



Universidade do Minho  
Escola de Engenharia

Margarida Azevedo Ferreira

Desenvolvimento e Caracterização  
de Biocompósitos de Ti-TiO<sub>2</sub>-HAP





Universidade do Minho  
Escola de Engenharia

Margarida Azevedo Ferreira

Desenvolvimento e Caracterização  
de Biocompósitos de Ti-TiO<sub>2</sub>-HAP

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

Trabalho efetuado sob a orientação da  
Professora Doutora Ana Maria Pires Pinto

Esta dissertação é dedicada aos meus pais...



## **Agradecimentos**

Em primeiro, eu gostaria de agradecer à professora Ana Maria Pires Pinto, minha orientadora, por me permitir integrar este projeto, pelo seu incentivo, consideração, orientação e confiança no meu trabalho.

Ao professor Fatih Toptan e à Alexandra Alves por todo o tempo despendido comigo, pela paciência e esclarecimento de dúvidas, e pela confiança depositada em mim.

À professora Ana Senos por ter efetuado os ensaios de dilatométrica na Universidade de Aveiro.

Ao Eng<sup>o</sup> Oscar Carvalho e Eng<sup>o</sup> Paulo Pinto pela ajuda com os fornos.

Ao Miguel, do laboratório de metalurgia, um muito obrigado por toda a ajuda despendida e por estar sempre disposto a ajudar.

Um obrigado especial à minha família, em especial à minha mãe, ao meu pai e ao meu irmão pelo seu apoio incondicional e por me reconfortarem e incentivarem sempre que necessário tanto no decorrer desta dissertação como também durante todo o meu percurso académico.

Finalmente, a todos os meus amigos, por estarem sempre ao meu lado com uma palavra amiga e por me animarem sempre que necessário. Um obrigado especial ao Joel e à Salomé por me terem sempre incentivado e apoiado nos piores e melhores momentos.



## Resumo

O titânio e as suas ligas são dos materiais mais utilizados em implantes dentários e ortopédicos devido às suas propriedades mecânicas, resistência à corrosão e biocompatibilidade. No entanto, a falta de bioatividade e a baixa resistência à tribocorrosão do titânio constituem uma limitação à sua aplicação em implantes biomédicos. Atualmente, têm sido desenvolvidos vários estudos com o intuito de minimizar estes problemas, nomeadamente recorrendo a revestimentos de hidroxiapatite (HAP) ou de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) assim como compósitos de Ti-HAP ou Ti-TiO<sub>2</sub>. A HAP tem a função de aumentar a bioatividade do implante, no entanto, esta apresenta baixa resistência mecânica. Por sua vez, os óxidos de titânio apresentam uma elevada resistência ao desgaste. Visto isto, a produção de compósitos híbridos Ti-HAP-TiO<sub>2</sub> surge assim como uma solução promissora para o fabrico de implantes, aumentando assim tanto a bioatividade como a resistência à tribocorrosão. Assim, este trabalho tem como objetivos o processamento de compósitos de Ti-TiO<sub>2</sub>-HAP para aplicações em implantes dentários e a avaliação do seu comportamento à tribocorrosão.

Para a concretização destes objetivos foram produzidos, por metalurgia dos pós convencional, compósitos de Ti-5HAP (%vol.), Ti-5TiO<sub>2</sub> (%vol.) e Ti-5TiO<sub>2</sub>-5HAP (%vol.). O comportamento à corrosão dos compósitos foi avaliado através da técnica de potencial de circuito aberto e de polarização potenciodinâmica numa solução de Cloreto de Sódio (NaCl) 0,9% peso a 37°C ± 2°C. Os testes de tribocorrosão foram efetuados usando como contra-corpo uma esfera de alumina com 10 mm de diâmetro, com 10 N de carga normal, 1 Hz de frequência e 3 mm de comprimento total; o ensaio, realizado numa solução de Cloreto de Sódio (NaCl) 0,9% peso a 37°C ± 2°C, teve a duração de 30 minutos. Estes testes foram efetuados sob condições de potencial de circuito aberto. Foi efetuada a caracterização estrutural e mecânica dos compósitos bem como a análise das superfícies após os ensaios de corrosão e tribocorrosão.

Os resultados obtidos mostram que o Ti acelera a decomposição da HAP. No que diz respeito ao comportamento à corrosão dos compósitos Ti-HAP, verifica-se um efeito negativo, uma vez que os poros criados pela decomposição da HAP não possibilitam a formação de um patamar de passivação e aumentam consideravelmente a velocidade de corrosão. No caso dos compósitos Ti-TiO<sub>2</sub>, não se verificou uma influência significativa nem no comportamento à corrosão nem à tribocorrosão, pois devido à aglomeração das partículas de TiO<sub>2</sub>, estas são removidas durante o desgaste.



## Abstract

Titanium and its alloys are the most used materials in dental and orthopaedic implants due to their good mechanical properties, excellent corrosion resistance and biocompatibility. However, the lack of bioactivity and the low tribocorrosion resistance are the limitations on biomedical implants. Recently, several studies have been developed in order to minimize these problems by applying hydroxyapatite (HAP) and titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) coatings, as well as developing Ti-HAP or Ti-TiO<sub>2</sub> composite structures. HAP has the function of increasing the implant bioactivity, however, it has a low mechanical resistance. On the other hand, titanium oxides have a high wear resistance. Thus, Ti-TiO<sub>2</sub>-HAP hybrid composites are considered as an effective solution for the biomedical implants giving the opportunity of increasing both bioactivity and tribocorrosion resistance. Thus, the main objective of this work was the production of Ti-TiO<sub>2</sub>-HAP composites for dental implants and to study its tribocorrosion behaviour.

To accomplish these objectives, Ti-5HAP (%vol.), Ti-5TiO<sub>2</sub> (%vol.) and Ti-5TiO<sub>2</sub>-5HAP (%vol.) composites were produced by conventional powder metallurgy. The corrosion behaviour of the composites was analyzed by open circuit potential and potentiodynamic polarization techniques in a sodium chloride solution (NaCl) 0.9% wt. at 37°C ± 2°C. The tribocorrosion tests were performed using an alumina ball with 10 mm of diameter as a counter material, under 10 N normal load, 1 Hz frequency and 3 mm of total stroke length with a total sliding time of 30 minutes, in a sodium chloride solution (NaCl) 0,9% wt. at 37°C ± 2°C, by measuring open circuit potential before, during and after sliding. The structural and mechanical characterization of the composites, as well as the surfaces analysis, was performed after the corrosion and tribocorrosion tests.

Results showed that the presence of Ti increases the decomposition rate of HAP. Regarding corrosion and tribocorrosion behaviour, it was noticed a negative effect with the addition of HAP, once that the pores induced by the HAP decomposition did not allow obtaining a passivation plateau and by increasing the corrosion rate. On the other hand, the presence of TiO<sub>2</sub> did not significantly affect the corrosion and tribocorrosion behaviour mainly due to the agglomerations of TiO<sub>2</sub> particles resulting in pulling out of the particles during sliding.



**Índice**

Agradecimentos.....	V
Resumo.....	vii
Abstract.....	ix
Índice.....	xi
Índice de figuras.....	xiii
Índice de tabelas.....	xv
Lista de Siglas e Nomenclaturas.....	xvii
1. Motivação.....	1
2. Objetivos.....	3
3. Estado da Arte.....	5
3.1. Implantes.....	5
3.1.1. Implantes Dentários.....	6
3.2. Biomateriais.....	7
3.2.1. Titânio.....	7
3.2.2. Dióxido de titânio.....	8
3.2.3. Hidroxiapatite.....	8
3.3. Funcionalização do titânio.....	9
3.3.1. Introdução.....	9
3.3.2. Funcionalização do Ti com HAP.....	9
3.4. Mecanismos de degradação em implantes.....	12
3.4.1. Introdução.....	12
3.4.2. Corrosão.....	12
3.4.3. Tribocorrosão.....	14
4. Materiais e método experimental.....	19
4.1. Materiais.....	19
4.2. Método Experimental.....	20
4.2.1. Ensaio Dilatométrico.....	21
4.2.2. Processamento.....	21
4.2.3. Análise Microestrutural e Mecânica.....	22
4.2.4. Testes de Corrosão.....	23
4.2.5. Testes de Tribocorrosão.....	24

5.	Resultados e Discussão.....	25
5.1.	Dilatometria .....	25
5.2.	Caracterização Estrutural e Mecânica .....	26
5.3.	Comportamento à corrosão .....	32
5.3.1.	Potencial de Circuito Aberto (OCP) .....	32
5.3.2.	Polarização Potenciodinâmica (PD) .....	33
5.3.3.	Caracterização Microestrutural das Superfícies Corroídas .....	35
5.4.	Comportamento à tribocorrosão .....	37
5.4.1.	Processos eletroquímicos.....	37
5.4.2.	Caracterização Microestrutural das Pistas de Desgaste.....	39
6.	Limitações .....	43
7.	Conclusão.....	45
8.	Trabalhos futuros .....	47
9.	Bibliografia.....	49

