o módulo de *Young* e a resistência à compressão aumentaram com o tempo de espera. A densidade obtida foi de 1,43 a 2,86 g/cm³, a resistência à compressão aumentou de 180 para 260MPa e o módulo de *Young* aumentou de 10 para 20GPa. Estes valores obtidos foram semelhantes aos do osso natural, tornando assim estas espumas um bom material para implante.

2.2.3. Corrosão em espumas metálicas

As espumas metálicas são caracterizadas por possuírem maior suscetibilidade para a corrosão do que os materiais densos. Isto deve-se à grande área superficial exposta ao eletrólito. No entanto, a área superficial não é o único fator que influencia o comportamento à corrosão destes materiais porosos. Geometrias complexas, ângulos internos, interstícios, superfícies rugosas, tensões e deformações e restrições aos fluídos podem levar a taxas de corrosão que não são proporcionais à verdadeira área superficial. Corrosão intersticial é determinada pela geometria, enquanto que, corrosão por picada é dependente da composição e estrutura do material [55,56].

Neste tipo de materiais, a corrosão não se dá apenas na superfície do material, mas também dentro dos poros [57]. O facto dos materiais porosos apresentarem um comportamento à corrosão diferente dos materiais densos, sugere que os poros atuam como locais preferenciais para a ocorrência de corrosão localizada [2,4]. Materiais com porosidade elevada devem sofrer maior corrosão do que os materiais com menor porosidade. Porosidade elevada e poros interligados levam a que se formem locais preferenciais para que o eletrólito fique estanque, potenciando corrosão intersticial. Pelo

contrário, baixa porosidade, poros pequenos e isolados leva a que o fluxo de eletrólito se restrinja e consequentemente, pode causar corrosão localizada [11].

A resistência à corrosão do titânio e das suas ligas depende de vários fatores, como o ambiente onde estão inseridos, microestrutura e composição [11].

São escassos os estudos realizados ao comportamento à corrosão de espumas de titânio e das suas ligas. De entre os estudos que existem, autores estudaram o comportamento eletroquímico da liga porosa de Ti-10Mo e outra de Ti-Mo, obtida por sinterização a laser numa solução de 0,9% em peso de NaCl, a 37°C. O comportamento à corrosão destas ligas depende da estrutura dos poros. Com a diminuição da porosidade, o potencial de corrosão moveu-se para valores positivos. Relativamente à densidade de corrente de corrosão, esta diminuiu, e o patamar de passivação é deslocado, indicando assim, uma melhoria na resistência à corrosão. Através de espectroscopia de impedância eletroquímica, verificaram que a formação do filme de óxido passivo tem uma estrutura de dupla camada, ou seja, uma camada externa porosa e uma camada interna barreira. Os valores de impedância da camada interna foram bastante superiores aos da camada porosa, indicando assim, que a camada interna garante uma boa resistência à corrosão da liga [11,50].

Outro estudo relativo ao comportamento à corrosão de uma liga porosa de Ti-39Nb, obtida por um método *standard* de metalurgia dos pós, numa solução fisiológica, 0,15 mol/L de NaCl a 37°C, os autores reportaram a ocorrência de corrosão localizada para uma porosidade superior ou igual a 15%. Com uma porosidade inferior, o comportamento à corrosão foi semelhante ao da liga densa [4].

Num outro estudo referente ao comportamento à corrosão de titânio poroso numa solução que simula os fluidos corporais, solução aquosa tamponada de fosfato, a 37°C, verificou-se que o titânio poroso apresenta uma ligeira melhoria na resistência à corrosão do que o titânio denso. Os autores atribuíram este comportamento à estrutura e à natureza da camada de óxido que se formou [56].

Capítulo 3- Degradação dos Implantes

O comportamento à corrosão de qualquer biomaterial metálico no corpo humano é de extrema importância, uma vez que, os fluidos fisiológicos são um ambiente bastante corrosivo, uma vez que, os fluidos corporais extracelulares como o sangue e os fluidos intersticiais contêm iões cloretos que em quantidades suficientes causam a corrosão dos metais. Para além disso, contêm aminoácidos e proteínas que aceleram o processo de corrosão e provocam a alteração do pH de 7,35-7,45 para valores de pH de 5,2.[1,8,30].

Devido aos processos de corrosão que os implantes sofrem no ambiente onde estão inseridos e à dissolução do filme de óxido que se forma na superfície faz com que haja libertação de iões metálicos no corpo humano. A presença destes iões metálicos em quantidades significativas causa efeitos adversos no osso e no tecido circundante, o que pode causar a falha do implante [11]. Além disso, a formação de produtos de desgaste causa reações adversas no tecido ósseo, podendo levar a uma revisão cirúrgica ou mesmo à falha do implante [59].

A corrosão em biomateriais ortopédicos é um fenómeno que depende de vários fatores como a geometria do implante, que está relacionada com interstícios cónicos em componentes modulares de anca, variáveis metalúrgicas com a microestrutura superficial, estrutura do óxido e da composição. Variáveis mecânicas que dizem respeito a tensões ou movimentos relativos, e variáveis das soluções como o pH, proteínas, enzimas e ambientes de cargas mecânicas como o grau de movimento e forças de contacto [29].

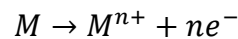
O desgaste do implante é um fenómeno comum que ocorre entre o osso e o implante e por isso, a resistência ao desgaste tem um papel importante sempre que um material está ligado a ossos fraturados. A diferença entre o módulo de *Young* e a rigidez, devido aos movimentos relativos entre o osso e o implante, leva a que se gerem tensões de desgaste. Uma elevada resistência ao desgaste é fundamental nos implantes ortopédicos para que se obtenha biocompatibilidade e aceitabilidade [34,35].

3.1. Corrosão

A corrosão consiste num ataque destrutivo ao metal devido a reações eletroquímicas com o meio ambiente, podendo ser em meio aquoso (90%), oxidação e corrosão a quente (8%), corrosão em meios orgânicos (1,8%) e corrosão por metais líquidos (0,2%), sendo em meio aquoso o fenómeno de corrosão mais comum. Este fenómeno de corrosão ocorre quando as reações eletroquímicas se dão na superfície metálica na presença de um eletrólito aquoso [60].

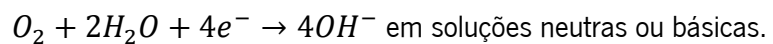
A resistência à corrosão de um metal é uma propriedade intrínseca do material, que depende fundamentalmente da reatividade da interface metal-meio.

A corrosão de metais, em meio aquoso, deve-se a reações oxidação-redução (redox) irreversível entre o metal e um agente oxidante num meio. Basicamente ocorrem duas reações, uma reação anódica e uma reação catódica. Na reação anódica há a produção de iões metálicos e envolve a oxidação do metal:



Na reação catódica, os eletrões produzidos são consumidos e a reação depende da natureza do eletrólito, sendo que as reações mais importantes que se dão num meio aquoso são duas:

- Redução do hidrogénio: $2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$
- Redução do oxigénio dissolvido: $O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$ em soluções ácidas;



O princípio básico da eletroquímica em corrosão metálica é que em todos os processos de corrosão, a taxa da reação anódica é igual à taxa da reação catódica [61].

A diferença de potencial é uma característica de cada metal e pode ser medida em relação a um eletrodo de referência. [61].

Na serie eletroquímica é possível verificar a posição em que um metal se encontra e da sua reatividade em soluções aquosas. Os metais que se encontram no topo da tabela são nobres, isto é, são metais relativamente não reativos e os metais que se encontram na base da tabela são mais reativos, tendo por isso um comportamento reativo [61].

3.2. Técnicas eletroquímicas

3.2.1. Potencial em Circuito aberto

O potencial em circuito aberto, do inglês, *open circuit potential* (OCP) é das técnicas de caracterização eletroquímica mais simples e não destrutiva, cuja função é determinar quando o material (elétrodo de trabalho) atinge o seu estado de equilíbrio termodinâmico com o tempo num determinado meio, verificando-se assim, a tendência do material para a corrosão [60].

O potencial é medido em relação a um elétrodo de referência na ausência de uma corrente externa. Para a medição do potencial de corrosão, tanto o elétrodo de trabalho como o elétrodo de referência estão ligados diretamente aos terminais de um multímetro de alta impedância [60].

Um metal quando imerso numa solução pode apresentar comportamentos diferentes, como demonstra a figura 9 que dependem do seu caráter [25].

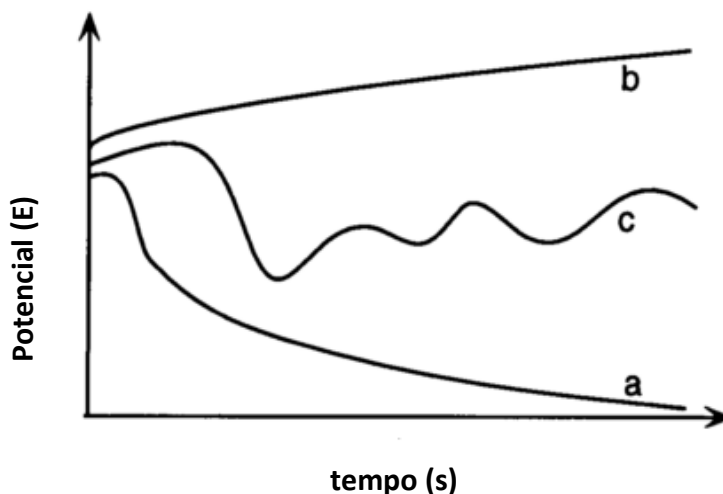


Figura 9. Diferentes curvas de OCP [25].

A curva a representa um comportamento de dissolução do filme, que ocorre quando o potencial diminui rapidamente e mantém-se baixo, indicando a quebra do filme após a imersão demonstrando corrosão uniforme.

A curva b representa um comportamento de passivação, onde o potencial aumenta e mantém-se nesse potencial durante um longo período de tempo.

A curva c é característica de um material suscetível de corrosão localizada, conhecida por picada, em que pequenas áreas da superfície do metal são rapidamente atacadas, enquanto que, a restante superfície permanece passiva e não afetada pelo ataque corrosivo [25].

Os valores de OCP variam quando o metal entra em contacto com um eletrólito, cuja direção do potencial é determinada pela forma como a química da dupla camada elétrica se ajusta à química do eletrólito. Assim, poderá haver a formação de um filme passivo na superfície do

metal, protegendo assim, o metal da corrosão ou se há a formação de uma camada porosa que apenas promove uma taxa de corrosão lenta, não protegendo o metal da corrosão. Estes fenómenos são caracterizados por um aumento e/ou diminuição do valor do potencial em circuito aberto, respetivamente.

3.2.2. Polarização potenciodinâmica

No método de polarização há uma mudança de potencial do eletrodo de trabalho e a monitorização da corrente que é produzida em função do tempo ou do potencial.

Na polarização anódica, o potencial é alterado para direções anódicas, mais positivas, fazendo assim com que o eletrodo de trabalho se torne o ânodo e assim, os eletrões são retirados do metal. Ao invés, na polarização catódica, o eletrodo de trabalho torna-se mais negativo e há o consumo de eletrões pelo metal, causando, por vezes, eletrodeposição.

A polarização potenciodinâmica é uma técnica destrutiva onde o potencial varia de forma contínua e é registada a corrente que também varia de forma contínua medindo-se assim, a velocidade/taxa de corrosão, ou seja, a cinética de corrosão das reações eletroquímicas.

As curvas de polarização potenciodinâmica são representadas num gráfico de potencial (V) em função do logaritmo da densidade de corrente, e são obtidas através da imposição dum potencial onde simultaneamente é medida uma corrente, que é o resultado da densidade da corrente parcial anódica e catódica. Para obter uma curva de polarização é necessário utilizar um sistema composto por um potencióstato e três eletrodos: eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e um eletrodo auxiliar. O potencióstato consiste num amplificador eletrónico. Este aparelho é capaz de regular a corrente elétrica entre o eletrodo de trabalho e auxiliar com o intuito de se manter uma diferença de potencial constante entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência [62].

Na figura 10 está apresentada uma curva de polarização para um metal com comportamento passivo [62].

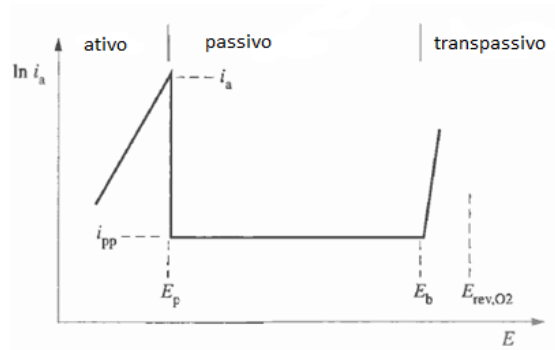


Figura 10. Curva de polarização de um metal com comportamento passivo [62].

Através da curva de polarização é possível verificar três regiões de potencial diferente: uma região ativa, passiva e transpassiva [62].

O potencial de passivação (E_p) é caracterizado por separar a região do potencial ativo da região do potencial passivo. Para este potencial corresponde a densidade de corrente de passivação (i_{pp}) que caracteriza o comportamento de dissolução do metal na região do potencial de passivação [62].

O fim da região do patamar de passivação e o início da região de transpassivação é marcado pelo potencial de transpassivação (E_b). Esta região é caracterizada pelo aumento significativo da densidade de corrente parcial anódica com o aumento do potencial. Isto deve-se à dissolução transpassiva uniforme resultando em oxidação do filme passivo, à dissolução através de picadas resultando na quebra do filme passivo ou então devido à evolução do oxigênio devido à oxidação da água. O potencial de transpassivação pode ser também chamado de potencial de picada quando a dissolução por picada é a reação dominante ou então de potencial de quebra do filme indicando que a picada se inicia devido à quebra do filme passivo. O valor do potencial de transpassivação pode ser acima ou abaixo do potencial reversível do eletrodo de oxigênio (E_{rev, O_2}) [62].

Uma liga ou um metal com uma boa resistência à corrosão, devem ter um baixo valor de E_p e um valor elevado de E_b [62].

3.2.3. Polarização cíclica

A polarização cíclica pode ser caracterizada por uma ampliação da polarização potenciodinâmica, obtendo-se informações sobre corrosão localizada, nomeadamente corrosão por picada e intersticial. O seu procedimento é semelhante à técnica de polarização potenciodinâmica, no entanto, quando a densidade de corrente de corrosão atinge um determinado valor, após um aumento brusco da corrente, é feita uma reversão na direção do varrimento do potencial. A

densidade de corrente volta a diminuir e há o varrimento contínuo na direção catódica até ao cruzamento das duas curvas, ascendentes e descendente, ou até atingir valores negativos [60].

Através das curvas de polarização cíclica pode identificar-se dois tipos de áreas de histerese, negativa e positiva, e o potencial de transpassivação [63].

Uma curva de histerese negativa é caracterizada quando a densidade de corrente no sentido contrário é menor que a densidade de corrente inicial. Ao invés, uma curva de histerese positiva é caracterizada quando a densidade de corrente no sentido contrário é superior à densidade de corrente inicial [63].