**Índice de figuras**

Figura 1: Órgãos ou parte de órgãos do corpo humano mais vulgarmente substituídos por implantes [5].	5
Figura 2: Implante dentário [63]	6
Figura 3: Esquema da montagem utilizada nos ensaios de tribocorrosão [45].	14
Figura 4: (a) Evolução do OCP (potencial de circuito aberto com o tempo) antes, durante e após o deslizamento; Evolução do OCP e do COF (b) Ti cp; (c) 0,15 CA e (d) 0,35 CA [58].	15
Figura 5: Ensaio de tribocorrosão para compósitos de Al reforçados com partículas cerâmicas (a) OCP; (b) COF [45].	16
Figura 6: Mecanismo de tribocorrosão em que a superfície se encontra revestida por produtos de desgaste [45].	16
Figura 7: Imagens SEM dos pós de (a) Ti; (b) HAP; (c) TiO <sub>2</sub> .	19
Figura 8: Esquema da metodologia utilizada ao longo do trabalho	20
Figura 9: Geometria das amostras	21
Figura 10: Ciclos térmicos utilizados no processamento do Ti e dos compósitos de Ti.	22
Figura 11: Esquema da montagem utilizada nos ensaios de corrosão.	23
Figura 12: Ensaio de tribocorrosão (a) Esquema do modo de contacto tribológico; (b) Montagem utilizada.	24
Figura 13: Curvas da taxa de contração vs temperatura do Ti, Ti-5HAP, Ti-5TiO <sub>2</sub> e Ti-5TiO <sub>2</sub> -5HAP...	25
Figura 14: Imagens de microscopia ótica das amostras de (a) Ti; (b) Ti-HAP; (c) Ti-TiO <sub>2</sub> e (d) Ti-TiO <sub>2</sub> -HAP.	26
Figura 15: Imagens SEM de amostras de Ti-HAP.	27
Figura 16: Imagens de SEM (a) SE; (b) BSE e (c) espectro EDS das amostras de Ti-HAP.	27
Figura 17: Imagem de SEM (a), (d) SE; (b), (e) BSE e (c), (f) espectro EDS das amostras de Ti-TiO <sub>2</sub> .	28
Figura 18: Micrografia da superfície de Ti-5TiO <sub>2</sub> -5HAP, obtidas por SEM (a) visão geral; (b) detalhe.	28
Figura 19: Espetros de XRD dos pós de HAP e de uma amostra de HAP sinterizada a 1300°C.	29
Figura 20: (a) SEM e (b) espectro EDS da amostra de HAP sinterizada a 1300°C.	30
Figura 21: Espectro de XRD da amostra Ti-50HAP.	30
Figura 22: Durezas dos compósitos e do titânio.	31
Figura 23: Evolução do OCP com o tempo de imersão para o Ti, Ti-5HAP, Ti-5TiO <sub>2</sub> e Ti-5TiO <sub>2</sub> -5HAP em NaCl a 37°C.	32

Figura 24: Curvas de polarização potenciodinâmica para o Ti, Ti-5TiO <sub>2</sub> , Ti-5HAP e Ti-5TiO <sub>2</sub> -5HAP em NaCl a 37°C. ....	33
Figura 25: Imagens de Microscópio Ótico das amostras de (a) Ti; (b) Ti-5HAP; (c) Ti-5TiO <sub>2</sub> ; (d) Ti-5TiO <sub>2</sub> -5HAP. ....	35
Figura 26: Imagem de SEM do Ti-5HAP (a) BSE, (b) SE, (c) espectro EDS; Ti-5TiO <sub>2</sub> (d) BSE, (e) SE, (f) espectro EDS; Ti-5TiO <sub>2</sub> -5HAP (g) BSE, (h) SE, (i) espectro EDS. ....	36
Figura 27: Evolução do COF juntamente com o OCP antes, durante e depois do deslizamento para as amostras de Ti, Ti-5TiO <sub>2</sub> e Ti-5TiO <sub>2</sub> -5HAP. ....	37
Figura 28: Imagens de Microscópio Ótico das pistas de desgaste das amostras (a) Ti; (b) Ti-TiO <sub>2</sub> e (c) Ti-TiO <sub>2</sub> -HAP. ....	39
Figura 29: Imagens SEM da pista de desgaste (a) Ti; (b) Ti-5TiO <sub>2</sub> e (c) Ti-5TiO <sub>2</sub> -5HAP. ....	40
Figura 30: Imagens SEM e espectros EDS das pistas de desgaste do Ti (a) BSE, (b) SE, (c) EDS; Ti-5TiO <sub>2</sub> (d) BSE, (e) SE, (f) EDS e Ti-5TiO <sub>2</sub> -5HAP (g) BSE, (h) SE, (i) EDS. ....	41
Figura 31: Imagens SEM e espectro EDS das esferas de alumina (a), (b) Ti; (c), (d) Ti-TiO <sub>2</sub> ; (e), (f) Ti-TiO <sub>2</sub> -HAP. ....	42

## Índice de tabelas

Tabela 1: Distribuição do tamanho de partículas .....	19
Tabela 2: Parâmetros utilizados nos ensaios de tribocorrosão.....	24
Tabela 3: Composição da HAP sinterizada a 1300°C.....	30
Tabela 4: Valores de $E_{p=0}$ , $i_{pass}$ e $i_{corr}$ para as amostras de de Ti denso, Ti-TiO <sub>2</sub> , Ti-HAP e Ti-TiO <sub>2</sub> -HAP.....	33
Tabela 5: Valores da largura das pistas de desgaste.....	40



**Lista de Siglas e Nomenclaturas**

$\alpha$ -TCP	$\alpha$ Trifosfato de Cálcio
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alumina
COF	Coeficiente de Atrito
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Fosfato de Cálcio
CaTiO <sub>3</sub>	Titanato de Cálcio
Ca <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Óxido de Titânio de Cálcio
Ca <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	Titanato de Cálcio
ECS	Eléctrodo Calomelano Saturado
EDS	Espetroscopia de dispersão de energia
E <sub>(i=0)</sub>	Potencial de Corrosão
E <sub>OCP</sub>	Potencial de Circuito Aberto
FGM	Compósitos com gradiente funcional
HAP	Hidroxiapatite
HV	Dureza Vickers
i <sub>corr</sub>	Densidade de Corrente de Corrosão
i <sub>pass</sub>	Densidade de Corrente de Passivação
NaCl	Cloreto de Sódio
OCP	Potencial de Circuito Aberto
OHAP	Oxihidroxiapatite
PD	Polarização Potenciodinâmica
P <sub>3</sub> Ti	Fosforeto de Titânio
PVA	Álcool Polivinílico
rpm	Rotações por Minuto
SEM	Microscopia Eletrónica de Varrimento
TiN	Nitreto de Titânio
Ti <sub>2</sub> N	Nitreto de Titânio
TiO	Óxido de Titânio
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de Titânio
Ti <sub>x</sub> PO <sub>y</sub>	Fosfato de Titânio
TTCP	Tetrafosfato de Cálcio
XRD	Difração de Raios-X



## 1. Motivação

Atualmente, devido ao envelhecimento da população, há cada vez uma maior procura de implantes, pelo que há uma necessidade de melhorar os mesmos para assim promover um maior conforto para o utilizador, assim como uma mais rápida regeneração da parte substituída [1].

O desenvolvimento dos primeiros materiais para implantes biomédicos ocorreu entre 1960 e 1970, sendo que o principal requisito dos mesmos era serem compatíveis com o osso e com o mínimo de toxicidade. Inicialmente, os implantes eram constituídos por um único material, sendo os materiais de elevada pureza para eliminar a libertação de produtos tóxicos e minimizar a corrosão [2].

Com o passar dos anos, foram desenvolvidas novas soluções de forma a melhorar o desempenho dos implantes, nomeadamente a utilização de compósitos e/ou revestimentos, com o intuito de aproximar as propriedades mecânicas do implante às do osso e aumentar a bioatividade [2].

O titânio (Ti) e as ligas de Ti são dos materiais mais usadas em implantes dentários e ortopédicos, devido às suas propriedades mecânicas, resistência à corrosão e biocompatibilidade. No entanto, um dos maiores problemas do Ti e das suas ligas reside na sua baixa resistência ao desgaste, o que se torna numa preocupação a nível clínico. Para além disso, embora o titânio forme facilmente um filme de óxido estável e protetor que lhe confere uma boa resistência à corrosão, verifica-se que ocorre sempre a libertação de iões metálicos dos implantes. Adicionalmente, a baixa bioatividade do Ti e suas ligas dificulta o crescimento ósseo.

Com o intuito de minimizar estes problemas têm sido desenvolvidos vários estudos, nomeadamente recorrendo a revestimentos de hidroxiapatite (HAP) ou de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), assim como compósitos de Ti-HAP ou Ti-TiO<sub>2</sub>.

A utilização de HAP tem a função de aumentar a bioatividade do implante, no entanto, esta apresenta baixa resistência mecânica. Por sua vez, os óxidos de titânio apresentam uma elevada resistência ao desgaste.

A produção de compósitos Ti-HAP-TiO<sub>2</sub> surge assim como uma solução promissora para o fabrico de implantes com propriedades adequadas para um bom desempenho quando em serviço.



## **2. Objetivos**

Este trabalho tem como objetivo o processamento e caracterização de um compósito de Ti-TiO<sub>2</sub>-HAP para aplicação em implantes dentários, de modo a melhorar a resistência à tribocorrosão dos mesmos.