Com estas curvas de histerese é possível obter-se informação sobre a taxa de corrosão por picada e a maneira como o filme passivo recupera. Quando a curva é negativa indica que o filme passivo danificado auto repara-se e não houve formação de picadas. Pelo contrário, quando a curva é positiva, o filme passivo danificado não se repara e há a formação de picadas [63].

3.2.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, do inglês *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS), é uma técnica não destrutiva onde é aplicado um potencial de corrente alternada (AC) de modo a medir a resposta de um eléctrodo a uma modulação potencial sinusoidal com pequenas amplitudes, entre 5 a 10 mV. Os valores de resistência e capacitância são obtidos a cada frequência [60,62,63].

Esta técnica tem a vantagem de usar sinais muito pequenos de potencial que não afetam as propriedades do material a testar, estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão uniformes, obter informações sobre mecanismos de reação, caracterizar a superfície dos filmes, testar revestimentos e determinar a resistência de polarização e capacidade da dupla camada elétrica formada na superfície de um material em contato com um meio eletrolítico [60,63].

A relação entre o potencial e a corrente é dada pela seguinte fórmula:

$$E(t) = ZI(t)$$

Onde,

E é o potencial;

I é a corrente;

Z é a impedância

A impedância é expressa pela seguinte relação:

$$Z = Z_r + jZ_i$$

Onde,

Z é a impedância total;

Z_r é a parte real da impedância;

Z_i é a parte imaginária da impedância.

A interface metal/eletrólito de um eletrodo pode ser representada por um circuito elétrico equivalente feito de elementos passivos. Os três elementos passivos normalmente usados num circuito elétrico são: uma resistência, uma capacitância e uma indutância, e para melhor compreender os resultados obtidos por EIS são feitas duas representações gráficas, o diagrama de *Nyquist* e de *Bode* [60,62].

A representação obtida pelo diagrama de *Nyquist* é também conhecida pela representação de *Argand* ou *Cole-Cole*. O diagrama é obtido através dos valores experimentais de $Z_r(\omega)$ e $Z_i(\omega)$, parte real e imaginária da impedância, respetivamente, para diferentes frequências (ω) [60].

Relativamente ao diagrama de *Bode*, este é obtido através de $\log|z|$ e do ângulo de fase *versus* $\log \omega$.

Num circuito equivalente, existe uma relação entre um elemento do circuito e um processo físico, podendo um circuito equivalente ser constituído por diferentes elementos de circuito.

Na tabela 6 estão representados os processos físicos e os seus respetivos elementos de circuito [60].

Tabela 6. Processos físicos e elementos de circuito [60].

Processo físico	Elemento de circuito
Transferência de carga	Resistências R_e, R_p
Dupla camada elétrica	Condensador C_{dc}
Camadas superficiais dielétricas	Condensador
Adsorção	Pseudocondensador C_o e resistor R_o
Transporte de massa	Pseudocondensador C_w e pseudo-resistor R_w

3.3. Tipos de corrosão em biomateriais

Os mecanismos de corrosão, envolvem tanto reações eletroquímicas como reações químicas diretas. Devido à aparência do material corroído, a corrosão pode ser uniforme ou localizada [64].

Na corrosão localizada, o metal corrói com a mesma taxa em toda a superfície, enquanto que, na corrosão localizada apenas algumas áreas pequenas são afetadas [64].

Para a escolha de um biomaterial, o principal e mais importante requisito é o seu comportamento quando colocado no corpo humano, uma vez que, não deve causar qualquer tipo de efeitos adversos como inflamações, alergias e toxicidades no corpo humano.

Os tipos de corrosão que normalmente ocorrem nos materiais usados em implantes são corrosão por picada, corrosão intersticial, corrosão sob tensão, corrosão por fadiga, tribocorrosão, corrosão galvânica e lixiviação seletiva [12].

A corrosão por picadas é um tipo de corrosão localizada, que resulta em picadas ou pequenos buracos no metal. É uma forma de corrosão bastante destrutiva se levar à perfuração do metal e é difícil de detetar, uma vez que, as picadas formadas podem estar preenchidas pelos produtos de corrosão. O seu grau de deterioração também pode ser difícil de avaliar, pois o número e a profundidade das picadas também podem variar. Isto pode resultar em ruturas repentinas e súbitas. Em implantes, a corrosão por picada ocorre frequentemente na parte inferior da cabeça dos parafusos e em meios com a presença de iões cloretos [65,66].

A corrosão intersticial é um tipo de corrosão localizada que ocorre dentro ou nas zonas adjacentes dos buracos, interstícios ou aberturas formadas pelo contacto entre um metal-metal ou metal-não metal, onde as soluções se encontram estagnadas. Um interstício é capaz de permitir a entrada de líquido e a permanência deste, de modo a que fique estagnada e suscetível para a ocorrência deste tipo de corrosão.

O aço do tipo 316L é bastante suscetível para este tipo de corrosão em relação a outros materiais utilizados nestas aplicações [65,66].

A corrosão sob tensão é um tipo de corrosão que resulta na combinação da aplicação de uma tensão de tração e de um ambiente corrosivo específico sobre o metal. Com este tipo de corrosão, normalmente, a superfície do metal não é muito atacada, onde as fendas propagam-se através da secção do metal. As tensões podem ser residuais ou induzidas, sendo as tensões residuais originadas a partir de tensões térmicas devido a diferentes velocidades de arrefecimento, transformações de fase, durante os tratamentos térmicos, deformações a frio e operações de soldadura [65].

A corrosão por fadiga consiste num tipo de corrosão que ocorre devido à combinação entre reações eletroquímicas e tensões cíclicas. Neste tipo de corrosão podem iniciar-se fissuras a partir de imperfeições escondidas, superfícies danificadas, entre outros. É um tipo de corrosão que é influenciada pelo tipo de solução, pH da solução, quantidade de oxigénio e temperatura [66].

A tribocorrosão é um processo de corrosão irreversível que ocorre nas superfícies dos metais, causando deterioração do material devido ao desgaste e corrosão que atuam simultaneamente durante o deslizamento. No processo de tribocorrosão há a libertação de iões metálicos que é um aspeto preocupante em termos clínicos e tempo de vida dos implantes metálicos. Devido à oxidação dos produtos metálicos de desgaste entre as superfícies em atrito leva a que alguns filmes de óxido se soltem devido ao desgaste, atuando como um abrasivo entre as superfícies [34].

A corrosão galvânica dá-se entre dois metais diferentes quando estão em contacto físico com fluidos, como por exemplo, os fluidos intersticiais. É necessário ter-se cuidado na seleção dos metais a utilizar para a união devido às diferenças entre os potenciais eletroquímicos, que podem causar corrosão. A corrosão galvânica depende de vários fatores. Em implantes, este tipo de corrosão pode ocorrer se as placas e parafusos ósseos forem feitos de metais ou ligas metálicas diferentes [66].

A lixiviação seletiva é um tipo de corrosão caracterizada pela remoção de um dos elementos da liga metálica no estado sólido, através de processos corrosivos, sendo a deszincagem dos latões, o mais comum exemplo deste tipo de corrosão.

Na tabela 7 estão apresentadas as diferentes formas de corrosão que ocorrem nos materiais usados nos implantes.

Tabela 7. Formas de corrosão nos implantes [12].

Tipo de corrosão	Material	Implante	Forma do Implante
Picada	AISI 304; ligas de Co	Implantes dentários e ortopédicos	
Intersticial	AISI 316L	Placas e parafusos ósseos	
Sob Tensão	AISI 316L; CoCrMo	Apenas <i>in vitro</i>	
Fadiga	AISI 316L; CoCrNiFe	Osso cimentado	
Tribocorrosão	Ti6Al4V; CoCr	<i>Ball joints</i>	
Galvânica	AISI 304/ AISI 316L; CoCr/Ti6Al4V; AISI 316L/Ti6Al4V ou CoCrMo	Implantes dentários, parafusos e porcas	
Lixiviação seletiva	Mercúrio a partir de ouro	Implantes dentários	

3.4. Comportamento à corrosão do titânio

A boa resistência à corrosão que o titânio possui deve-se à formação espontânea do filme passivo protetor, constituído por TiO_2 [67,68].

As características de corrosão de uma liga ou metal são influenciadas pela formação do filme passivo e também pelos elementos de liga que possui.

A liga de T6Al4V é a liga de titânio mais utilizada, apesar da presença dos elementos alumínio e vanádio libertarem iões metálicos, causando possíveis efeitos tóxicos para o corpo humano devido à dissolução do filme passivo.

Têm vindo a ser desenvolvidas ligas de titânio do tipo β que apresentam melhor biocompatibilidade e alguns estudos têm mostrado que os elementos de liga como o Nb, Ta, Zr e Sn não são tóxicos e não são alérgicos. Estes elementos podem melhorar a resistência à corrosão das ligas de titânio pela formação de óxidos estáveis como Nb_2O_5 e ZrO_2 para ligas que possuam estes elementos, respetivamente. Ligas com a combinação destes elementos geram efeitos positivos mais significativos. São exemplos: Ti-13Nb-13Zr e Ti29Nb13Ta4,6Zr [5].

Diferentes estudos do comportamento à corrosão do titânio têm sido realizados em diferentes meios eletrolíticos, isto porque, o pH do corpo humano varia de 3,5 a 9, dependendo do local onde o implante está inserido, feridas ou infeções [13].

Nakagawa *et al.* estudaram o comportamento à corrosão da liga Ti6Al4V, Ti6Al7Nb e Ti0,2Pd e verificaram que entre as três ligas, a liga com Pd apresentou elevada resistência à corrosão para uma grande gama de valores de pH, devido à presença de Pd na superfície [13].

Khan *et al.* nos seus estudos de tribocorrosão de ligas de titânio verificaram que a liga de Ti6Al7Nb e Ti6Al4V apresentavam a melhor combinação entre a resistência e desgaste *in vitro*, apesar de o titânio, a liga de TiNbZr e as ligas de TiMo apresentarem uma excelente resistência à corrosão [13].

Um estudo do comportamento à corrosão de uma liga de Ti24Nb4Zr8Sn imersa em três soluções diferentes (0,9% em peso de NaCl, solução de Hank e em saliva artificial) a 37°C foi realizado e os resultados foram comparados com o titânio comercialmente puro e com a liga de Ti6Al4V. Este estudo demonstrou que houve a formação espontânea de um filme passivo na superfície da liga Ti24Nb4Zr8Sn quando imersa nos eletrólitos. Através de XPS verificou-se que este filme passivo era constituído, maioritariamente, por TiO_2 , Nb_2O_5 e por uma pequena quantidade de ZrO_2 e SnO_2 . Através de espectroscopia de impedância eletroquímica foi possível verificar a formação de uma dupla camada com uma camada interna barreira e uma camada

externa porosa, na solução de NaCl e na solução de Hank. Foi verificada apenas uma única camada em saliva artificial. A resistência da camada barreira melhorou com o aumento do tempo de imersão. Relativamente às curvas de polarização potenciodinâmica, a liga Ti₂₄Nb₄Zr₈Sn demonstrou possuir melhores propriedades passivas em relação ao titânio c.p. e à liga de Ti6Al4V devido à presença de Nb₂O₅ no filme de óxido [69].

Alves *et al.* [70] estudaram o efeito de diferentes temperaturas, 25°C e 37°C no comportamento à corrosão da liga de Ti6Al4V através de espectroscopia de impedância eletroquímica e de polarização potenciodinâmica em comparação com o titânio c.p. Os autores verificaram que a resistência à corrosão do titânio aumentou com o aumento do tempo de imersão para ambas as temperaturas e a morfologia do filme passivo foi afetada pela temperatura. A liga de Ti6Al4V e o titânio c.p. apresentaram comportamentos semelhantes a 25°C, enquanto, a 37°C a resistência à corrosão da liga Ti6Al4V diminuiu devido à dissolução do filme passivo.

Em termos de tempo de imersão, a 37°C, o titânio apresentou uma melhor resistência à corrosão, sendo que a 25°C a liga de Ti6Al4V apresentou melhores propriedades.

Karayan *et al.* [68] estudaram o comportamento à corrosão de duas ligas, Ti₈Ta₃Nb e Ti₁₀Ta₁₀Nb, e compararam com o titânio c.p. e com a liga Ti6Al4V numa solução de *Ringer* e verificaram que a liga Ti₈Ta₃Nb possuía menor resistência à corrosão que o titânio c.p. e que as restantes ligas em estudo.

Capítulo 4- Materiais e Métodos

4.1. Materiais

Os materiais utilizados neste estudo foram os pós de titânio, Grau II (ALFA AESAR), utilizados como material base, a ureia (*Scharlau, UR01311000*) usada como *space holder* e o álcool polivinílico (PVA) (*Sigma Aldrich Chemistry, MOWIOL 8-88*) como ligante orgânico.

4.2. Caracterização dos pós

O material em pó, assim como as amostras foram caracterizados através de várias técnicas: microscopia eletrónica de varrimento (MEV) e microanálise por raios-X (Energy dispersive X-Ray Spectroscopy-EDX), difração a laser, calorimetria diferencial de varrimento e análise térmica diferencial (CDV/ATD), dilatométrica, difração de raios-X (DRX) e microscopia ótica (MO).

4.2.1. Difração a laser

A difração a laser foi realizada com o intuito de determinar o tamanho médio das partículas dos pós de titânio. Para tal foi usado um analisador de tamanho médio das partículas, *Droplet and Particle Size Analyser, Series 2600*.

4.2.2. Calorimetria diferencial de varrimento e análise termogravimétrica (CDV/ATG)

Através de calorimetria diferencial de varrimento e análise térmica diferencial foi possível verificar o tipo de reações que podem ocorrer com o aumento da temperatura de modo a verificar-se a que temperaturas o ligante e o *space holder* se decompunham.

Para tal, uma mistura de titânio com 50% de porosidade nominal (titânio, ureia e PVA) foi analisada. Nesta análise utilizada feita a uma velocidade de aquecimento e de arrefecimento de 10°C/min e de 20°C/min, respetivamente, numa atmosfera de argon até 600°C. O equipamento usado foi um calorímetro *SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA, TA Instruments*.

4.2.3. Dilatometria

A técnica de dilatométrica foi realizada de modo a verificar possíveis variações das dimensões na expansão e contração, de modo a saber-se a temperatura de sinterização mais adequada. O ensaio de dilatométrica ao titânio foi realizado numa atmosfera de argon, até uma temperatura de

1400°C com uma velocidade de aquecimento e de arrefecimento de 5°C/min. Foi utilizado um dilatômetro usado foi o Dilatômetro *Bahr* do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro.

4.3. Caraterização microestrutural

Tanto os pós de Ti como as espumas produzidas foram caraterizados por microscopia eletrónica de varrimento (MEV) e microanálise por raios-X (EDX), difração de raios-X (DRX) e microscopia ótica (MO).

4.3.1. Microscopia eletrónica de varrimento (MEV) e microanálise por raios-X (EDX).

Com as técnicas MEV/EDX foi possível verificar a composição química do pó, o tamanho, e a sua forma e morfologia. Uma amostra de titânio denso também foi analisada de modo a verificar a existência de qualquer tipo de oxidação/contaminação durante a sinterização. Além disso, as amostras de titânio denso e as suas espumas foram analisadas de modo a verificar a morfologia, forma e tamanho dos poros, após a caraterização eletroquímica. O equipamento usado foi um microscópio eletrónico de varrimento (FEG/SEM FEI Nova 200-SEMAT/UM) com um sistema de microanálise acoplado.