### 3. Estado da Arte

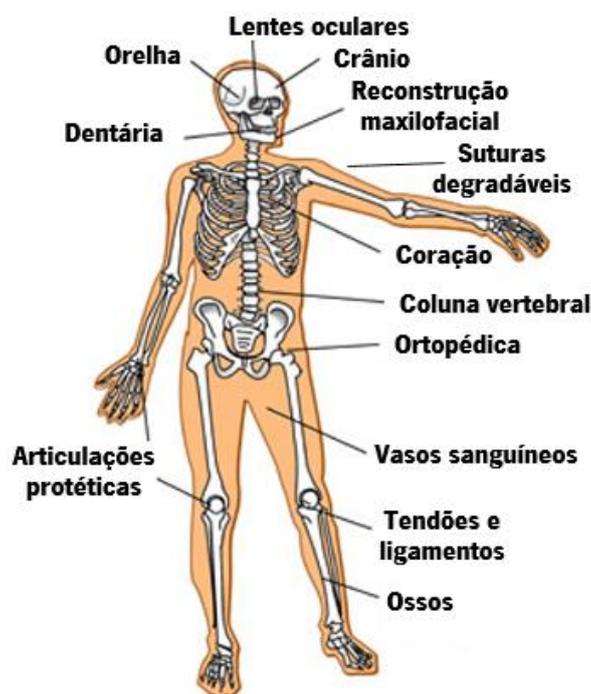
#### 3.1. Implantes

No dia-a-dia, o osso é um componente do corpo humano que está constantemente a ser sujeito a esforços, tendo por isso de possuir elevada resistência mecânica. O osso é constituído, aproximadamente e dependendo do tipo de osso, por 40% de material inorgânico, 35% de material orgânico e 25% de água em volume. A parte inorgânica é constituída maioritariamente por hidroxiapatite e a parte orgânica é constituída principalmente por colagénio tipo I [3].

Devido aos esforços a que os ossos estão sujeitos durante a vida de um indivíduo ou devido a um acidente, estes podem necessitar de ser reparados ou até substituídos, sendo para isso utilizados implantes.

Os implantes são dispositivos introduzidos no interior do corpo humano, que têm como objetivo melhorar a qualidade de vida de um indivíduo. Estes implantes não devem causar nenhum efeito adverso no corpo humano, tais como alergias e infeções. Para além disso, têm de possuir uma boa resistência mecânica para suportar os esforços do dia-a-dia sem fraturarem, e principalmente uma boa resistência à corrosão e ao desgaste. Um implante deve ser capaz de se manter intacto durante um longo período e não deve apresentar nenhum tipo de falha durante a sua utilização [4].

Na Figura 1 estão representados alguns dos órgãos do corpo humano mais vulgarmente substituídos por implantes.



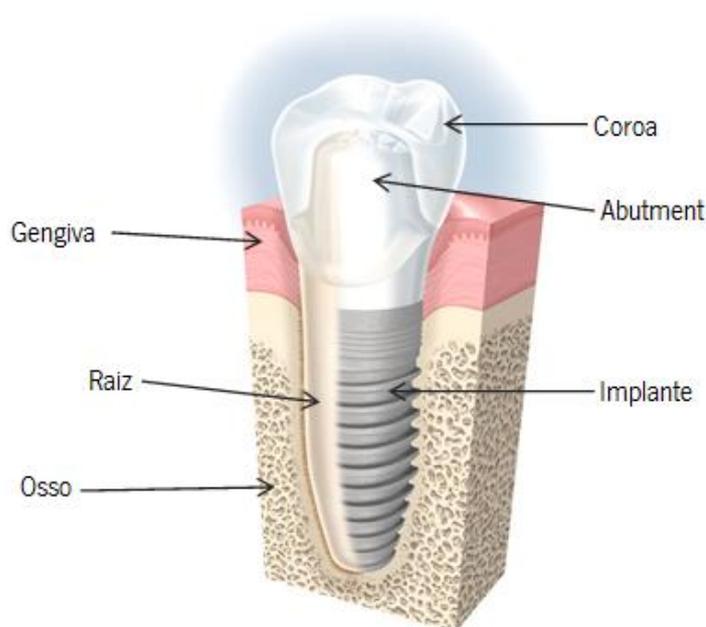
**Figura 1:** Órgãos ou parte de órgãos do corpo humano mais vulgarmente substituídos por implantes [5].

### 3.1.1. Implantes Dentários

Os dentes são o componente mais duro existente no corpo humano, sendo muito importantes a nível de discurso e mastigação. Recentemente também têm ganho muita importância a nível estético, pois devem ser difíceis de distinguir dos dentes naturais, quer a nível de forma, cor ou translucidez. Para além disto, não devem ser tóxicos, devem possuir uma baixa densidade, para não ser mais pesado que um dente natural, devem possuir uma boa resistência mecânica para suportar os esforços do dia-a-dia sem fraturarem, e principalmente devem possuir uma boa resistência à corrosão e ao desgaste. [6,7].

Atualmente, os implantes mais utilizados são os implantes dentários, sendo que os primeiros implantes foram utilizados no Egito, havendo registos de utilização destes implantes que datam 2500 A.C., onde utilizaram uma prótese feita em ouro, ligada a dentes adjacentes. Desde daí foram utilizados vários materiais para implantes dentários, nomeadamente calcite, osso, marfim e dentes transplantados. Os primeiros implantes modernos surgiram em 1809, sendo que estes já possuíam uma raiz que ficava presa ao osso e uma coroa, no entanto estes apresentavam problemas de biocompatibilidade [8].

Um implante dentário é constituído por três partes principais: implante, “*abutment*” e coroa (Figura 2).



**Figura 2:** Implante dentário [63]

Os implantes dentários podem ser divididos em implantes protéticos e em implantes subperiosteais. Os implantes protéticos são implantes colocados no interior do osso, enquanto os implantes subperiosteais são colocados sobre o osso.

### **3.2. Biomateriais**

Os biomateriais são materiais especialmente desenvolvidos para aplicações no interior do corpo humano, sendo que estes não podem ser tóxicos, no caso de implantes ortopédicos e dentários têm de possuir elevada resistência mecânica devido às tensões a que estão sujeitos, devem ser bioativos, permitindo uma maior adesão das células tornando a regeneração da parte substituída mais rápida, têm de possuir elevada resistência à corrosão e elevada resistência à tribocorrosão, principalmente se forem implantes que estejam sujeitos ao desgaste [2,9,10].

Existem quatro categorias de biomateriais, sendo elas, metais, polímeros, cerâmicos e polímeros naturais. No entanto, é possível juntar materiais de classes diferentes, formando uma quinta categoria, os compósitos, sendo esta abordada mais à frente [11].

Os materiais cerâmicos são geralmente utilizados para reparar ou substituir tecidos conjuntivos duros, sendo que o seu sucesso está dependente da ligação com o tecido conjuntivo [11]. Estes são materiais vantajosos pois são materiais biocompatíveis, podem ser fabricados com diferentes formas e, dependendo da porosidade, permitem o crescimento do osso, no entanto, são mais frágeis, sendo por isso geralmente utilizados como revestimento ou reforço [10].

Os metais são muito utilizados em implantes que estão sujeitos a esforços, uma vez que possuem boas propriedades mecânicas e são biocompatíveis. Os materiais metálicos mais utilizados são o aço inoxidável, ligas de cobalto-crômio e ligas de titânio [11]. Estes materiais apresentam elevada resistência à corrosão devido a formarem uma camada de óxido protetora [10]. No entanto é necessário ter em conta o seu comportamento à corrosão, pois esta terá um efeito nocivo no corpo humano.

#### **3.2.1. Titânio**

O titânio começou a ser utilizado em aplicações biomédicas em 1960 e o seu uso tem vindo a aumentar desde os anos 70. Este é maioritariamente utilizado para substituição de articulações, fixação óssea, implantes dentários, “*pacemakers*”, válvulas cardíacas artificiais, etc. No entanto, os implantes que estão sujeitos a esforços são muito suscetíveis de falha devido à fadiga [4].

O titânio é um material muito utilizado em aplicações biomédicas, devido às suas propriedades únicas: baixa densidade, excelente resistência à corrosão, elevada resistência mecânica e biocompatibilidade [1,10,12,13].

Comparativamente a outros metais utilizados em implantes, o titânio possui uma baixa densidade, 4,51, e um módulo de Young relativamente baixo comparativamente a outros materiais utilizados, 110 GPa, o que o torna vantajoso em aplicações biomédicas, pois a diferença entre o módulo de Young do osso e do implante tem de ser a menor possível de modo a evitar “*stress shielding*”, para assim não danificar o osso [1, 6].

No entanto, o titânio possui uma grande desvantagem, que é a sua baixa resistência ao desgaste, o que resulta na libertação de produtos de desgaste que pode levar à falha do implante. Outro problema associado aos implantes de titânio é o facto de que estes quando estão em contacto direto com o osso, não estão só sujeitos a esforços mecânicos mas também ao líquido extracelular e a proteínas. Isto resulta numa libertação lenta mas contínua de iões, que depois de vários anos pode causar citotoxicidade. Para além disto, o titânio não é bioativo, devido à formação de um filme de óxido bioinerte [15,16].

### **3.2.2. Dióxido de titânio**

O dióxido de titânio é um material, que apresenta boa resistência à corrosão e tem a capacidade de destruição e mineralização dos contaminantes orgânicos, propriedades que o tornam adequado para aplicações biomédicas [17].

Outras vantagens é o facto de possuir uma baixa densidade, 4,23, não é tóxico e é quimicamente estável [18].

O TiO<sub>2</sub> possui três formas alotrópicas, sendo elas a brookita, o rutilo e a anatase, no entanto as duas últimas são as mais comuns [19]. A brookita tem uma densidade de 4,13 e apresenta uma estrutura ortorrômbica de corpo centrado [20]. O rutilo apresenta uma estrutura tetragonal simples e uma densidade de 4,25 [21]. A anatase apresenta uma estrutura tetragonal de corpo centrado e possui uma densidade de 3,89 [19,22].

Comparativamente, a anatase é mais vantajosa em relação às outras formas do TiO<sub>2</sub>, pois apresenta uma maior bioatividade, tornando a regeneração da parte substituída mais rápida [16].

### **3.2.3. Hidroxiapatite**

A hidroxiapatite (HAP) é um material que se encontra em grande quantidade nos ossos e nos dentes humanos, representando 99% do cálcio e 80% do fósforo existente no corpo [23]. A HAP é muito utilizado em aplicações biomédicas devido a possuir boa biocompatibilidade e excelente bioatividade, promovendo o crescimento das células uma vez que é quimicamente e

cristalograficamente semelhante ao osso. No entanto, esta só pode ser aplicada em implantes como revestimento ou reforço, pois possui uma resistência mecânica muito baixa [1,24,25].

### **3.3. Funcionalização do titânio**

#### **3.3.1. Introdução**

Um compósito é definido como um material que contém duas ou mais fases, podendo estas ser a uma escala micro ou macro, quimicamente distintas entre si e que possuem uma interface a separá-las [26]. A produção de um compósito tem como objetivo a alteração das propriedades dos materiais, obtendo-se novas e melhores propriedades que não seriam possíveis obter com os materiais isolados [27]. Um fator importante nos compósitos são as ligações que ocorrem entre a matriz e o reforço, sendo que estas podem ser mecânicas ou químicas. As ligações químicas envolvem mecanismos de transporte atômico por difusão, ocorrendo a formação de novos compostos nas interfaces [28]

Os compósitos reforçados com partículas possuem uma maior resistência ao desgaste, melhores propriedades isotrópicas e tem um custo mais baixo. Estes compósitos podem ser produzidos recorrendo a técnicas de metalurgia convencional, tal como, fundição e metalurgia dos pós [28].

O osso é considerado um compósito natural, por esta razão, a única maneira de o tentar reproduzir é através da utilização de compósitos, mais concretamente biocompósitos.

Os biocompósitos são compósitos compatíveis com o corpo humano, sendo estes constituídos por materiais biocompatíveis [29].

#### **3.3.2. Funcionalização do Ti com HAP**

Como já foi referido, o titânio é um material com uma ampla aplicação na indústria biomédica, no entanto este material apresenta algumas limitações. A utilização de um biocompósito poderá ser a solução para melhorar a bioatividade do implante mantendo as propriedades mecânicas do titânio, para isso faz-se a incorporação de hidroxiapatite (HAP) [13,30–33].

A utilização de HAP tem a função de aumentar a bioatividade do implante, no entanto, esta tem uma baixa resistência mecânica. Para resolver este problema, foram propostas várias soluções, com particular destaque para os revestimentos de Ti com HAP e os compósitos de Ti-HAP, no entanto, ambas as soluções apresentam várias limitações. No que diz respeito aos compósitos, os maiores problemas estão relacionados com o processamento, nomeadamente o comportamento reológico e a compatibilidade entre as fases [1].

Relativamente aos revestimentos com HAP, verificou-se que estes geralmente apresentam fissuras, poros e tensões residuais, originando uma degradação das propriedades mecânicas bem como uma fraca adesão do filme, o que pode levar a que o revestimento não se fixe no implante. Esta diminuição das propriedades aumenta com o aumento da espessura do revestimento [34–38].

Vários estudos foram realizados relativamente à utilização de HAP como revestimento, Kim *et al.* [39] revestiram um substrato de Ti com HAP através da técnica de sol-gel, utilizando uma camada intermédia de TiO<sub>2</sub>. O objetivo do revestimento com HAP era de aumentar a bioatividade e a osseointegração do Ti, enquanto o TiO<sub>2</sub> teria a função de melhorar a ligação entre a camada de HAP e o Ti. Lu *et al.* [34] desenvolveram um revestimento com duas camadas de HAP (HAP/HAP+TiO<sub>2</sub>) através da técnica “*plasma spraying*”, sendo a camada com TiO<sub>2</sub> constituída por 50% HAP e 50% TiO<sub>2</sub>. A camada de TiO<sub>2</sub> (sob a forma de rutilo) foi adicionada com o intuito de melhorar as propriedades biológicas e a resistência à corrosão.

Outra possível solução é através do processamento de compósitos híbridos, estes são compósitos que possuem mais que uma fase de reforço, para isso seria também incorporadas partículas de TiO<sub>2</sub> ao compósito, pois estas partículas possuem boa resistência ao desgaste.

### 3.3.2.1. Decomposição da HAP

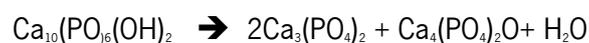
A decomposição térmica da HAP, que pode ocorrer durante a sinterização de componentes à base de HAP ou que contenham HAP (revestimentos ou compósitos), afeta negativamente as propriedades mecânicas, químicas e biológicas da HAP.

A decomposição da HAP ocorre em duas etapas [40]:

- i. Desidratação (reversível) da HAP - entre 850-900°C a HAP perde água e forma-se a oxihidroxiapatite (OHAP), de acordo com a seguinte reação:



- ii. Desidratação (irreversível) da HAP - a temperaturas superiores a 1000°C a perda de água é acompanhada da formação de outros compostos de fosfato de cálcio, nomeadamente trifosfato de cálcio ( $\alpha$ -TCP) e tetrafosfato de cálcio (TTCP), de acordo com a seguinte reação:



Enquanto a oxihidroxiapatite tem propriedades idênticas às HAP, a formação de  $\alpha$ -TCP e TTCP originam uma alteração significativa de propriedades, nomeadamente a diminuição das propriedades mecânicas, aumento da reatividade química e diminuição da estabilidade da HAP no organismo [41].

A decomposição da HAP, nomeadamente no que diz respeito às temperaturas e produtos de decomposição, são dependentes de vários parâmetros, tais como a relação Ca/P, a atmosfera de sinterização e composição do material; em particular, a presença de Ti diminui as temperaturas de decomposição.

Liao *et al.* [42] estudaram a decomposição dos pós de HAP quando aquecidos a 1500°C e a sua reconstrução durante o arrefecimento, ambos à atmosfera ambiente. Durante o aquecimento verificou-se que há uma libertação gradual de água, verificando-se que a 1000-1360°C se transforma em oxihidroxiapatite (OHAP). A partir de 1360°C, a OHAP decompõem-se em tetrafosfato de cálcio (TTCP) e  $\alpha$ -trifosfato de cálcio ( $\alpha$ -TCP), a temperaturas superiores a 1400°C já não era encontrada HAP. Durante o arrefecimento ocorre uma transformação a 1290°C, correspondente à reconversão do TTCP e  $\alpha$ -TCP em OHAP devido a reidratação, sendo que a 1100°C, já não há vestígios de TTCP e  $\alpha$ -TCP, tendo-se totalmente convertido em HAP. Após este estudo verificou-se que a temperatura de decomposição da HAP foi de 1350°C, no entanto, outros autores defendem que esta pode variar entre 1050°C e 1477°C. Esta variação pode ser devido à alteração da pressão e da atmosfera utilizada na sinterização [41].

De acordo com Arifin *et al.* [1] a decomposição da HAP é acelerada devido à reação do Ti com a água resultante da desidratação da HAP produzindo TiO<sub>2</sub>. Numa atmosfera de argon, a decomposição da HAP inicia-se a 800°C. Nestas condições, CaO e TTCP são os principais compostos formados. À atmosfera ambiente, a 800°C verifica-se a formação de TiO<sub>2</sub> e titanato de cálcio (CaTiO<sub>3</sub>). O CaTiO<sub>3</sub> é formado devido às interações entre o Ti e a HAP. Foram efetuados estudos para averiguar as diferenças na superfície entre as amostras processadas à atmosfera ambiente e as processadas em argon, tendo-se verificado que as processadas à atmosfera ambiente possuíam uma superfície revestida a TiO<sub>2</sub>, enquanto nas outras a superfície estava limpa. Nas amostras processadas em vácuo verifica-se a formação de TCP, TTCP e óxido de titânio e cálcio (Ca<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) a 1100°C. Numa atmosfera de azoto, verifica-se que não há reações entre Ti e HAP, a 1000°C deteta-se apenas a presença de pequenas quantidades de  $\alpha$ -TCP.