4.3.2. Difração de Raios- X (DRX)

A difração de Raios X foi realizada com o intuito de se verificar a estrutura cristalina dos pós. Relativamente à amostra de titânio denso, esta caraterização foi feita com o intuito de se verificar se houve qualquer tipo de oxidação durante a sinterização. Esta análise foi realizada num equipamento *XRD, Bruker D8 Discover* com uma radiação incidente de Cu K α numa gama entre 20 a 60° de ângulo de 2θ .

4.3.3. Microscopia ótica

A microscopia ótica foi realizada para analisar a forma dos pós de ureia, material usado como *space holder*. As amostras, tanto de titânio denso como de titânio com 30 e 50% de porosidade nominal foram observadas ao microscópio ótico de modo a verificar a porosidade, nomeadamente, a forma e tamanho dos poros. O microscópio usado foi um Microscópio Ótico, Leica DM2500.

4.4. Processamento das amostras

O processamento das amostras foi realizado recorrendo à Metalurgia dos Pós, através da técnica de *Space Holder*.

Para tal, foi necessário efetuar cálculos de maneira a saber as quantidades de titânio, ureia (*space holder*) e PVA (ligante) a usar para se obter as diferentes percentagens de porosidade nominal pretendidas.

A geometria das amostras consistiu em cilindros com 5 mm de altura e 12 mm de diâmetro.

Cálculo das quantidades de Ti, ureia e PVA

$$\rho_{ureia} = 1,33 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{titânio} = 4,5 \text{ g/cm}^3$$

Para amostras de titânio denso

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Em que,

m é a massa;

V é o volume, 0,56 cm³;

ρ é a densidade do titânio;

Assim, a massa de titânio, para as amostras de titânio denso é de 2,54 g.

Para as amostras de titânio com porosidade, as quantidades de titânio e ureia a usar foram obtidas a partir das seguintes equações:

$$m_{Ti} = \rho_{Ti} \times V_{Ti}$$

$$m_u = \rho_u \times V_u$$

Para a determinação da quantidade de PVA a utilizar, foram dissolvidos 2,5 % em peso de PVA, a 70°C em 100 ml de água destilada e apenas 5 % em peso dessa solução de PVA foram adicionadas ao pó de titânio, ou seja, a quantidade da solução de PVA a usar foi obtida a partir da seguinte fórmula:

$$m_{solução\ de\ PVA} = m_{Ti} \times 0,05$$

As quantidades de titânio, ureia e PVA a usar, consoante a porosidade pretendida, para cada amostra, estão apresentadas na tabela 8.

Tabela 8. Quantidades de titânio e ureia a utilizar, para cada amostra, consoante a porosidade nominal pretendida.

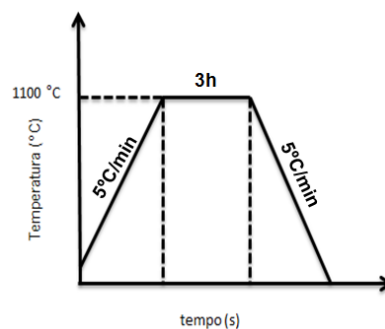
Porosidade nominal (%)	Quantidade de titânio (g)	Quantidade de ureia (g)	Quantidade de solução de PVA (g)
Denso	2,54	-	0,13
30	1,78	0,23	0,09
50	1,27	0,37	0,06

Após determinar todas as quantidades necessárias de titânio, ureia e PVA, juntou-se o PVA ao titânio e posteriormente foi adicionada a ureia. A mistura dos pós foi realizada num moinho de bolas, *VELP. Scientifica, LH Overhead Stirrer*, durante 4 horas com uma rotação de 136 rpm.

A prensagem uniaxial (Herzog TecMinho, Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade do Minho) das amostras foi efetuada com uma pressão de 354MPa, durante 2 minutos. Para tal, foi utilizado um molde, previamente revestido com um lubrificante, uma solução de estereato de zinco (3 % em peso de estereato de zinco em 100 mL de propanol) para facilitar a remoção das amostras do molde, ou seja, diminuir o atrito entre as paredes do molde e das amostras.

De seguida foi realizada a remoção do *space holder* e do ligante do compacto em verde num forno (*Termolab, Fornos elétricos*) numa atmosfera em árgon, cujo ciclo térmico consistiu num aquecimento a uma velocidade de 5°C/min até 500°C, um estágio isotérmico de 6 horas a 500°C e um arrefecimento dentro do forno, de modo a garantir a remoção do ligante e do *space holder*.

A sinterização do compacto em verde foi realizada num forno em vácuo (*Termolab, Fornos elétricos*). O ciclo térmico da sinterização está apresentado na figura 11. A velocidade de aquecimento foi de 5°C/min, o estágio isotérmico foi à temperatura de 1100°C durante 3 horas e a velocidade de arrefecimento foi de 5°C/min.

**Figura 11. Ciclo térmico utilizado na sinterização.**

4.5. Porosidade

A porosidade das amostras de titânio denso e das espumas com 30 e 50% de porosidade nominal foi medida por dois métodos distintos: uma técnica de análise de imagens, *Image J* e o método das densidades. Através da técnica de análise de imagens foi medida a porosidade na parte superior e inferior das amostras e também nas suas secções, a partir de imagens obtidas pelo microscópio ótico. No método das densidades foi usada a seguinte equação [54]:

$$P = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_s}\right) \times 100$$

Onde,

P é a porosidade (%);

ρ é a densidade da amostra calculada através do peso e das dimensões (g/cm³);

ρ_s é a densidade da amostra, considerando-a como totalmente densa (4,5 g/cm³).

4.6. Microdureza

A dureza das amostras de titânio denso e das espumas com 30 e 50% de porosidade nominal foi determinada através de medições da Dureza de *Vickers* (HV). Para tal, foi aplicada uma carga de 0,1kgf durante 15 segundos em 3 amostras de cada condição, sendo que, em cada amostra foram efetuadas 5 indentações. O equipamento utilizado foi um durómetro, *Emco Test, DuraScan*.

4.7. Caraterização eletroquímica

A caraterização eletroquímica das amostras de titânio denso e das respetivas espumas com 30 e 50% de porosidade nominal foi realizada através do potencial em circuito aberto, espectroscopia de impedância eletroquímica, polarização potenciodinâmica e polarização cíclica.

As amostras foram cortadas em secção, e as superfícies a testar foram preparadas através de desbaste com lixas de SiC até 2400 *mesh*. Posteriormente, foi realizado um polimento até 0,04 μ m com uma suspensão coloidal de sílica (OPS). Após o polimento, a limpeza das amostras foi feita em ultrassons: 15 minutos em água quente, 10 minutos em propanol e por fim 5 minutos em água destilada sendo, de seguida, colocadas no exsicador durante 24h, de modo a garantir uniformidade nas superfícies a testar. Posteriormente, procedeu-se à sua montagem para os testes eletroquímicos, com o equipamento apresentado na figura 12.

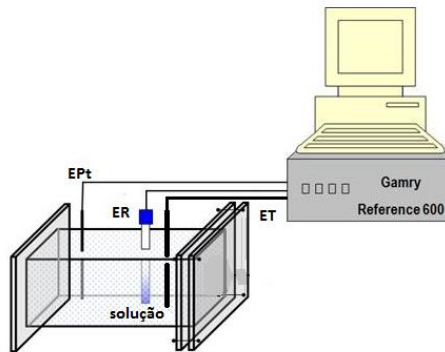


Figura 12. Set-up utilizado para a realização dos testes eletroquímicos.

Para a realização dos testes eletroquímicos foi utilizado um potenciostato *Gamry Potentiostat/Galvanostat (model Reference-600)*, usando um sistema que consistiu numa célula eletroquímica *standard* de três eletrodos: eletrodo de referência, eletrodo auxiliar e o eletrodo de trabalho. O eletrodo de referência usado foi o eletrodo saturado de calomelano, o eletrodo auxiliar foi de platina (Pt) e o eletrodo de trabalho foi a amostra em estudo com uma área exposta de $0,6 \text{ cm}^2$. Todos os testes eletroquímicos foram realizados numa solução de 0,9% em peso de NaCl, com um $\text{pH}=7,10$ a uma temperatura de $37 \pm 2^\circ\text{C}$, simulando a temperatura corporal. Foram realizados no mínimo 3 ensaios por condição.

4.7.1. Potencial em Circuito aberto

O potencial em circuito aberto, das amostras de titânio denso e das espumas com 30 e 50% de porosidade nominal, foi medido durante 3h. Este tempo foi considerado como o tempo necessário para a estabilização das superfícies das amostras no meio eletrolítico, prévio à realização das restantes técnicas de caracterização eletroquímica.

4.7.2. Polarização Potenciodinâmica

A polarização potenciodinâmica foi realizada com um varrimento do potencial, desde -600mV até 1500mV , utilizando uma velocidade de varrimento de 1mV/s , para todos os conjuntos das amostras.

Os parâmetros de corrosão foram estimados através do método de aproximação das curvas de Tafel.

4.7.3. Polarização cíclica

A polarização cíclica foi realizada com um varrimento do potencial desde -900 mV até 1000 mV. Quando foi atingido o potencial de 1000 mV fez-se uma reversão da direção do varrimento do potencial até um potencial final de -900 mV com uma velocidade de varrimento de 1mV/s . Este tipo de polarização apenas foi feito para as espumas com 30 e 50% de porosidade nominal.

4.7.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

O intervalo de frequências utilizado nos testes de espectroscopia de impedância eletroquímica foi de 100000 Hz até $0,01\text{Hz}$. A amplitude do sinal utilizado foi de 10 mV com 10 pontos/década, para todos os grupos de amostras.

4.8. Análise Estatística

Os resultados foram analisados estatisticamente, através da *one-way Anova*, seguido do teste *Tukey*, para comparações múltiplas com um nível de significância de $p < 0,05$. A análise estatística foi feita com o *software SPSS*, versão 12.0 (*SPSS Inc., Chicago, IL, USA*).

Capítulo 5- Resultados e discussão

5.1. Caracterização dos pós

Na figura 13 estão apresentadas uma micrografia representativa dos pós de titânio (a), obtida através de microscopia eletrónica de varrimento (MEV) e o respetivo espectro de composição química elementar (b), obtido através da técnica de EDX.

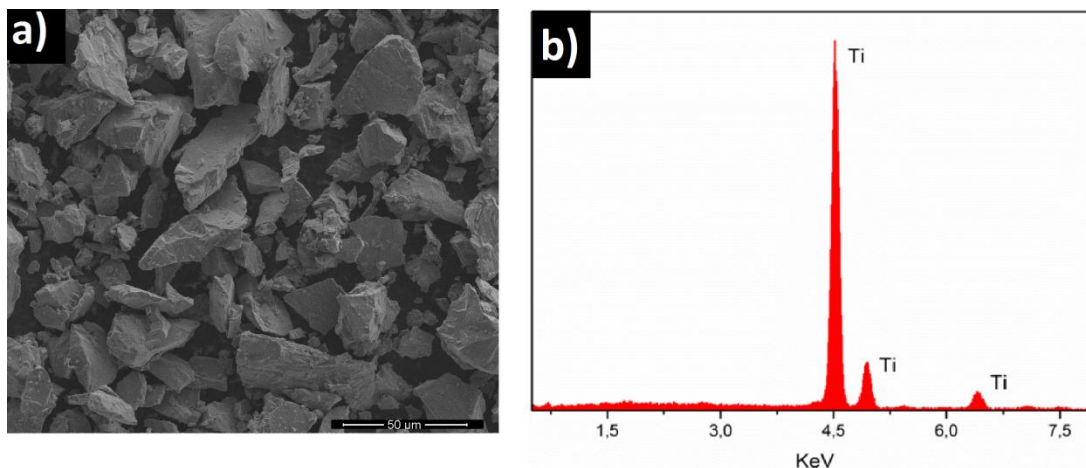


Figura 13. a) Micrografia, obtida por MEV (SE) dos pós de titânio; b) Composição química dos pós de titânio, por EDX.

Pela micrografia obtida é possível observar que os pós de titânio apresentam uma forma irregular e tamanhos diferentes, e, através da microanálise por raios X, é possível verificar que estes pós não se encontram contaminados, uma vez que, os picos apresentados são referentes apenas ao titânio.

Com a técnica de difração a laser verificou-se que os pós de titânio apresentam um tamanho médio de (D_{50}) 25,5 µm, sendo que o tamanho dos pós variou de 10,4 a 43,6 µm.

Na figura 14 está apresentado o espectro de Difração de raios X (DRX) dos pós de titânio.

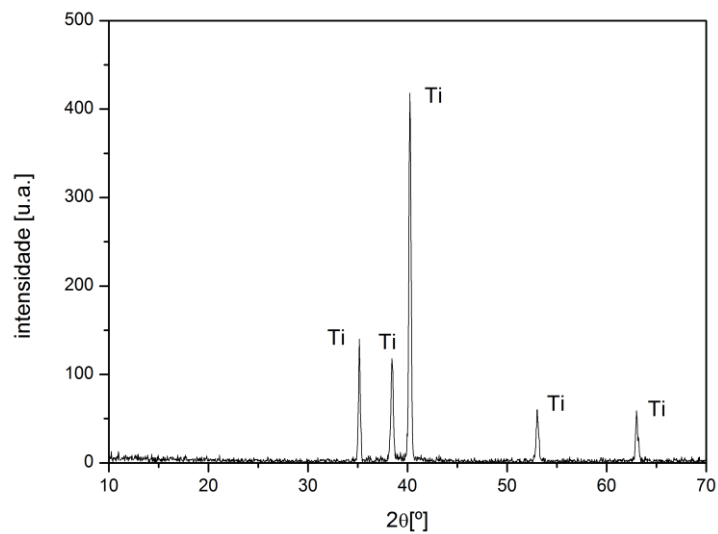


Figura 14. Espectro de DRX dos pós de titânio.

Pelo espectro da figura 14 dos pós de titânio, conclui-se que apenas estão presentes picos referentes ao titânio, não apresentando impurezas na sua estrutura.

Balbinotti *et. al.* [71] nos seus estudos em biocompósitos sinterizados de Ti/HAP produzidos por metalurgia dos pós, analisaram, para efeitos de comparação, pós de titânio, através de DRX, com outros pós usados nos seus estudos e obtiveram um espectro de DRX semelhante a este estudo, onde apenas encontraram picos referentes ao titânio, indicando assim, que os pós não continham qualquer tipo de impurezas.

Os pós de ureia, material usado como *space holder*, estão apresentados na imagem obtida do MO, na figura 15.