Ye *et al.* [43] verificaram que a HAP comercialmente pura se decompunha a aproximadamente 1200°C, enquanto no sistema Ti-HAP a decomposição ocorria mais cedo, a aproximadamente 800°C, numa atmosfera de argon.

Yang *et al.* [44] estudaram as interações entre HAP e Ti em vácuo. As amostras estudadas eram compostas por 80 % peso HAP – 20 % peso Ti e 90 % peso HAP – 10 % peso Ti, ambas foram prensadas e aquecidas a 1100°C. Em ambas as amostras verificou-se a formação de  $\alpha$ -TCP, TTCP e Ca<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### **3.4. Mecanismos de degradação em implantes**

#### **3.4.1. Introdução**

Atualmente é utilizada uma grande variedade de implantes, logo é necessário um estudo para se conseguir produzir implantes com melhor qualidade, através da utilização de materiais que consigam resistir durante mais tempo às condições adversas no interior do corpo humano.

Uma vez que, com apenas um material não se consegue obter as propriedades desejadas, foi necessário estudar combinações destes para se tentar obter melhores resultados, a estes novos materiais chamam-se compósitos.

Em materiais compósitos é necessário ter em conta vários fatores que podem afetar a degradação dos mesmos, nomeadamente, a composição da matriz, a fase de reforço, micro fissuras, tensões residuais, porosidade, etc [45].

#### **3.4.2. Corrosão**

Corrosão é a degradação gradual dos materiais devido a uma reação eletroquímica, esta ganha maior importância quando aplicada a implantes metálicos que serão colocados num ambiente hostil no interior do corpo humano [4].

A corrosão nos metais ocorre devido à diminuição da energia livre quando o metal reage com um líquido ou gás. Geralmente a corrosão que ocorre é eletroquímica que corresponde à perda de eletrões, ou seja, ocorre uma reação de oxidação, sendo que o metal se torna um ião com carga positiva, correspondendo ao ânodo. O local onde ocorre a reação oposta, denominada de redução, chama-se cátodo [46].

Os implantes estão sujeitos a vários tipos de corrosão, sendo as mais comuns a corrosão uniforme, corrosão intergranular, corrosão galvânica, corrosão sob tensão, corrosão por picadas e corrosão por fadiga [4].

Relativamente à corrosão de implantes dentários, existem vários fatores que podem influenciar o processo de corrosão, nomeadamente temperatura, quantidade e qualidade da saliva, pH, proteínas e as propriedades químicas e físicas da comida e líquidos, assim como a saúde e higiene oral. O principal tipo de corrosão nestes implantes é a corrosão galvânica [4].

O estudo da corrosão dos metais é de elevada importância, pois um dos seus grandes problemas é o facto de que os produtos de corrosão podem reagir com o meio que os rodeia, sendo um fator de elevada importância em aplicações biomédicas [4,46].

Devido à possível libertação de íons metálicos quando os implantes estão sujeitos a ambientes agressivos, é de grande importância estudar os mesmos em condições semelhantes às do interior do corpo humano.

A corrosão nos compósitos ganha um papel mais importante, pois a utilização de um reforço pode originar pares galvânicos que podem levar a uma mais rápida dissolução da matriz, devido a possuírem propriedades diferentes [47].

Rath *et al.* [48] compararam a resistência à corrosão entre Ti revestido com uma dupla camada de TiO<sub>2</sub> e HAP através da técnica de eletrodeposição e de Ti revestido com HAP. Através deste estudo verificou-se que o Ti revestido com TiO<sub>2</sub> e HAP apresenta uma maior resistência à corrosão, isto é devido à camada superior de HAP ser cristalina e porosa e a camada inferior de TiO<sub>2</sub> ser cristalina e densa, resultando numa corrente de corrosão muito baixa.

Zhou *et al.* [49] estudaram a resistência à corrosão de Ti revestido com 20 % peso e 50 % peso HAP/Ti, processadas por “*cold spraying*”, em condições semelhantes às do corpo humano. Verificou-se que, comparativamente a Ti puro, estes revestimentos apresentam baixa resistência à corrosão. No entanto, se for efetuado um tratamento térmico após os revestimentos verifica-se um grande aumento da resistência à corrosão do Ti revestido com Ti-20 % peso HAP.

Narayanan *et al.* [50] estudaram a resistência à corrosão de um revestimento de TiO<sub>2</sub> e HAP numa liga de Ti de Ti-6Al-4V. Para isso, foram produzidos três revestimentos diferentes, sendo o primeiro constituído por TiO<sub>2</sub>, o segundo é uma camada dupla, uma constituída por TiO<sub>2</sub> e outra por 50 % TiO<sub>2</sub> e 50% HAP, o terceiro revestimento possui uma camada tripla, sendo as duas camadas semelhantes ao revestimento anterior, a terceira camada é constituída por HAP depositada electroquimicamente. Após serem sujeitas a condições semelhantes às do interior do corpo humano verificou-se que o segundo revestimento apresenta uma melhor resistência à corrosão e uma maior bioatividade, pois os valores de cálcio no revestimento são baixos, comparando com o terceiro revestimento, não tendo por isso tanta tendência para corroer.

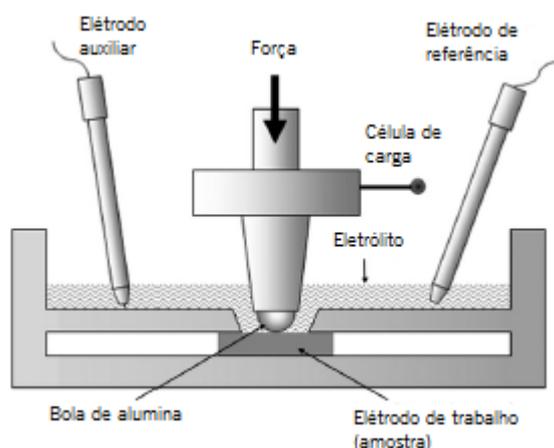
Anawati *et al.* [15] estudaram a resistência à corrosão de um compósito Ti-HAP, os autores verificaram que as amostras que possuíam defeitos na superfície, tais como, fendas, podem originar a separação do reforço da matriz, o que vai resultar em corrosão localizada. A existência de poros também contribui para a diminuição da resistência à corrosão, pois a solução utilizada fica estagnada no interior destes poros, resultando na dissolução do material. Também se verificou que com o aumento da concentração de HAP nos compósitos há uma diminuição da resistência à corrosão.

### 3.4.3. Tribocorrosão

A tribocorrosão é um fenómeno que pode ser encontrado nas mais variadas aplicações do dia-a-dia, esta é definida como sendo uma transformação irreversível do material devido ao efeito simultâneo de corrosão e desgaste [45,51–53].

Em compósitos de matriz metálica, a tribocorrosão está estritamente ligada à presença de heterogeneidades, tais como, porosidade, reforço, microfendas, precipitados e produtos de interação [45].

Atualmente, a tribocorrosão é um fator importante, pois, muitas vezes o motivo para a falha dos implantes não está só na corrosão mas sim na ação simultânea da corrosão e desgaste entre o implante e o osso. O desgaste resulta na destruição da camada de óxido, o que leva à formação de fissuras que são suscetíveis de corrosão [4,53]. Na Figura 3 encontra-se um esquema de um ensaio de tribocorrosão.



**Figura 3:** Esquema da montagem utilizada nos ensaios de tribocorrosão [45]

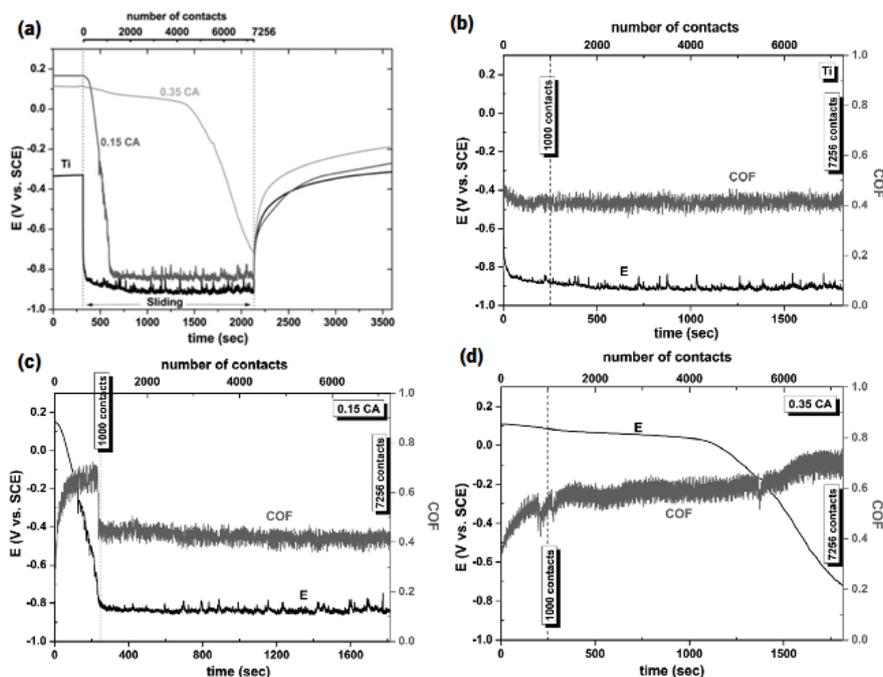
Um fator importante nos compósitos é a resistência à tribocorrosão. O titânio, apesar de possuir boa resistência à corrosão, liberta sempre iões metálicos quando utilizado em implantes. A adição de hidroxiapatite como reforço nos implantes vai diminuir esta libertação de iões metálicos, aumentando assim a bioatividade dos implantes à superfície e a resistência à tribocorrosão [54]. Através de testes de tribocorrosão pode-se estudar a sinergia entre a corrosão e o desgaste, permitindo um melhor estudo da superfície da amostra quando sujeita a condições semelhantes às do interior do corpo humano.