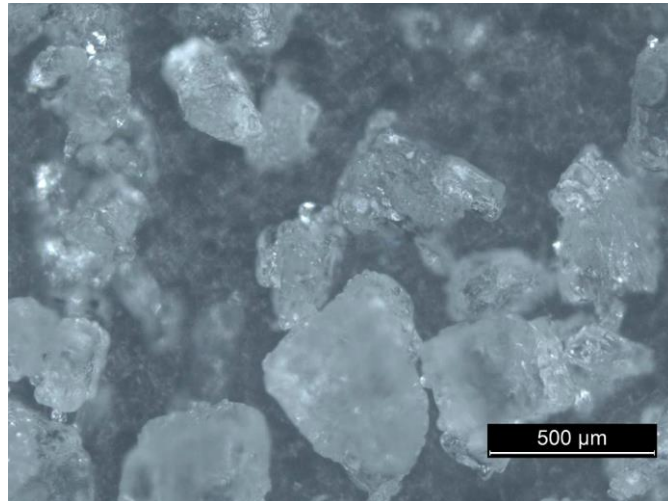


Figura 15. Imagem MO dos pós de ureia.

Como se pode ver pela imagem da figura 15, os pós de ureia apresentam uma forma irregular o que é vantajoso, uma vez que, permite que haja uma melhor compactação na prensagem dos pós, apesar das estruturas irregulares promoverem uma rápida deterioração da resistência da espuma com o aumento de porosidade. Após o ajuste do tamanho dos pós de ureia, por peneiração, obteve-se um tamanho de partícula inferior a 500 μm .

5.2. Caracterização das misturas

Os resultados obtidos na análise térmica diferencial e termogravimétrica de uma mistura de titânio denso com 50% em volume de ureia estão apresentados na figura 16.

A mistura para análise foi efetuada num moinho de bolas.

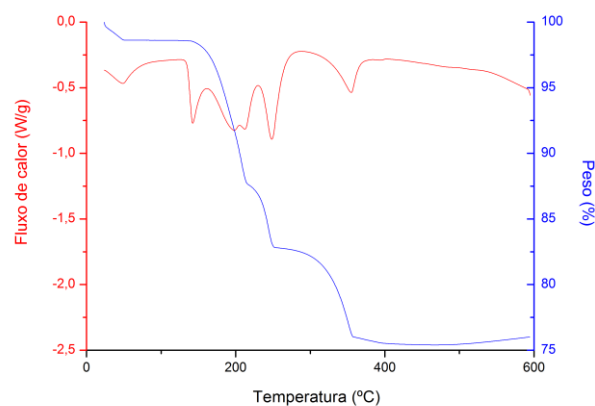


Figura 16. Gráfico do ATD/TG obtido para uma mistura de 50% em volume de ureia.

No gráfico da figura 16 pode verificar-se o aparecimento de 4 reações endotérmicas. A primeira reação deu-se aproximadamente a 190°C, a segunda reação deu-se, entre os 190 e 250°C, a terceira deu-se, entre os 250 e os 350°C e por fim, a última reação a 400°C.

Estas reações são dominadas por diferentes processos químicos que se encontram relacionadas com a perda de massa [72].

Schaber *et al.* [72] nos seus estudos de decomposição térmica da ureia verificaram que a primeira reação é caracterizada pela perda de massa devido à decomposição da ureia em biureto, num intervalo de temperaturas, entre a temperatura ambiente e 190°C. Na segunda reação, entre 190 e 250°C, a ureia continua a decompor-se, enquanto que, se verifica também o início da decomposição do biureto.

Na terceira reação, entre 250° a 360°C dá-se a decomposição dos produtos remanescentes.

Por outro lado, Stradella *et al.* [73] nos seus estudos de decomposição térmica da ureia, através da análise térmica diferencial e calorimetria diferencial de varrimento, obtiveram uma curva com três etapas.

Na primeira etapa, entre 135 a 220°C, houve a formação do biureto com uma perda de massa de 69%.

A segunda etapa, entre 224 a 257°C, houve uma perda de massa de 13,3% devido à formação do ácido cianúrico, à decomposição da ureia em amónia e ácido cianúrico e da produção de uma pequena quantidade de ammelide.

A última etapa, entre 307 a 373°C, houve uma perda de peso de 17,5% que corresponde à decomposição do ácido cianúrico.

A primeira reação endotérmica, à volta dos 140°C é caracterizada pela fusão da ureia, uma vez que, a temperatura de fusão da ureia é de 133°C. A segunda reação a 200°C é caracterizada pela reação de decomposição da ureia, onde há a libertação de HNCO e NH₃, a 250°C corresponde a uma nova libertação de HNCO, mas não de NH₃ e por fim, à volta dos 360° dá-se o início da reação de decomposição do CYA, ácido cianúrico.

Jones *et al.* [74] nos seus estudos de decomposição térmica da ureia e de soluções aquosas da ureia na presença de 18% em peso de níquel em alumina, através da análise das curvas de TGA e DTA verificaram o aparecimento de dois picos endotérmicos, durante o primeiro estágio de perda de massa. Para além dos picos perto dos 133°C, cerca dos 200°C já referidos. Verificaram um duplo pico a 185 e 240°C que correspondem ao HNCO. A cerca de 410°C verificaram um pico que corresponde à libertação de N₂.

Sebelius *et al.* [75] nos seus estudos verificaram através, da análise de decomposição da ureia, pelas curvas de ATG/DSC, a presença de cinco picos endotérmicos a 132, 158, 223, 226,5 e a 309°C.

Para estimar a temperatura de sinterização ideal das espumas foram realizados testes de dilatométrica. O resultado obtido é apresentado no gráfico da figura 17.

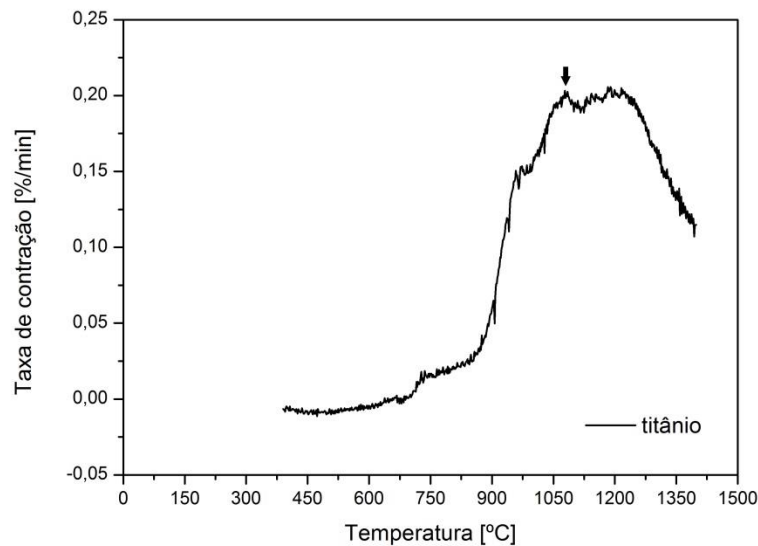


Figura 17. Taxa de contração *versus* temperatura dos pós de titânio, obtida por testes de dilatométrica.

Pelo gráfico da figura 17, pode ver-se a evolução da taxa de contração com o aumento da temperatura. Assim, pode verificar-se que a uma temperatura, aproximadamente entre 1080°C e 1220°C, dá-se a contração máxima, tendo-se assim, decidido realizar a sinterização a 1100°C. Bolzoni *et al.* [76], nos seus estudos analisaram uma amostra de titânio puro, através de dilatométrica e verificaram que a contração se iniciou a uma temperatura superior a 870°C, que coincide com a transformação alotrópica do Ti da fase α para a fase β , sendo que a contração máxima ocorreu a temperaturas de aproximadamente 1400°C. Os autores efetuaram a sinterização do Ti denso entre 900 e 1400°C e com o aumento da temperatura notou-se um aumento do tamanho de grão e uma diminuição da porosidade residual. A partir de 1100°C, a porosidade foi significativamente menor.

No entanto, Panigrachi *et al.* [77], nos seus estudos analisaram pós de titânio na ordem dos micrómetros compactos em verde, através de dilatométrica, e verificaram que a contração máxima deu-se acima dos 800°C.

Dabhade *et al.* [78], por outro lado, usando pós de titânio na ordem dos micrómetros compactos em verde, efetuaram ensaios de dilatométrica, e verificaram a presença de dois picos: o primeiro pico a temperaturas entre 606 a 850°C, onde a contração foi menor, e o segundo pico a temperaturas entre 900 a 1250°C onde a contração foi maior.

5.3. Caracterização microestrutural

Na tabela 9 está apresentada a nomenclatura dada aos diferentes grupos de amostras processadas, para que a sua identificação seja facilitada.

Tabela 9. Nomenclatura dos diferentes grupos de amostras.

Amostra	Nomenclatura
Ti denso	Ti denso
Espumas com 30% de porosidade nominal	Ti30
Espumas com 50% de porosidade nominal	Ti50

Assim, as amostras de titânio denso e as espumas com 30 e 50% de porosidade nominal serão denominadas de Ti denso, Ti30 e Ti50, respetivamente.

5.3.1. Microscopia ótica

Na figura 18 estão apresentadas as imagens das amostras de Ti denso, de Ti30 e de Ti50, obtidas pelo microscópio ótico.

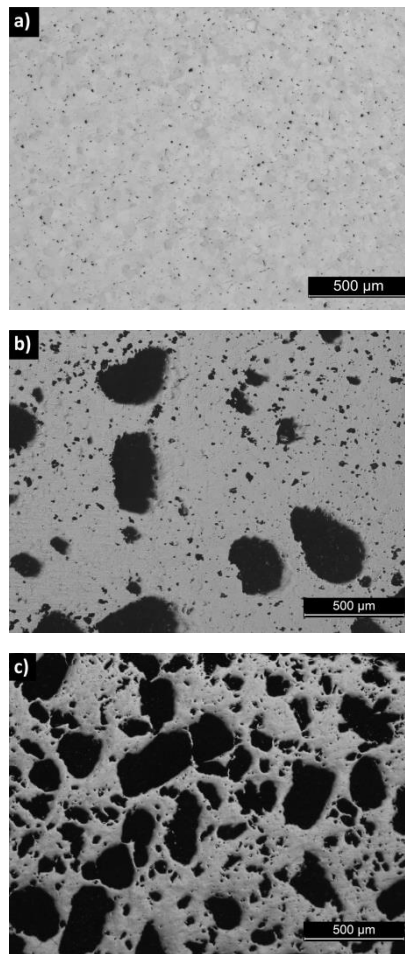


Figura 18. Imagens MO das superfícies de a)Ti denso, b) Ti30 e c)Ti50.

Pela análise das imagens da figura 18, é possível verificar que as amostras de titânio denso apresentam uma pequena quantidade de porosidade, poros de pequenas dimensões, devido ao método de processamento. A metalurgia dos pós é uma técnica de processamento em que o aparecimento de poros é uma consequência natural do método, sendo impossível serem completamente eliminados só com a sinterização, sendo necessário efetuar um processo de consolidação secundário, como forjamento ou extrusão [57]. Relativamente às espumas é bem visível a criação da porosidade nominal e também a presença de poros de menores dimensões, criados pelo método de processamento.

Na literatura, estes poros criados pelo método de processamento, devem-se a uma sinterização incompleta e são denominados de microporos. Os poros induzidos pela técnica de *space holder*,

devem-se à remoção destes e são denominados de macroporos [7,49]. Neste estudo, os poros, devidos ao processamento, tem dimensões na ordem dos nanómetros e os poros induzidos para se obter uma determinada porosidade nominal tem dimensões na ordem dos micrómetros.

A porosidade obtida, tanto nas espumas Ti30 como em Ti50, como detetado pela microscopia ótica, trata-se de porosidade fechada, onde as espumas de Ti30 apresentam poros de maiores dimensões e em menor quantidade, enquanto que, nas espumas Ti50, os poros tem dimensões menores, mas em maior quantidade e interligados. Pode verificar-se também que houve aglomeração de partículas do *space holder*, uma vez que, o tamanho dos poros foi superior ao tamanho das partículas de *space holder*. Esen *et al.* [7] nos seus estudos com espumas de Ti6Al4V, obtidas por metalurgia dos pós, pela técnica de *space holder*, verificaram que com o aumento da quantidade de porosidade, o tamanho dos poros também aumentava devido à interligação dos poros. Estes autores verificaram também que a quantidade de macro porosidade aumentava com o aumento da quantidade de *space holder* e que a quantidade de micro porosidade diminui linearmente com o volume ocupado pela parede das células e que as paredes dos poros diminuem com o aumento da macro porosidade.

Fangxia *et al.* [11] nos seus estudos com uma espuma de Ti10Mo, obtida pelo processo de sinterização a laser, verificaram que com o aumento da temperatura de sinterização de 1000°C para 1200°C, as características dos poros modificavam. Isto é, de poros grandes, abertos e interligados para poros fechados e pequenos. Além disso, verificaram também que com o aumento da temperatura para 1200°C, a porosidade e o tamanho de poros diminuam substancialmente. Neste estudo, para uma temperatura de sinterização de 1100°C, tanto nas espumas de Ti30 como em Ti50, os poros, aparentemente, são fechados, ou seja, o tipo de porosidade obtida foi porosidade fechada.

5.3.2. Porosidade

Na tabela 10 estão apresentados os valores da porosidade obtidos pelos dois métodos: método das densidades e análise de imagem.

Tabela 10. Valores da porosidade obtidos pelos dois métodos.

Amostras	Porosidade (%)	
	Método das densidades	Análise de imagem
Ti30	24±2	22±2
Ti50	34±2	37±2

Os valores obtidos pelos dois métodos foram muito próximos, no entanto, inferiores à porosidade nominal. Na realidade, a porosidade das espumas é de aproximadamente 24 e 34 % nas espumas de Ti30 e Ti50, respetivamente.

Com a análise estatística, verificou-se que não houve diferenças estatisticamente significativas entre as amostras, tanto de Ti30 como de Ti50 nos valores da porosidade. Os valores de porosidade das superfícies estudadas das espumas de Ti30 e Ti50 variaram de 17 a 22% e de 32 a 38%, respetivamente.

A obtenção de uma porosidade real inferior à porosidade nominal deveu-se ao facto de após a total remoção do ligante, na etapa da sinterização, as partículas metálicas começarem a ligar-se, formando o chamado “pescoço” de sinterização. Devido ao aumento da temperatura de sinterização leva ao crescimento deste pescoço e o espaçamento entre as partículas diminui, diminuindo assim os espaços vazios e, conseqüentemente, a porosidade e o tamanho dos poros diminuem [11,54].

Na etapa de compactação, durante o processamento das espumas, sob pressão, dá-se o maior estágio de densificação causado pela deformação plástica no contacto entre as partículas.

Por outro lado, durante a preparação das amostras, isto é, durante o polimento pode ter acontecido a deformação dos poros devido à pressão que se exerce, podendo levar à diminuição do tamanho dos poros e da porosidade.

Durante o processo de sinterização podem ocorrer três fenómenos: alteração dimensional nos poros, alteração dimensional na parede dos poros e contração em toda a amostra. O grau de sinterização pode ser avaliado por vários aspetos como a redução da área superficial total, contração dimensional e volumétrica, aumento da densidade relativa e da parede dos poros. A contração que ocorre durante a sinterização é influenciada pela quantidade de *space holder*, ou seja, pela quantidade de poros existentes, sendo que aumenta com o aumento da quantidade de *space holder* [79].

Por outro lado, isto poderá dever-se à interligação dos poros durante a sinterização e ao colapso e contração excessiva das amostras que distorcem a forma das amostras. Tal acontecimento foi verificado por outros autores [7], principalmente em amostras com 70% de porosidade.

Esen *et al.* [7] nos seus estudos em espumas de Ti6Al4V, obtidas por metalurgia dos pós, pela técnica de *space holder*, verificaram que espumas com 43% de porosidade total continham uma porosidade maior comparando com a quantidade de *space holder* inicial, do que em espumas

com uma porosidade de cerca de 60% que continham uma menor porosidade comparando com a quantidade de *space holder* inicial. Este comportamento deveu-se, provavelmente, à excessiva contração, durante a sinterização, resultando na interligação dos macroporos. Uma contração excessiva e o colapso dos poros, que distorcem a forma do compacto, foram observados nas espumas que continham, inicialmente, 70% de *space holder*.

5.3.3. Microdureza

Na tabela 11 estão apresentados os valores de dureza obtidos para as amostras de Ti denso, Ti30 e Ti50.

Tabela 11. Valores da dureza Vickers das amostras.

Amostra	Dureza de Vickers (HV_{0,1})
Ti denso	423±22
Ti30	505±32
Ti50	440±24

Pelos valores obtidos da dureza verificou-se que não houve diferenças estatisticamente significativas entre o titânio denso e as espumas Ti30 e Ti50. A obtenção de resultados semelhantes deveu-se ao facto de se tratar do mesmo material, titânio c.p., e como tal, a quantidade de poros não afetou o valor da dureza.

No entanto, há autores que afirmam, que a dureza diminui com o aumento da porosidade devido ao facto de um material com muita porosidade ter uma resistência à deformação plástica menor [80].

5.3.4. MEV/EDX

Na figura 19 está apresentada a micrografia MEV de uma amostra de titânio denso e a respetiva composição química, obtida através de EDX.

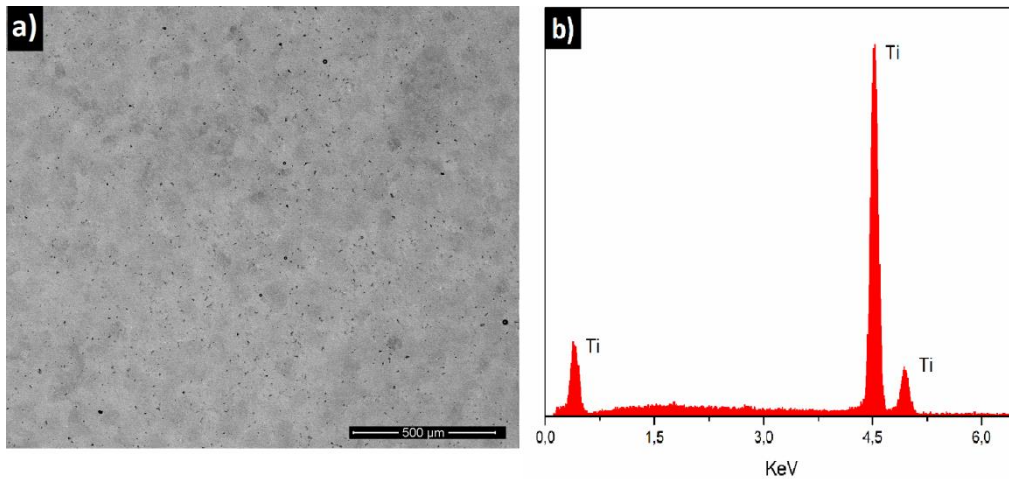


Figura 19. a) Micrografia, obtida por MEV (BSED) de uma amostra de Ti denso; b) Composição química da amostra de Ti denso por EDX.

Pela análise da micrografia obtida através de MEV, pode verificar-se, à semelhança das micrografias obtidas através do microscópio ótico, que as amostras de titânio denso apresentaram uma pequena quantidade de porosidade ($0,39 \pm 0,08\%$), induzida pelo método de processamento e caracterizada por poros de pequenas dimensões. Juntamente com a microanálise por raios X, onde foi possível ver a composição química, pode verificar-se a presença apenas de titânio na amostra, o que indica que a amostra não contém óxidos e/ou impurezas.

5.3.5. DRX

Na figura 20 está apresentado o espectro de Difração de raios X de uma amostra de titânio denso.

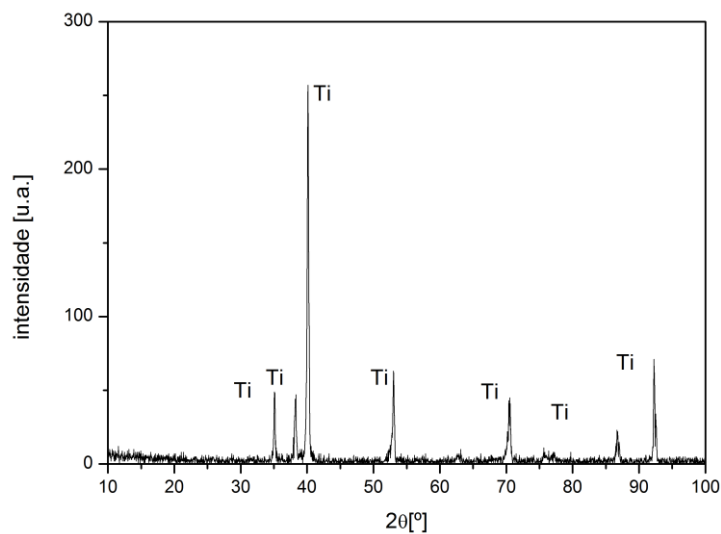


Figura 20. Espectro de DRX de uma amostra de Ti denso.

Pelo espectro de DRX da figura 20 da amostra de titânio foi possível verificar, mais uma vez, a presença de picos referentes a presença de titânio, não apresentando evidências de oxidação durante a sinterização. Bolzoni *et. al* [76] nos seus estudos, caracterizaram os pós de titânio e da liga Ti 6Al7Nb e obtiveram um espectro de DRX do titânio semelhante ao obtido neste estudo, e como seria de esperar, verificaram apenas a presença da fase α , uma vez que se trata de Ti puro, não contendo qualquer outro elemento de liga que estabilizaria a fase β à temperatura ambiente e os contaminantes, oxigénio, azoto e carbono são estabilizadores α .

5.4. Caracterização eletroquímica

5.4.1. Potencial em Circuito aberto

Na figura 21 está apresentada a evolução do OCP, durante o tempo de imersão para o titânio denso e as respetivas espumas: Ti30 e Ti50.

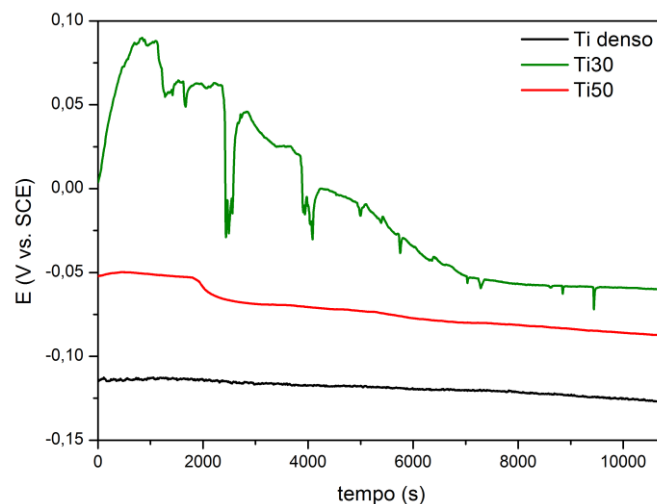


Figura 21. Evolução do OCP com o tempo de imersão.

Como se pode verificar pelo gráfico da figura 21, a evolução do OCP com o tempo de imersão para o Ti e para as espumas é diferente.

As amostras de Ti denso quando em contacto com a solução de NaCl mantiveram um comportamento relativamente constante ao longo do tempo de imersão. O facto de o titânio apresentar este comportamento, indica que o titânio formou na sua superfície um filme passivo, que consiste maioritariamente em TiO_2 amorfo que confere ao titânio uma excelente resistência à corrosão [69].

Pelo gráfico do OCP pode ver-se também que a estabilização das espumas teve um início mais tardio, em relação ao titânio denso, devido à grande área superficial exposta ao eletrólito, que no caso das espumas foi superior às densas devido aos poros [57]. Por outro lado, este maior tempo necessário para a estabilização do OCP com o tempo, pode também estar relacionado com o tempo necessário para que os poros sejam totalmente preenchidos pelo eletrólito. Após o preenchimento total dos poros com o eletrólito, o OCP começou a estabilizar. Pode ver-se também que a curva do OCP para as espumas Ti30 apresentou picos/oscilações que, provavelmente, estão relacionados com a geometria/área de contacto, isto é, quando o eletrólito penetra nos poros, indicando provavelmente um comportamento ativo-passivo, causado por oxidação local [69].

O titânio denso ao fim do tempo de imersão, 3h, apresentou um valor de potencial em circuito aberto de aproximadamente -0,12V.

Em relação às espumas, o potencial diminuiu, desde o início até ao fim da imersão, o que refletiu num aparente comportamento ativo. No entanto, após 3h de imersão no eletrólito notou-se também uma estabilização. O potencial para as espumas Ti30 e Ti50 estabilizou para valores de -0,05V e de -0,08V, respetivamente.

Embora as espumas de Ti30 apresentem um valor de potencial de corrosão ligeiramente menos negativo do que as espumas Ti50 e Ti denso, este comportamento poderá ser explicado pela possibilidade destas espumas apresentarem uma menor quantidade de poros em relação às espumas de Ti50, mas com maiores dimensões comparativamente às espumas de Ti 50, como detetado pela microscopia ótica.

Bai *et al.* [69] nos seus estudos no comportamento à corrosão da liga Ti24Nb4Zr8Sn em diferentes soluções fisiológicas, processada por um método de fusão por arco, numa solução de 0,9% em peso de NaCl, verificaram que o titânio c.p. apresentou um comportamento semelhante a este estudo, ou seja, apresentou um comportamento estável com o tempo de imersão, para um valor de potencial de aproximadamente -0,4V.

Bai *et al.* [81], num outro estudo com a mesma liga, processada do mesmo modo, mas caracterizada electroquimicamente numa solução de PBS, a 37°C, verificaram que o Ti c.p. apresentou um comportamento estável durante o tempo de imersão com um valor de potencial de aproximadamente -0,2V.

Fojt *et al.* [4] nos seus estudos do comportamento à corrosão de uma liga porosa Ti39Nb, obtida por metalurgia dos pós, quando comparada com o Ti denso, verificaram que não houve uma mudança significativa no comportamento da evolução do OCP com o tempo de imersão. No entanto, para espumas com 33% de porosidade, o valor do OCP diminuiu com o tempo de imersão devido à presença dos poros.

Embora existam algumas diferenças entre os potenciais finais das diferentes amostras, Ti denso e das espumas, não foram significativas.

5.4.2. Polarização Potenciodinâmica

Na figura 22 estão apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para o Ti denso e para as respetivas espumas Ti30 e Ti50. Na tabela 13, estão apresentados os parâmetros de corrosão, $E_{(i=0)}$ e i_{corr} calculados a partir do método de extrapolação das curvas de Tafel e a i_{pass} para as amostras de Ti, extrapolada a partir das curvas de polarização potenciodinâmica.

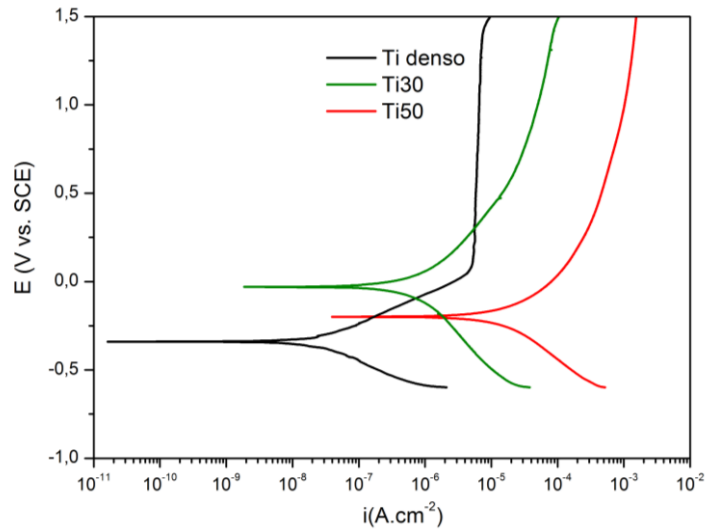


Figura 22. Curvas de polarização potenciodinâmica do Ti denso e respetivas espumas.

Tabela 12. Parâmetros de corrosão obtidos pelo método de extrapolação das curvas de Tafel.

Amostra	$E_{(i=0)}$ (mV vs. SCE)	i_{pass} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	i_{corr} ($\times 10^{-8}\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
Ti denso	-393 ± 47	$5,91 \pm 0,32$	$1,9 \pm 0,7$
Ti30	-40 ± 12	-	$36,9 \pm 6,5$
Ti50	-127 ± 57	-	$4544,4 \pm 514,5$

As curvas de polarização potenciodinâmica permitem determinar o comportamento ativo/passivo de um material em diferentes potenciais. Um patamar de passivação é definido quando num intervalo de potenciais, a densidade de corrente de corrosão se mantém constante.

Assim, relativamente ao titânio denso, pelo valor obtido do OCP (-0,12V) e comparando com o $E_{(i=0)}$ da curva de polarização pode verificar-se que o titânio denso se encontra num estado ativo, onde apenas se inicia a formação do filme passivo. No entanto, se o OCP fosse monitorizado durante um período de tempo mais longo, este iria continuar a evoluir para valores de potenciais mais nobre como se verificou na da curva de PD, ou seja, para a zona de formação do patamar de passivação.

O patamar de passivação do Ti denso iniciou-se a potenciais, aproximadamente de 0,2V até 1,4V. Acima de 1,4V verificou-se um aumento da densidade de corrente. Karayan *et. al.* [68] investigaram o comportamento à corrosão de ligas de Ti comparando-as com o Ti c.p. numa

solução de Ringer. Os autores verificam que para potenciais acima de 1V, deu-se um aumento da densidade de corrente. Este comportamento está relacionado com a evolução do oxigénio. Este aumento da densidade de corrente sugere que o filme passivo formado à superfície do titânio apresentou um menor bloqueio em termos de condutividade eletrolítica e consequentemente, a passagem de uma corrente elevada permite a oxidação das espécies no eletrólito.

Em relação às espumas, pode verificar-se também que para o valor de OCP obtido (-0,05V para Ti30 e -0,08V para Ti50), estas também se encontram num estado ativo da região anódica. Contudo, com um tempo de imersão mais longo, o potencial iria mover-se para valores mais nobres que corresponderiam à zona de passivação como se observou nas curvas de polarização potenciodinâmica.