Os implantes dentários estão muito suscetíveis de sofrer tribocorrosão, isto deve-se ao facto de estarem sujeitos a forças durante a mastigação, assim como a fluidos. A baixa resistência ao desgaste pode levar a que o implante fique solto gerando produtos de desgaste, estes, ao acumularem-se no tecido podem gerar problemas graves no individuo, assim como podem levar à falha do implante [55].

Nos compósitos, a existência de uma fase de reforço acarreta possíveis problemas na tribocorrosão, devido à possível libertação das partículas de reforço quando sujeitas a desgaste. A libertação destas partículas pode levar a um aumento do desgaste devido à presença de um terceiro corpo abrasivo [56].

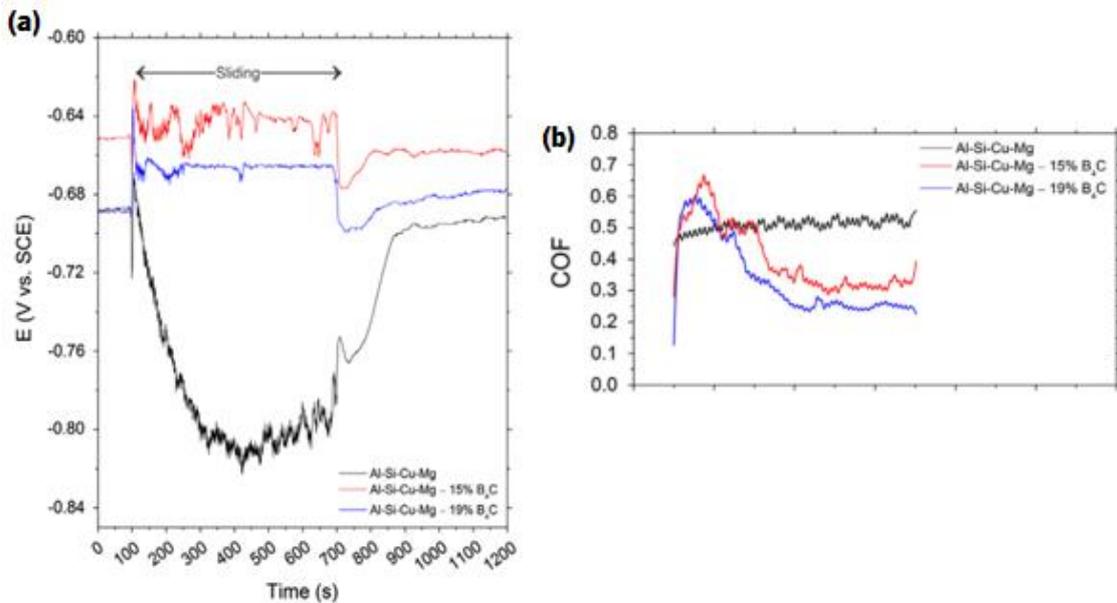
O titânio é um material com baixa resistência à tribocorrosão, visto isto foram feitos vários estudos para melhorar a sua resistência, através de revestimentos, compósitos, etc [57].

Noutros estudos, verificou-se que quando o Ti está sujeito a tribocorrosão perde a camada que o protege contra a corrosão. A destruição desta camada gera partículas de abrasão que contribuem para o aumento da tribocorrosão. Alves *et al.* [58] estudaram o comportamento à tribocorrosão de Ti anodizado com um filme de óxido contendo Ca e P. Na Figura 4, pode-se comparar o comportamento à tribocorrosão entre Ti puro e Ti com um filme de óxido, sendo que a curva 0,15 CA corresponde a um revestimento de anatase e a curva 0,35 CA corresponde a uma revestimento de anatase e rutilo. Como pode ser verificado, o desgaste é muito mais elevado após a destruição da camada de óxido. Após a análise do gráfico os autores verificaram que o Ti possui uma baixa resistência à tribocorrosão, relativamente ao 0,15 CA verifica-se que o filme o protege inicialmente mas rapidamente é destruído, em relação ao 0,35 CA verifica-se que há uma maior resistência à tribocorrosão.



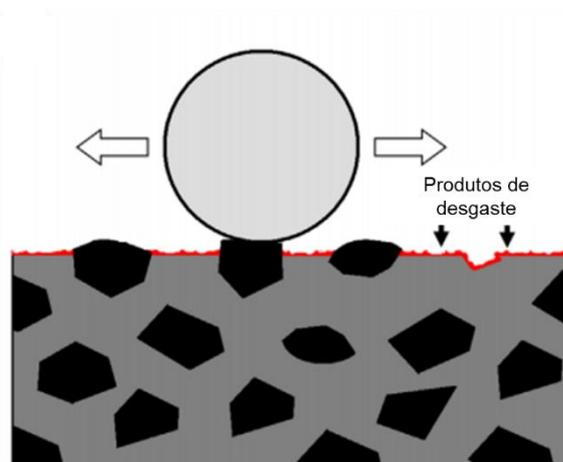
**Figura 4:** (a) Evolução do OCP (potencial de circuito aberto com o tempo) antes, durante e após o deslizamento; Evolução do OCP e do COF (b) Ti cp; (c) 0,15 CA e (d) 0,35 CA [58].

Para além da utilização de filmes, uma solução promissora é a utilização de um compósito. Toptan *et al.* [45] estudaram o comportamento à tribocorrosão de alumínio com partículas cerâmicas de carboneto de boro, podendo-se fazer uma analogia com o titânio pois são ambos metais passivos reforçados com partículas cerâmicas. Através da análise da Figura 5 verifica-se que houve um aumento da resistência à tribocorrosão com a adição de partículas cerâmicas.



**Figura 5:** Ensaio de tribocorrosão para compósitos de Al reforçados com partículas cerâmicas (a) OCP; (b) COF [45].

Este aumento deve-se ao facto da carga estar aplicada nas partículas de reforço, permitindo ao metal formar uma camada de óxido que o protege da corrosão, como está representado na Figura 6.



**Figura 6:** Mecanismo de tribocorrosão em que a superfície se encontra revestida por produtos de desgaste [45].

Albayrak *et al.* [57] estudaram a influência do processo de nitruração numa amostra de Ti comercialmente puro, relativamente à resistência à tribocorrosão. Este processo forma uma camada de TiN e de Ti<sub>2</sub>N na superfície do Ti. Após este processo foi efetuada uma anodização, criando uma camada porosa de TiO<sub>2</sub>. Após os testes de tribocorrosão verificou-se que este possui um melhor comportamento à tribocorrosão devido à camada formada por nitruração que forma fases mais duras.

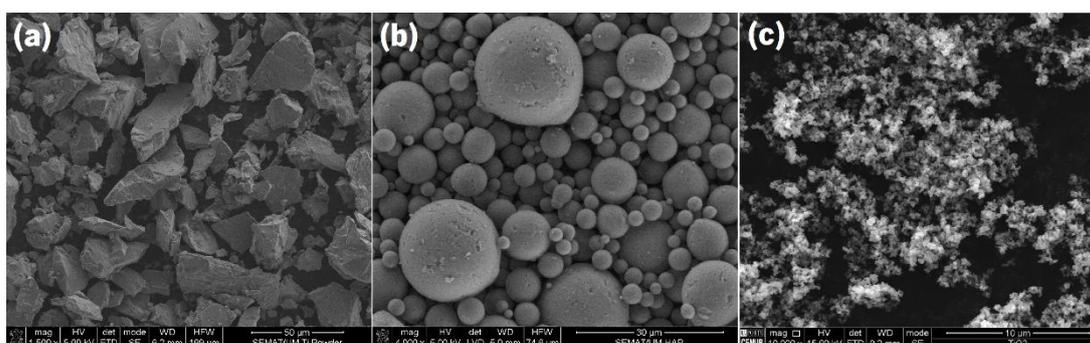


## 4. Materiais e método experimental

### 4.1. Materiais

Neste trabalho foram processadas, através de metalurgia dos pós, amostras de Ti, assim como compósitos com Ti-5HAP (%vol.), Ti-5TiO<sub>2</sub> (%vol.), e Ti-5TiO<sub>2</sub>-5HAP (%vol.). Foi ainda processada uma amostra de Ti-50HAP (%vol.) com o intuito de analisar em XRD, para assim estudar o comportamento da HAP, uma vez que as quantidades de HAP dos compósitos iniciais era muito baixa para ser detetada.