Nas espumas, as curvas seguem uma evolução semelhante, contudo não apresentaram um patamar de passivação. No entanto, estas espumas apresentaram uma característica típica de autopassivação. Xie *et al.* [2] nos seus estudos, verificaram nas curvas de polarização a transição metaestável da corrente de diferentes magnitudes que não está relacionada com um processo ativo de corrosão. Apesar de não ser evidenciada corrosão por picada, o facto de a densidade de corrente aumentar ligeiramente indica a ocorrência de corrosão por picada metaestável, dentro dos poros e ao mesmo tempo que essa corrosão por picada é estabilizada pela parede dos poros, durante o processo de polarização anódica.

Fojt *et al.* [4] verificaram nos seus estudos comportamentos semelhantes para porosidades entre 24 e 33% numa liga porosa de Ti39Nb, processada por metalurgia dos pós. Estes autores verificaram também que materiais porosos com uma porosidade até 15% apresentam um comportamento à corrosão semelhante a materiais densos.

Xie *et al.* [11] nos seus estudos no comportamento à corrosão de uma liga porosa de TiMo, obtida por sinterização a laser, numa solução de 0,9% em peso de NaCl a 37°C, verificaram que as amostras com baixa porosidade apresentavam um comportamento típico de autopassivação, enquanto que, as amostras com elevada porosidade apresentavam várias transições do estado ativo para passivo, onde posteriormente, tendiam a passivar, indicando assim, a formação de um filme de óxido passivo. Contudo, este filme de óxido não é suficientemente protetor quando imerso no eletrólito. Os autores também observaram que a gama de valores de passivação diminuía com o aumento da porosidade, diminuindo o patamar de passivação.

Pelos valores obtidos na tabela 12, pode ver-se que o Ti denso apresentou o menor valor de potencial de corrosão e as espumas Ti30 apresentaram um $E_{(i=0)}$ mais nobre. No entanto Seah *et al.* [55] verificaram que o potencial de potencial de corrosão diminui com a diminuição da porosidade. Segundo estes autores, este comportamento é influenciado pela morfologia dos poros. Estes autores assumem que as espumas com porosidade elevada são caracterizadas por possuírem poros grandes, abertos e interligados, sendo locais para o eletrólito se mover livremente, ao invés de espumas com porosidade mais baixa, onde os poros são fechados e isolados, permitindo que o eletrólito estagne, resultando na diminuição do teor de oxigénio. Assim, como o teor de oxigénio escasseia, resulta na formação de uma camada fina de óxido, ao invés das espumas com porosidade elevada, onde a quantidade de oxigénio é maior. Isto acontece devido à grande afinidade do titânio para reagir com o oxigénio, resultando na capacidade de o filme passivo se repassivar quase instantaneamente num ambiente com oxigénio apesar das irregularidades presentes nas estruturas porosas. Neste estudo, através das micrografias do microscópio ótico pode observar-se que nas espumas de Ti30 há a presença de poucos poros, fechados e isolados e nas espumas de Ti50, a porosidade é superior, apesar de não ser bem visível se estes poros estão interligados.

Relativamente aos valores de densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) as espumas, Ti30 e Ti50, apresentam valores superiores comparativamente com o Ti denso. Contudo, estes valores poderão ter sido influenciados pela área exposta ao eletrólito que é superior nos materiais porosos devido à presença dos poros [55]. Os valores de densidade de corrosão foram calculados tendo em conta a área geométrica ($0,6 \text{ cm}^2$) e não a área real exposta. Na realidade, a área exposta das espumas é bastante superior em relação à área geométrica e, sendo assim, se fosse tida em consideração a área real exposta ao invés da área geométrica, o valor da densidade de corrosão das espumas poderia aproximar-se do Ti denso.

Normalmente, os materiais porosos exibem um comportamento à corrosão diferente dos materiais densos, uma vez que, são mais suscetíveis à corrosão do que materiais densos. Os materiais porosos não são apenas suscetíveis de corrosão na sua superfície, sendo-o também dentro dos poros [2,57]. Além disso, a resistência à corrosão dos materiais porosos dependem das características dos poros: da sua área superficial e morfologia. De referir que também o ambiente onde estão inseridos é um fator a ter em consideração.

5.4.3. Polarização cíclica

Na figura 23 estão apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmica cíclica obtidas para as espumas Ti30 e Ti50.

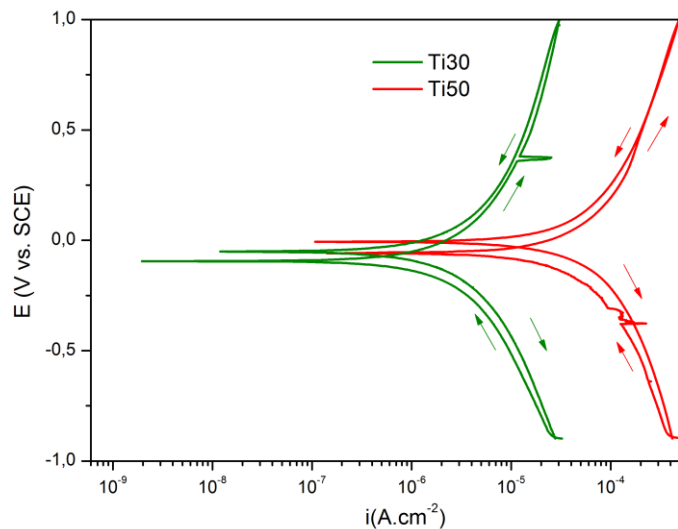


Figura 23. Polarização potenciodinâmica cíclica das espumas.

Pelas curvas de polarização cíclica, pode observar-se que ambas as curvas apresentaram uma evolução semelhante, em que apenas a curva das espumas de Ti50 se deslocou para a direita, indicando uma menor resistência à corrosão. Em ambos os casos, as curvas apresentaram uma curva de histerese negativa, não apresentando sinais de corrosão localizada. A curva de histerese negativa ocorre quando a densidade de corrente é menor no sentido inverso e o potencial final é superior ao potencial inicial [63]. Assim, estas curvas sugerem que o filme passivo danificou-se, mas autorreparou-se e a ocorrência de corrosão localizada não se verificou. Seah *et al.* [55] estudaram a influência da morfologia dos poros no comportamento à corrosão do Ti c.p. em 0,9% de NaCl e verificaram através de polarização cíclica, que não houve tendência para a corrosão localizada. O varrimento inverso mostrou uma excelente resistência para a corrosão localizada não apresentando uma área de histerese positiva, demonstrando assim a capacidade de o titânio se repassar rapidamente.

No entanto, Fojt *et al.* [4] estudaram o comportamento à corrosão de uma liga porosa de Ti39Nb, processada por metalurgia dos pós, e verificaram que até uma porosidade de 15% não houve a ocorrência de corrosão localizada, no entanto, para uma porosidade de 24 e 33% houve

um aumento da densidade de corrente no sentido inverso, verificando-se a ocorrência de corrosão localizada.

5.4.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

Os ensaios de EIS foram realizados ao potencial em circuito aberto após 3h de imersão. Na figura 24 estão apresentados os espectros de EIS na forma de dois diagramas: diagrama de *Nyquist*, figura 24 a), e na forma do diagrama de *Bode*, figura 24 b).

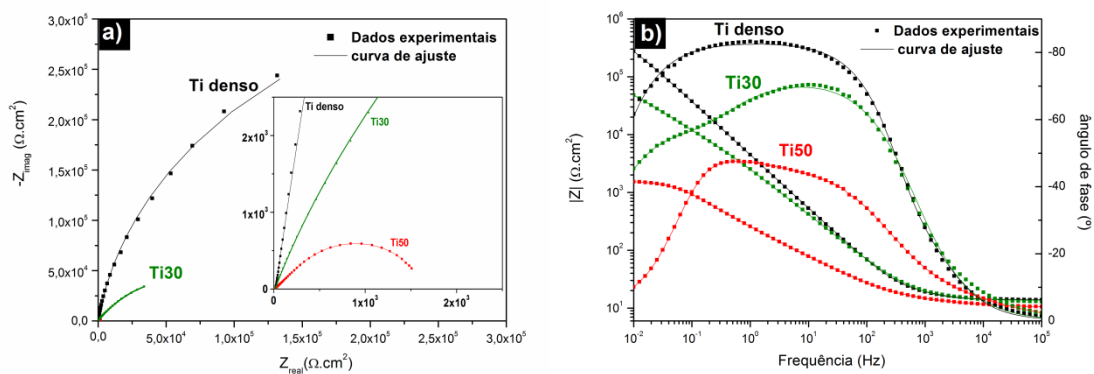


Figura 24. Espectros de EIS: a) Diagrama de *Nyquist*; b) Diagrama de *Bode*.

No diagrama de *Nyquist*, figura 24 a), é possível verificar a existência de um semi círculo para todos os conjuntos de amostras. Para o Ti denso, este semi círculo apresentou um diâmetro maior, o que pode ser interpretado como uma maior resistência à polarização, isto é melhor comportamento à corrosão, quando comparado com as espumas.

Vasilescu *et. al.* [82] estudaram o comportamento à corrosão de novas ligas de titânio densas em soluções fisiológicas, e verificaram, pelo diagrama de *Nyquist*, a formação de um semi círculo grande e incompleto, indicando um comportamento capacitivo do filme.

Este comportamento foi também observado por Bai *et al.* [69] nos seus estudos com Ti c.p. em 0,9% em peso de NaCl.

Em relação às espumas, o diâmetro do semi círculo, no diagrama de *Nyquist*, figura 24 b), foi menor, sendo que para as espumas Ti50 o diâmetro foi ainda menor do que em relação às espumas Ti30. Este comportamento está em concordância com os resultados obtidos nos

ensaios de polarização potenciodinâmica, nos quais a resistência à corrosão do Ti denso foi maior, seguida da espuma de Ti30 e finalmente pela espuma de Ti50.

Segundo o diagrama de *Bode*, apresentado na figura 24 b) pode observar-se que enquanto que o Ti denso apresentou um comportamento capacitivo, verificado pela existência de apenas uma constante de fase, as espumas, mostraram duas constantes de fase com ângulos de fase inferiores a 80° , indicando uma menor resistência à corrosão.

Para baixas frequências, os valores altos de $|Z|$, no caso do Ti denso mostraram uma resistência à corrosão superior à das espumas. O ângulo de fase, no intervalo de médias e baixas frequências, (10^2 - 10^1 Hz) para o caso do Ti denso apresentou valores ligeiramente superiores a 80° indicando assim, um comportamento capacitivo que mostra a formação de uma camada de filme passivo protetor.

Bai *et al.* [69] investigaram o comportamento à corrosão de Ti c.p., processado pelo método de fusão por arco, numa solução de 0,9% em peso de NaCl. Estes autores verificaram resultados semelhantes.

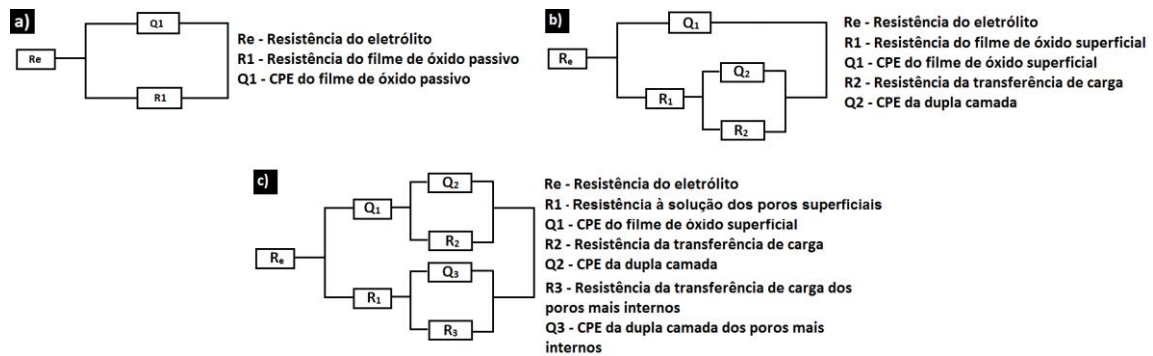
A frequências altas, tanto para o Ti denso como para as espumas, o ângulo de fase apresentou valores próximos de 0° , juntamente com um comportamento constante de $|Z|$ correspondendo à resistência do eletrólito.

No caso das espumas, o diagrama de *Bode* permitiu verificar a existência de duas constantes de fase, que representam numa camada mais externa (frequências médias), a existência de poros a um nível mais interno do sistema (frequências baixas), e a resistência da difusão do eletrólito no interior dos poros, que depende da quantidade e da geometria dos poros.

No caso das espumas Ti50, os valores do ângulo de fase para cada constante de tempo são inferiores aos das espumas Ti30, indicando assim um maior afastamento do comportamento ideal, apresentado no Ti denso.

Para uma melhor interpretação do comportamento eletroquímico, através de EIS, é necessário recorrer a um circuito equivalente, de modo a estimar os diferentes parâmetros de corrosão.

Na figura 25 estão representados os circuitos equivalentes utilizados para cada uma das condições de amostras.



**Figura 25. Circuitos equivalentes utilizados para ajustar os resultados EIS:
a) Ti denso; b) Ti30; c) Ti50.**

O circuito a) da figura 25 é geralmente usado para descrever a presença de apenas uma camada de filme de óxido compacto na superfície do titânio, sendo R_e a resistência do eletrólito, R_1 e Q_1 a resistência e a capacidade do filme de óxido passivo e foi o circuito usado para descrever o comportamento do Ti denso.

O circuito b) da figura 25 foi utilizado para descrever o comportamento da espuma Ti30. O par R_1/Q_1 representa o comportamento da camada de óxido do sistema, incluindo a área superficial dos poros. O segundo par R_2/Q_2 representa a dupla camada elétrica no interior dos poros.

O comportamento das espumas Ti50 foi descrito pelo circuito c) da figura 25, onde R_1 é a resistência à solução dos poros superficiais, Q_1 descreve o comportamento da camada de óxido superficial e o par R_2/Q_2 têm o mesmo significado descrito para as espumas Ti30, sendo que um terceiro par (R_3/Q_3) foi adicionado de modo a descrever o comportamento dos poros mais internos e a sua interligação.

Um elemento de fase constante (CPE, do inglês constant phase element) foi usado nos ajustes em lugar de um condensador, permitindo representar o efeito do desvio do comportamento ideal. De facto, a impedância de um CPE é definida como $Z_{CPE} = [Y_0(j\omega)^n]^{-1}$, onde $-1 \leq n \leq 1$. Quando $n = 1$, $n = 0$ e $n = -1$, a resposta do CPE corresponde a um condensador, a um resistor ou a um indutor, respetivamente. Quando $n \approx 1$, um condensador não ideal pode ser descrito por este elemento, o valor de n é influenciado pela rugosidade e heterogeneidades da superfície [83]. Todos os grupos de amostras apresentaram valores superiores a 0,75.

Os resultados foram ajustados através do *software ZView, versão 2.9*, e estão apresentados na tabela 14. A qualidade dos ajustes foi avaliada pelo valor de χ^2 que resultou, em todos os casos, inferior a 10^{-4} , indicando um bom ajuste.

Tabela 13. Parâmetros obtidos pelo ajuste dos resultados de EIS aos circuitos equivalentes.