Os materiais usados foram pós de Ti comercialmente puro (ALFA AESAR) (Figura 7 (a)), HAP (NanoXim.Hap, Fluidinova, Portugal) (Figura 7(b)), e TiO<sub>2</sub>(anatase) (SIGMA-ALDRICH) (Figura 7(c)). Na Tabela 1 está indicada a distribuição média dos tamanhos dos pós utilizados. Estes resultados foram obtidos através de difração a laser (Malvern Series 2600). O elevado valor obtido para os pós de TiO<sub>2</sub> deve-se ao facto de estes estarem aglomerados.



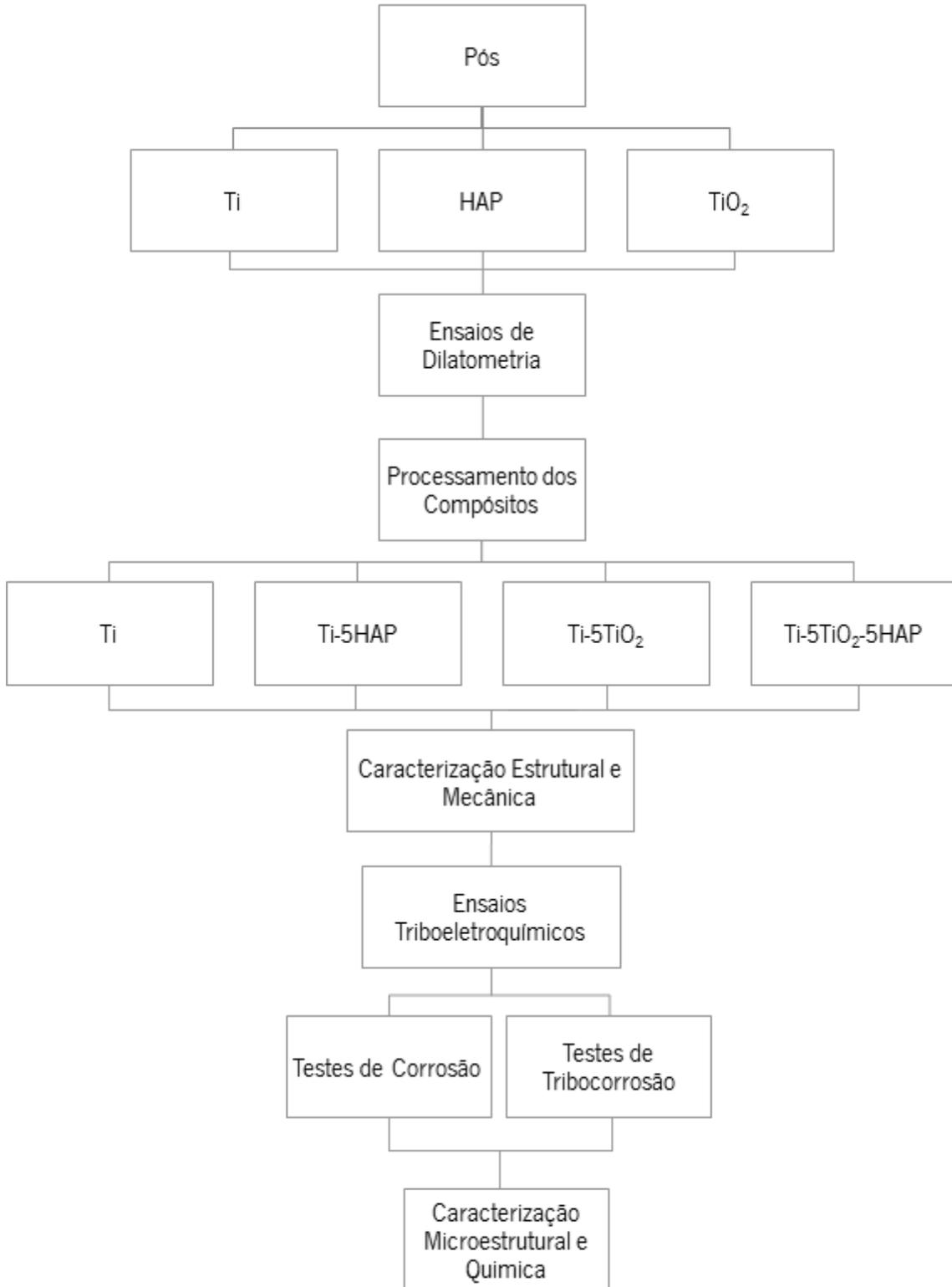
**Figura 7:** Imagens SEM dos pós de (a) Ti; (b) HAP; (c) TiO<sub>2</sub>.

**Tabela 1:** Distribuição do tamanho de partículas

Material	D [v, 0.1] (µm)	D [v, 0.5] (µm)	D [v, 0.9] (µm)
Ti	10	25	44
HAP	2	8	22
TiO <sub>2</sub>	47	70	127

## 4.2. Método Experimental

Na Figura 8 é apresentado um esquema da metodologia utilizada neste trabalho.



**Figura 8:** Esquema da metodologia utilizada ao longo do trabalho

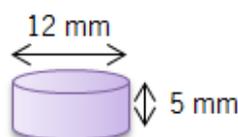
### 4.2.1. Ensaio Dilatométrico

Amostras compactadas de Ti e dos compósitos Ti-5HAP, Ti-5TiO<sub>2</sub> e Ti-5TiO<sub>2</sub>-5HAP, foram sujeitas a ensaios dilatométricos de forma a determinar as condições de sinterização. Os ensaios foram realizados num dilatómetro Linseis L75, do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro. Os ensaios foram realizados em atmosfera de argón até 1450°C com uma taxa de aquecimento de 5°C/minuto.

### 4.2.2. Processamento

Foram processadas amostras de Ti, Ti-5HAP, Ti-5TiO<sub>2</sub> e Ti-5TiO<sub>2</sub>-5HAP através de metalurgia dos pós.

Inicialmente foram pesados os pós, sendo que os compósitos possuem 5% em volume de reforço (HAP e/ou TiO<sub>2</sub>). As massas utilizadas têm em conta a geometria desejada para as amostras (Figura 9).



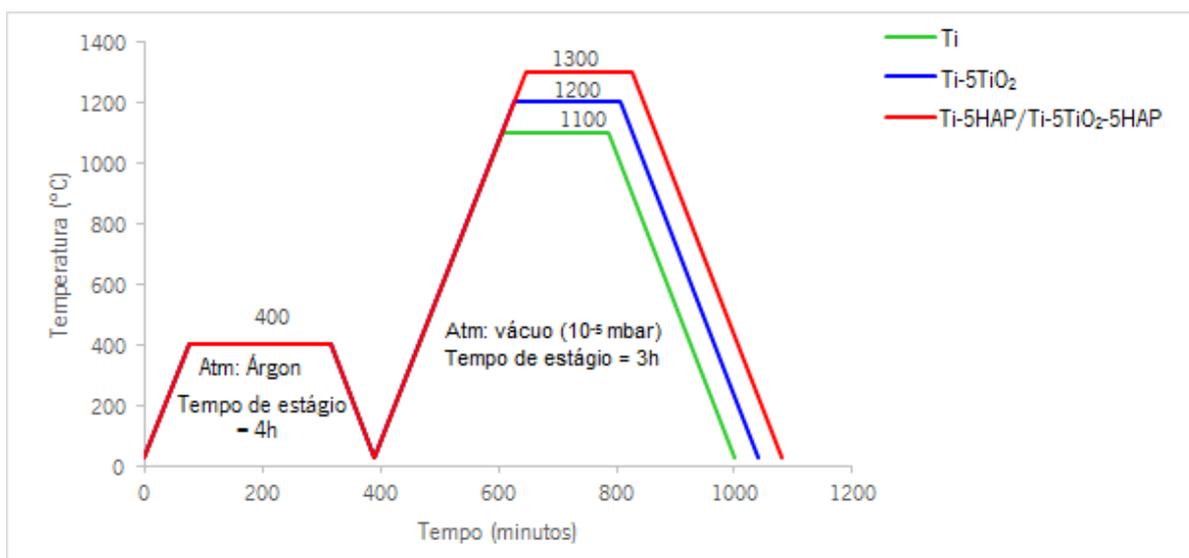
**Figura 9:** Geometria das amostras

A estes pós foi adicionado um ligante, solução de PVA (álcool polivinílico), que foi preparado dissolvendo 2,5% em peso de PVA em 25 ml de água destilada a 70°C. Relativamente às amostras de Ti denso foi adicionado 0,45% em volume de ligante, nas amostras de Ti-HAP e Ti-TiO<sub>2</sub> foi adicionado 0,70% em volume e nas amostras de Ti-5TiO<sub>2</sub>-5HAP foi adicionado 0,90% em volume de ligante.

Depois de feita uma mistura manual do ligante, foi realizada a mistura dos pós recorrendo a um moinho de bolas durante 4 horas a 130 rpm, sendo utilizadas bolas de alumina para assim melhorar a homogeneidade da mistura. O rácio entre as bolas de alumina e os pós era de 1,3 % peso.

Seguidamente, os pós foram prensados uniaxialmente, numa prensa HERZOG, durante 2 minutos com uma pressão de 254 MPa.