Amostra	R_e ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_1 ($\text{s}^n \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2$)	R_2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_2 ($\text{s}^n \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2$)	R_3 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_3 ($\text{s}^n \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2$)
Ti denso	18 ± 3	$1 \times 10^6 \pm 3 \times 10^5$	$3,1 \times 10^5 \pm 8,9 \times 10^6$	-	-	-	-
Ti 30	16 ± 5	$2 \times 10^4 \pm 6 \times 10^3$	$7,7 \times 10^5 \pm 1,0 \times 10^5$	$1,5 \times 10^5 \pm 5,3 \times 10^4$	$5,4 \times 10^5 \pm 1,9 \times 10^5$	-	-
Ti 50	12 ± 3	20 ± 11	$7,2 \times 10^4 \pm 3,9 \times 10^4$	$1,5 \times 10^3 \pm 2,6 \times 10^2$	$1,4 \times 10^4 \pm 1,2 \times 10^4$	$1,4 \times 10^3 \pm 1,2 \times 10^3$	$1,1 \times 10^3 \pm 7,5 \times 10^4$

Pelos valores da tabela 13 verificou-se que os valores da resistência e da capacidade da camada compacta do Ti denso foram superiores e inferiores, respetivamente, à das espumas. Baixas capacidades associadas a altas resistências indicam um bom comportamento eletroquímico à corrosão [11].

Comparando os valores de Q_1 , que estão associados com a camada de óxido à superfície, e no caso das espumas, considerando a área superficial dos poros, observou-se que o Ti denso apresentou valores inferiores, mostrando que o filme de óxido neste sistema tem melhores propriedades protetoras. Os poros presentes nas espumas poderão estar a afetar o crescimento do filme passivo à superfície, o que explicaria os valores mais altos de capacidade nestes materiais.

Os valores de resistência total do sistema para o Ti denso e para as espumas Ti30 e Ti50 foram na ordem de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$, respetivamente. Estes resultados mostram que com o aumento da porosidade, o filme de óxido superficial tornou-se menos protetor. Este fenómeno poderá estar associado à maior dificuldade que o eletrólito tem em penetrar e preencher os poros das espumas, retardando o crescimento do filme passivo e afetando assim as suas características.

Em relação às espumas, os valores de R_2 são superiores no caso das espumas Ti30, enquanto que, os valores de Q_2 são inferiores. Este comportamento poderá ser explicado pela quantidade, tamanho e geometria dos poros. Uma vez que, nas espumas de Ti30 os poros são maiores, contudo fechados e em menor quantidade, permitem uma fácil penetração do eletrólito e a facilidade para a formação de um filme de óxido mais protetor. Relativamente ao par R3/CPE das espumas Ti50, os valores de R_3 são ligeiramente inferiores a R_2 enquanto que os valores de Q_3 são uma ordem de grandeza superior a Q_2 . Este facto deve-se à complexa geometria dos poros mais internos e também ao facto de estes se poderem encontrar interligados, dificultando a penetração do eletrólito e, por isso, a estabilidade e a formação do filme de óxido é dificultada. Isto resulta na diminuição das propriedades protetoras deste filme de óxido formado no interior destes poros.

Sabe-se que para valores de resistência total do sistema (R_p) superiores ou iguais a $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, indicam a formação de um filme óxido no estado passivo. Ao contrário, valores de R_p inferiores a $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ indicam uma superfície no estado ativo, ou seja, um filme de óxido instável [84,85].

Tendo em conta os valores da resistência total do sistema, a superfície do titânio denso ($R_p \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$) encontra-se num estado passivo, resultado da formação de um filme de óxido protetor, enquanto que nas espumas Ti30 e Ti50, o filme ainda está em processo de formação, tornando-o num filme menos protetor.

É importante salientar que a diminuição da resistência total do sistema com o aumento da porosidade poderá dever-se à diferença entre a área geométrica e a área real exposta das espumas, uma vez que, nas espumas com a presença dos poros, a área de contacto com o eletrólito aumenta [4].

Assim, se os valores obtidos pelos ajustes dos circuitos equivalentes fossem calculados tendo em consideração a área real exposta e não a área geométrica, os espectros de EIS poderiam deslocar-se para valores mais próximos dos do Ti denso.

Xie *et al.* [11], estudaram o comportamento à corrosão de uma liga de TiMo numa solução de NaCl (0,9% peso) com porosidade de 24 e 32%, através da técnica EIS. Os autores ajustaram os dados experimentais com o circuito equivalente descrito na figura 25 b).

Com este circuito equivalente verificaram que com o aumento da porosidade, a resistência da camada superficial diminuiu, enquanto que, a capacidade aumentou. Para a dupla camada elétrica, no interior dos poros, observaram uma diminuição mais acentuada da resistência e um aumento nos valores da capacidade. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos neste estudo.

Num outro estudo, Fojt *et al.* [4] investigaram o comportamento à corrosão de uma liga porosa de Ti39Nb numa solução de NaCl (0,15 mol/L) verificando também uma diminuição na resistência total do sistema com o aumento da porosidade. Os autores justificaram este comportamento baseando-se na diferença entre a área geométrica e a área real de contacto com o eletrólito, que é superior nas amostras porosas, devido à presença dos poros.

5.5. Caracterização microestrutural das superfícies corroídas

Na figura 26 estão apresentadas as micrografias obtidas por MEV do Ti denso e das espumas Ti30 e Ti50, após testes eletroquímicos, nomeadamente, polarização potenciodinâmica.

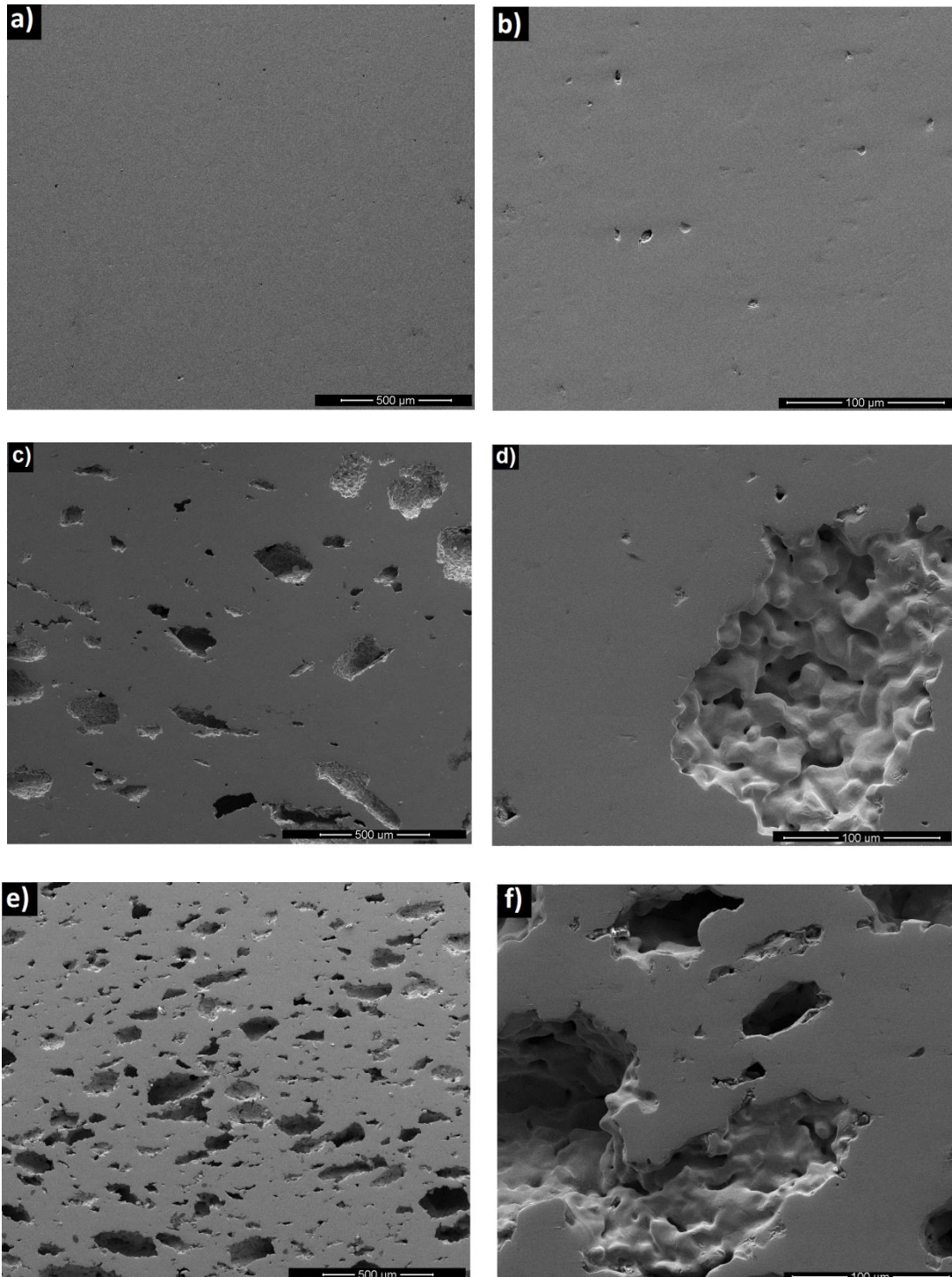


Figura 26. Micrografias das superfícies, após ensaios de corrosão, obtidas por MEV (SE): a e b) Ti denso; c e d) Ti30; e e f) Ti50.

Através das micrografias de MEV da figura 26, pode-se observar uma superfície bastante homogénea sem presença de picadas, fissuras ou qualquer outro tipo de defeitos, para todas as amostras, após os ensaios de polarização potenciodinâmica.

Nas espumas de Ti30 e de Ti50 pode-se observar também que dentro dos poros não se verificou qualquer tipo de alteração devido aos testes eletroquímicos.

6. Conclusões

Neste trabalho foi realizado um estudo do comportamento à corrosão de espumas de Ti, processadas por metalurgia dos pós, usando a técnica de *space holder*, numa solução de NaCl (0,9% em peso).

Dentro das limitações deste trabalho, pode-se concluir:

- A porosidade real obtida nas espumas foi de 24 e 34% para uma porosidade nominal de 30 e 50%, respetivamente;
- Com o aumento da porosidade verificou-se uma diminuição do tamanho de poros, com uma clara interligação entre eles;
- Através dos testes de polarização potenciodinâmica verificou-se que o titânio denso apresenta um patamar de passivação que mostra claramente a formação de um filme protetor. No caso das espumas não foi verificado um patamar de passivação definido, mas a existência de uma zona de relativa estabilidade da corrente no domínio anódico, indicando que o filme passivo nas espumas é menos estável que o formado no titânio denso;
- Nos testes de polarização potenciodinâmica foi também verificado que existe um aumento da velocidade de corrosão (i_{corr}) com o aumento da porosidade;
- Os testes de polarização cíclica permitiram verificar que as espumas de Ti não apresentaram evidências de corrosão localizada;
- Os testes de Espetroscopia de impedância eletroquímica, em concordância com os testes de polarização potenciodinâmica, mostraram que a superfície do titânio denso apresentou um filme de óxido compacto protetor. Para as espumas, embora exista a formação de um filme de óxido, este parece menos estável e apresenta propriedades protetoras inferiores às do Ti denso;
- Embora todos os testes eletroquímicos revelem um melhor comportamento à corrosão do titânio denso, comparativamente com as espumas, é importante ter em conta que este comportamento pode estar seriamente influenciado pela diferença entre a área geométrica e a área real de contacto com o eletrólito, que no caso das espumas é maior. A inclusão desta área de contacto real no cálculo dos parâmetros eletroquímicos, para o caso das espumas, pode levar a um aumento das propriedades de corrosão.

Trabalhos Futuros

Como perspectiva de trabalhos futuros seria importante ter em consideração alguns aspetos, nomeadamente os que se seguem:

- Processamento de espumas com níveis de porosidade superiores;
- Caracterização detalhada das espumas, em termos de geometria, número e distribuição de tamanho de poros através de:
 - Porosimetria de Mercúrio, para determinar o tamanho dos poros e quantidade de poros;
 - Micro-tomografia de raios-X, para obter imagens 3D das espumas de modo a verificar a interligação dos poros;
 - Testes de permeabilidade, para determinar o tempo necessário para que as espumas fiquem totalmente preenchidas pelo eletrólito, para realizar os testes eletroquímicos.
- Realizar testes de EIS para potenciais obtidos na zona de passivação, onde o filme de óxido está completamente formado;
- Realizar testes de imersão com tempos mais longos, medindo-se o OCP, EIS e PD em determinados intervalos de tempo de modo a avaliar a evolução do comportamento à corrosão das espumas, tanto numa solução de NaCl como em soluções fisiológicas mais complexas (PBS, SBF) e assim como estudar a influência da presença de proteínas (BSA);
- Após os ensaios eletroquímicos realizar a caracterização do filme de óxido formado, no Ti denso e nas espumas, através da técnica de XPS;
- Fazer ensaios mecânicos para determinar as propriedades/resistência mecânica das espumas com diferentes níveis de porosidade.

Referências

- [1] W. Niu, C. Bai, G. Qiu, Q. Wang, Processing and properties of porous titanium using space holder technique, *Mater. Sci. Eng. A.* 506 (2009) 148–151.
- [2] G. Xie, F. Qin, S. Zhu, D.V. Louzguine-Lugzin, Corrosion behaviour of porous Ni-free Ti-based bulk metallic glass produced by spark plasma sintering in Hanks' solution, *Intermetallics.* 44 (2014) 55–59.
- [3] M.M. Dewidar, J.K. Lim, Properties of solid core and porous surface Ti–6Al–4V implants manufactured by powder metallurgy, *J. Alloys Compd.* 454 (2008) 442–446.
- [4] J. Fojt, L. Joska, J. Málek, Corrosion behaviour of porous Ti–39Nb alloy for biomedical applications, *Corros. Sci.* 71 (2013) 78–83.
- [5] D.C. Hansen, Metal Corrosion in the Human Body : The Ultimate Bio-Corrosion Scenario, *Electrochem. Soc. Interface.* (2008) 31–34.
- [6] N. Jha, D.P. Mondal, J. Dutta Majumdar, Highly porous open cell Ti-foam using NaCl as temporary space holder through powder metallurgy route, *Mater. Des.* 47 (2013) 810–819.
- [7] Z. Esen, Ş. Bor, Characterization of Ti–6Al–4V alloy foams synthesized by space holder technique, *Mater. Sci. Eng. A.* 528 (2011) 3200–3209.
- [8] H. Shen, L.C. Brinson, A numerical investigation of porous titanium as orthopaedic implant material, *Mech. Mater.* 43 (2011) 420–430.
- [9] G. Ryan, A. Pandit, D.P. Apatsidis, Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications., *Biomaterials.* 27 (2006) 2651–70.
- [10] C. Wen, M. Mabuchi, Y. Yamada, K. Shimojima, Y. Chino, T. Asahina, Processing of biocompatible porous Ti and Mg, *Scr. Mater.* 45 (2001) 1147–1153.
- [11] F. Xie, X. He, S. Cao, M. Mei, X. Qu, Influence of pore characteristics on microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of selective laser sintered porous Ti–Mo alloys for biomedical applications, *Electrochim. Acta.* 105 (2013) 121–129.
- [12] G. Manivasagam, D. Dhinasekaran, A. Rajamanickam, Biomedical Implants : Corrosion and its Prevention - A Review, *Recent Patents Corros. Sci.* 2 (2010) 40–54.
- [13] M. Geetha, A. K. Singh, R. Asokamani, A. K. Gogia, Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review, *Prog. Mater. Sci.* 54 (2009) 397–425.

- [14] Exactech, Hip Anatomy, <http://www.exac.com/patients-caregivers/joint-replacement-surgery/hip-replacement/hip-anatomy> (acedido 1 de Abril de 2014).
- [15] L. Mattei, F. Di Puccio, B. Piccigallo, E. Ciulli, Lubrication and wear modelling of artificial hip joints : A review, *Tribol. Int.* 44 (2011) 532–549.
- [16] X. Liu, P. Chu, C. Ding, Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 47 (2004) 49–121.
- [17] M. Grądzka-Dahlke, J.R. Dąbrowski, B. Dąbrowski, Modification of mechanical properties of sintered implant materials on the base of Co–Cr–Mo alloy, *J. Mater. Process. Technol.* 204 (2008) 199–205.
- [18] M. Wang, Developing bioactive composite materials for tissue replacement, *Biomaterials.* 24 (2003) 2133–2151.
- [19] SEER Training:Structure of Bone Tissue, <http://training.seer.cancer.gov/anatomy/skeletal/tissue.html> (acedido 31 de Março de 2014).
- [20] J.R. Jones, P.D. Lee, L.L. Hench, Hierarchical porous materials for tissue engineering, *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.* 364 (2006) 263–81.
- [21] M. Mour, D. Das, T. Winkler, E. Hoenig, G. Mielke, M.M. Morlock, Advances in Porous Biomaterials for Dental and Orthopaedic Applications, 3 (2010) 2947–2974.
- [22] L. Pazos, P. Corengia, H. Svoboda, Effect of surface treatments on the fatigue life of titanium for biomedical applications, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 3 (2010) 416–24.
- [23] M. Metikos-Huković, Z. Pilić, R. Babić, D. Omanović, Influence of alloying elements on the corrosion stability of CoCrMo implant alloy in Hank’s solution, *Acta Biomater.* 2 (2006) 693–700.
- [24] V.P. Mantripragada, B. Lecka-Czernik, N. A Ebraheim, A.C. Jayasuriya, An overview of recent advances in designing orthopedic and craniofacial implants, *J. Biomed. Mater. Res. A.* 101 (2013) 3349–64.
- [25] I. Gotman, Characteristics of Metals Used in Implants, *J. Endourol.* 11 (1997) 383–389.
- [26] F. Xie, X. He, S. Cao, X. Qu, Structural and mechanical characteristics of porous 316L stainless steel fabricated by indirect selective laser sintering, *J. Mater. Process. Technol.* 213 (2013) 838–843.

- [27] S.R. Paital, N.B. Dahotre, Calcium phosphate coatings for bio-implant applications: Materials, performance factors, and methodologies, *Mater. Sci. Eng. R Reports*. 66 (2009) 1–70.
- [28] J.P.R.S. Lakes, *Biomaterials An Introduction*, Third Edit, Springer.
- [29] J.L.K. Nadim James Hallab, Joshua J. Jacobs, *Biomaterials Science An Introduction to Materials in Medicine*, Second Edi, Elsevier Academic Press, 2004.
- [30] S.K. Tiwari, T. Mishra, M.K. Gunjan, a. S. Bhattacharyya, T.B. Singh, R. Singh, Development and characterization of sol–gel silica–alumina composite coatings on AISI 316L for implant applications, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2007) 7582–7588.
- [31] S. Mischler, A.I. Mun, Wear of CoCrMo alloys used in metal-on-metal hip joints : A tribocorrosion appraisal, *Wear* 297 (2013) 1081–1094.
- [32] Joseph D. Bronzino, *The Biomedical Engineering Handbook*, Second Edition, 2000.
- [33] K. Kato, S. Ochiai, A Yamamoto, Y. Daigo, K. Honma, S. Matano, Novel multilayer Ti foam with cortical bone strength and cytocompatibility., *Acta Biomater.* 9 (2013) 5802–9.
- [34] Z. Doni, A. C. Alves, F. Toptan, J.R. Gomes, A. Ramalho, M. Buciumeanu, Dry sliding and tribocorrosion behaviour of hot pressed CoCrMo biomedical alloy as compared with the cast CoCrMo and Ti6Al4V alloys, *Mater. Des.* 52 (2013) 47–57.
- [35] B.K.C. Ganesh, N. Ramanaih, P. V. Chandrasekhar Rao, Dry Sliding Wear Behavior of Ti–6Al–4V Implant Alloy Subjected to Various Surface Treatments, *Trans. Indian Inst. Met.* 65 (2012) 425–434.
- [36] S. I. da S. Gonçalves, Resistência à Fadiga de Ligações metal-cerâmico em Restaurações Dentárias com Recurso a Interfaces Compósitas, *Dissertação de Mestrado em Engenharia Biomédica na Universidade do Minho*, 2011.
- [37] Y. Jun, K. Choi, Design of patient-specific hip implants based on the 3D geometry of the human femur, *Adv. Eng. Softw.* 41 (2010) 537–547.
- [38] M.N. Rahaman, A. Yao, B.S. Bal, J.P. Garino, M.D. Ries, *Ceramics for Prosthetic Hip and Knee Joint Replacement*, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 1965–1988.
- [39] F. A. España, V.K. Balla, S. Bose, A. Bandyopadhyay, Design and fabrication of CoCrMo alloy based novel structures for load bearing implants using laser engineered net shaping, *Mater. Sci. Eng. C.* 30 (2010) 50–57.
- [40] A. Mansourighasri, N. Muhamad, A. B. Sulong, Processing titanium foams using tapioca starch as a space holder, *J. Mater. Process. Technol.* 212 (2012) 83–89.

- [41] O. Smorygo, A. Marukovich, V. Mikutski, Gokhale, G.J. Reddy, J.V. Kumar, High-porosity titanium foams by powder coated space holder compaction method, *Mater. Lett.* 83 (2012) 17–19.
- [42] N. Bekoz, E. Oktay, Effects of carbamide shape and content on processing and properties of steel foams, *J. Mater. Process. Technol.* 212 (2012) 2109–2116.
- [43] I. Mutlu, E. Oktay, Production and aging of highly porous 17-4 PH stainless steel, *J. Porous Mater.* 19 (2011) 433–440.
- [44] J.S. Lee, K.H. Choi, H. Do Ghim, S.S. Kim, D.H. Chun, H.Y. Kim, Role of molecular weight of atactic poly(vinyl alcohol) (PVA) in the structure and properties of PVA nanofabric prepared by electrospinning, *J. Appl. Polym. Sci.* 93 (2004) 1638–1646.
- [45] S. Jiang, S. Liu, W. Feng, PVA hydrogel properties for biomedical application, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 4 (2011) 1228–33.
- [46] B.M. Bram, C. Stiller, H.P. Buchkremer, D. Stöver, H. Baur, D. Ag, High-Porosity Titanium, Stainless Steel, and Superalloy Parts, *Adv. Eng. Mater.* 2 (2000) 196–199.
- [47] G. Kotan, A. Bor, Production and Characterization of High Porosity Ti-6Al-4V Foam by Space Holder Technique in Powder Metallurgy, 31 (2007) 149–156.
- [48] M. Dewidar, H.F. Mohamed, J. Lim, A new approach for manufacturing a high porosity Ti-6Al-4V scaffolds for biomedical applications, *Mater. Sci. Technol.* 24 (2008) 931–935.
- [49] W. Ponds, Biomimetic porous titanium scaffolds for orthopedic and dental applications, *Biomimectis, Learning from Nature*, (2010) pp. 415–451.
- [50] F.X. Xie, X.B. He, S.L. Cao, X. Lu, X.H. Qu, Structural characterization and electrochemical behavior of a laser-sintered porous Ti-10Mo alloy, *Corros. Sci.* 67 (2013) 217–224.
- [51] H. Shen, S.M. Oppenheimer, D.C. Dunand, L.C. Brinson, Numerical modeling of pore size and distribution in foamed titanium, (2006) 933–944.
- [52] M.S. Aly, Effect of pore size on the tensile behavior of open-cell Ti foams: Experimental results, *Mater. Lett.* 64 (2010) 935–937.
- [53] B. Ye, D.C. Dunand, Titanium foams produced by solid-state replication of NaCl powders, *Mater. Sci. Eng. A.* 528 (2010) 691–697.
- [54] F. Xie, X. He, X. Lu, S. Cao, X. Qu, Preparation and properties of porous Ti-10Mo alloy by selective laser sintering, *Mater. Sci. Eng. C. Mater. Biol. Appl.* 33 (2013) 1085–90.
- [55] K.H.W. Seah, R. Thampuran, The influence of pore morphology on Corrosion, *Corros. Sci.* 40 (1998) 547–556.

- [56] R. Menini, M.-J. Dion, S.K.V. So, M. Gauthier, L.-P. Lefebvre, Surface and corrosion electrochemical characterization of titanium foams for implant applications, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) B13.
- [57] H.L. Bi, C.Z. Yu, P. Cao, Y.H. He, Porous Ti-6Al-4V Alloy Prepared by a Press-and-Sinter Process, *Key Eng. Mater.* 520 (2012) 76–81.
- [58] L.M.R. de Vasconcellos, F.N. Oliveira, D.D.O. Leite, L.G.O. de Vasconcellos, R.F. do Prado, C.J. Ramos, et al., Novel production method of porous surface Ti samples for biomedical application., *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 23 (2012) 357–64.
- [59] H. Güteryüz, H. Çimenoglu, Effect of thermal oxidation on corrosion and corrosion–wear behaviour of a Ti–6Al–4V alloy, *Biomaterials.* 25 (2004) 3325–3333.
- [60] Stephan Wolynec, *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*, Primeira Edição, Editora da Universidade de São Paulo, 2003.
- [61] B.D. Ratner, *Biomaterials Science*, 2nd Editio, Elsevier Academic Press, 2004.
- [62] L. Dieter, *Corrosion and surface chemistry of metals*, EPFL PRESS, 2007.
- [63] W. Stephen Tait, *An Introduction to Electrochemical Corrosion Testing For Practicing Engineers and Scientists*, PairODocs Publications, 1994.
- [64] J.R. Davis, D.& Associates, eds., *Corrosion Understanding the Basics*, 2000.
- [65] William F. Smith, *Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais*, Terceira Edição, 1998.
- [66] U.K. Mudali, T.M. Sridhar, B. Raj, Corrosion of bio implants, 28 (2003) 601–637.
- [67] S. Tamilselvi, V. Raman, N. Rajendran, Corrosion behaviour of Ti–6Al–7Nb and Ti–6Al–4V ELI alloys in the simulated body fluid solution by electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta.* 52 (2006) 839–846.
- [68] A.I. Karayan, S.-W. Park, K.-M. Lee, Corrosion behavior of Ti–Ta–Nb alloys in simulated physiological media, *Mater. Lett.* 62 (2008) 1843–1845.
- [69] Y. Bai, Y.L. Hao, S.J. Li, Y.Q. Hao, R. Yang, F. Prima, Corrosion behavior of biomedical Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy in different simulated body solutions., *Mater. Sci. Eng. C. Mater. Biol. Appl.* 33 (2013) 2159–67.
- [70] V. A. Alves, R.Q. Reis, I.C.B. Santos, D.G. Souza, T. de F. Gonçalves, M. A. Pereira-da-Silva, et al., In situ impedance spectroscopy study of the electrochemical corrosion of Ti and Ti–6Al–4V in simulated body fluid at 25°C and 37°C, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2473–2482.

- [71] P. Balbinotti, E. Gemelli, G. Buerger, S.A. De Lima, J. De Jesus, N.H.A. Camargo, Microstructure development on sintered Ti/HA biocomposites produced by powder metallurgy, *Mater. Res.* 14 (2011) 384–393.
- [72] P.M. Schaber, J. Colson, S. Higgins, D. Thielen, B. Anspach, J. Brauer, Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel, *Thermochim. Acta.* 424 (2004) 131–142.
- [73] L. Stradella, M. Argentero, A study of the thermal decomposition of urea , of related compounds and thiourea using DSC and TG-EGA, *Thermochim. Acta.* 219 (1993) 315–323.
- [74] J.M. Jones, A.N. Rollinson, Thermogravimetric evolved gas analysis of urea and urea solutions with nickel alumina catalyst, *Thermochim. Acta.* 565 (2013) 39–45.
- [75] H.L. Sara Sebelius, Tan Thanh Le, Lars J. Pettersson, Identification of urea decomposition from an SCR perspective; A combination of experimental work and molecular modeling, *Chem. Eng. J.* 231 (2013) 220–226.
- [76] L. Bolzoni, T. Weissgaerber, B. Kieback, E.M. Ruiz-Navas, E. Gordo, Mechanical behaviour of pressed and sintered CP Ti and Ti-6Al-7Nb alloy obtained from master alloy addition powder., *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 20 (2013) 149–61.
- [77] B.B. Panigrahi, V.V. Dabhade, M.M. Godkhindi, Thermal expansion behaviour of nanocrystalline titanium powder compacts, *Mater. Lett.* 59 (2005) 2539–2541.
- [78] V. Dabhade, B.B. Panigrahi, M.M. Godkhindi, T.R. Rama Mohan, P. Ramakrishnan, Dilatometry of attrition milled nanocrystalline titanium powders, *Mater. Res. Bull.* 41 (2006) 2111–2122.
- [79] N. Tuncer, G. Arslan, E. Maire, L. Salvo, Investigation of spacer size effect on architecture and mechanical properties of porous titanium, *Mater. Sci. Eng. A.* 530 (2011) 633–642.
- [80] W. Yan, C.L. Pun, Spherical indentation of metallic foams, *Mater. Sci. Eng. A.* 527 (2010) 3166–3175.
- [81] Y. Bai, S.J. Li, F. Prima, Y.L. Hao, R. Yang, Electrochemical corrosion behavior of Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy in a simulated physiological environment, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 4035–4040.
- [82] C. Vasilescu, S.I. Drob, E.I. Neacsu, J.C. Mirza Rosca, Surface analysis and corrosion resistance of a new titanium base alloy in simulated body fluids, *Corros. Sci.* 65 (2012) 431–440.
- [83] N. Figueira, T.M. Silva, M.J. Carmezim, J.C.S. Fernandes, Corrosion behaviour of NiTi alloy, *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 921–926.
- [84] D. Mareci, R. Chelariu, D.-M. Gordin, G. Ungureanu, T. Gloriant, Comparative corrosion study of Ti-Ta alloys for dental applications., *Acta Biomater.* 5 (2009) 3625–3639.

- [85] D. Mareci, S.I. Strugaru, S. Iacoban, G. Bolat, C. Munteanu, Behavior of Dental/Implant Alloys in Commercial Mouthwash Solution Studied by Electrochemical Techniques, J. Mater. Eng. Perform. 22 (2012) 882–889.