Após a prensagem, as amostras foram submetidas a um ciclo térmico para remover o ligante, em atmosfera de argón, seguidamente foi feita a sinterização das amostras em vácuo (<10<sup>5</sup> mbar). Os ciclos térmicos utilizados estão representados na Figura 10.



**Figura 10:** Ciclos térmicos utilizados no processamento do Ti e dos compósitos de Ti.

### 4.2.3. Análise Microestrutural e Mecânica

Depois de processadas, as amostras foram desbastadas com lixas de SiC até 2400 mesh, seguido de um polimento com sílica coloidal de 0,04  $\mu\text{m}$ . Após o polimento estas foram limpas num banho de ultra-sons durante 10 minutos em propanol seguido de 5 minutos em água destilada.

A caracterização microestrutural das fases foi efetuada por Microscopia Ótica (MO), Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) e Difração de Raios-X (XRD); a caracterização química das fases foi realizada por Espectroscopia de Dispersão de Energias (EDS).

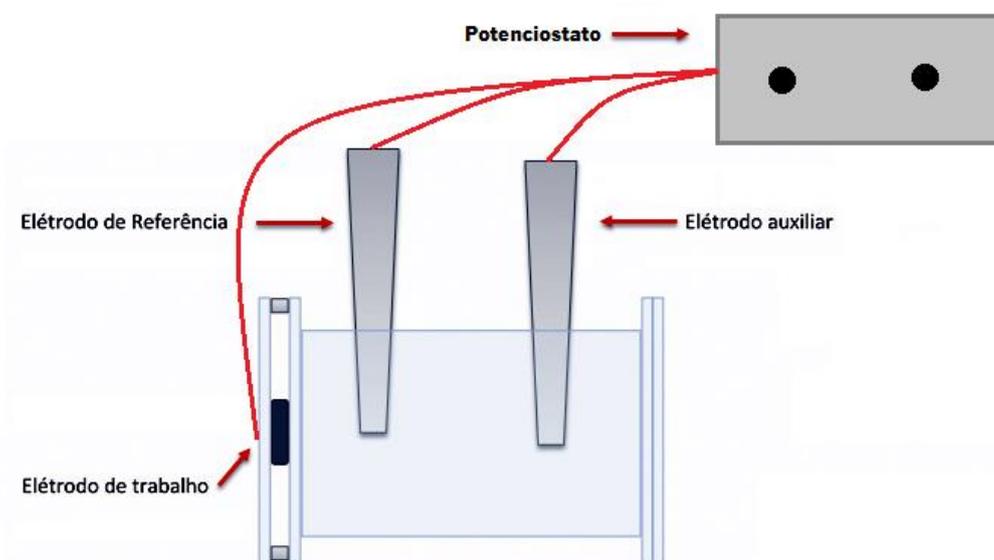
A identificação das fases nas amostras sinterizadas foi feita por Difração de Raios-X, recorrendo ao difractómetro Bruker D8 Discover com radiação Cu K $\alpha$ . A microestrutura das amostras sinterizadas, superfícies corroídas e das pistas de desgaste foi analisada através de microscopia ótica (LEICA DM2500). Para uma análise mais aprofundada recorreu-se à microscopia eletrónica de varrimento e análise química por espectroscopia de dispersão de energia. O equipamento utilizado foi um SEM de alta resolução equipado com um sistema de microanálise (NanoSEM – FEI Nova 200 (FEG/SEM) EDAX – Pegasus X4M (EDS/EBSD).

Para a avaliação das propriedades mecânicas da liga recorreu-se ao ensaio de dureza Vickers. Para esse efeito foi aplicada uma carga de 10 kgf durante 15 segundos e foram realizados 8 ensaios por amostra. O equipamento utilizado foi um durómetro Encotest Durascan.

#### 4.2.4. Testes de Corrosão

Os testes de corrosão consistiram em testes de potencial de circuito aberto (OCP) e polarização potenciodinâmica (PD). Estes testes foram efetuados logo após o polimento das amostras (sendo esta preparação igual à que foi efetuada para a análise microestrutural), numa solução de Cloreto de Sódio (NaCl) 0,9% peso a 37°C ± 2°C. O equipamento utilizado foi o Gamry Potentiostat/Galvanostat (model Reference-600).

Os testes foram efetuados utilizando uma célula eletroquímica com configuração de 3 elétrodos (adaptada da norma ASTM: G3-89): elétrodo de referência (elétrodo calomelano saturado - ECS), elétrodo auxiliar (elétrodo de platina) e elétrodo de trabalho (amostra). O volume de eletrólito utilizado foi de 180 ml e a área exposta da amostra foi de 0,38 cm<sup>2</sup>. A montagem utilizada está esquematizada na Figura 11.



**Figura 11:** Esquema da montagem utilizada nos ensaios de corrosão.

Os testes de OCP, são testes não destrutivos que permitem saber o potencial em que as reações de oxidação e redução possuem a mesma velocidade, permite obter informação sobre o estado da superfície do material, no entanto não dá informações sobre a cinética do processo e permite medir a tendência do material à corrosão. Estes tiveram uma duração de 2 horas, para assim permitir a estabilização da superfície do material, logo de seguida foram efetuados os testes de PD.

Os testes de PD foram efetuados no sentido anódico, iniciando a -0,9 V até 1 V, com uma velocidade de varrimento de 1 mV/s.

Foram efetuados no mínimo 3 testes para cada uma das condições.

### 4.2.5. Testes de Tribocorrosão

Os testes de tribocorrosão foram efetuados num tribómetro “ball-on-plate” (CETR-UMT-2), sendo que a superfície em contacto com o contra corpo estava virada para cima. O contra corpo usado foi uma esfera de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ceratec, com 10 mm de diâmetro). A montagem utilizada pode ser vista na Figura 12.



**Figura 12:** Ensaio de tribocorrosão (a) Esquema do modo de contacto tribológico; (b) Montagem utilizada.

Os ensaios foram realizados a uma temperatura de  $37^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ , com 30 ml de solução de NaCl (0,9% peso) e usando a configuração de dois eléctrodos. Os ensaios foram efetuados num tribómetro CETR-UMT-2. As condições utilizadas estão presentes na Tabela 2. Os valores de OCP foram monitorizados antes, durante e após o deslizamento (Voltalab PGP201 potenciostast controlado por VoltaMaster 1 software).

Foram efetuados no mínimo 3 testes para cada uma das condições.

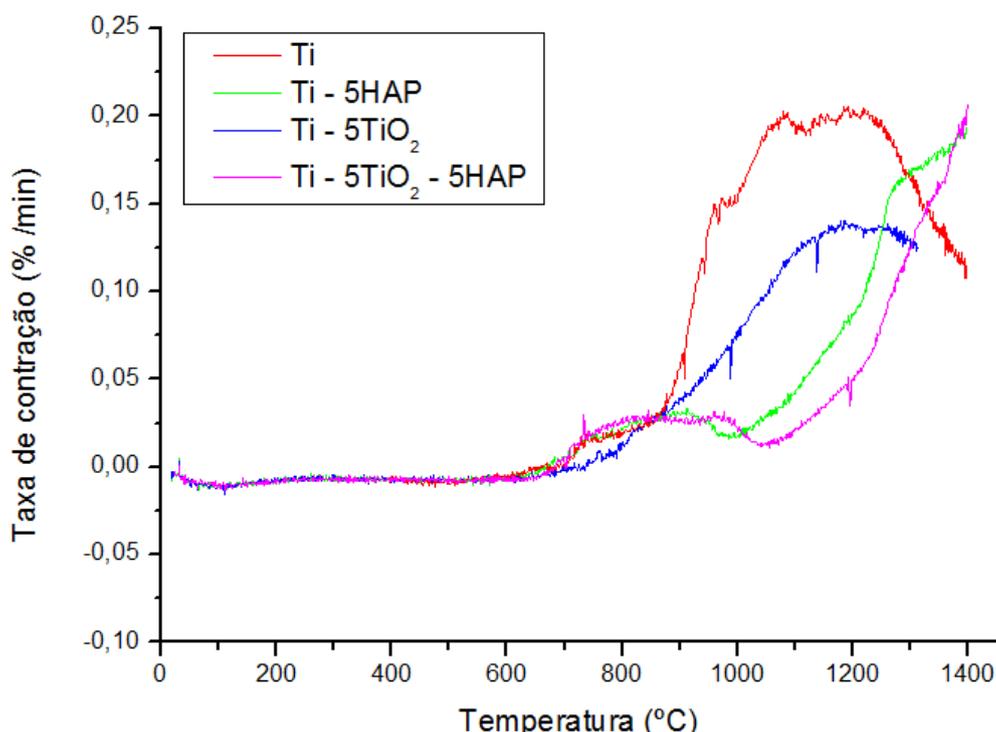
**Tabela 2:** Parâmetros utilizados nos ensaios de tribocorrosão.

<b>Carga (N)</b>	10
<b>Amplitude (mm)</b>	3
<b>Frequência (Hz)</b>	1
<b>Temperatura (°C)</b>	$37 \pm 2$
<b>Tempo de deslizamento (s)</b>	1800
<b>Pressão de contacto hertziana do Ti (MPa)</b>	850

## 5. Resultados e Discussão

### 5.1. Dilatometria

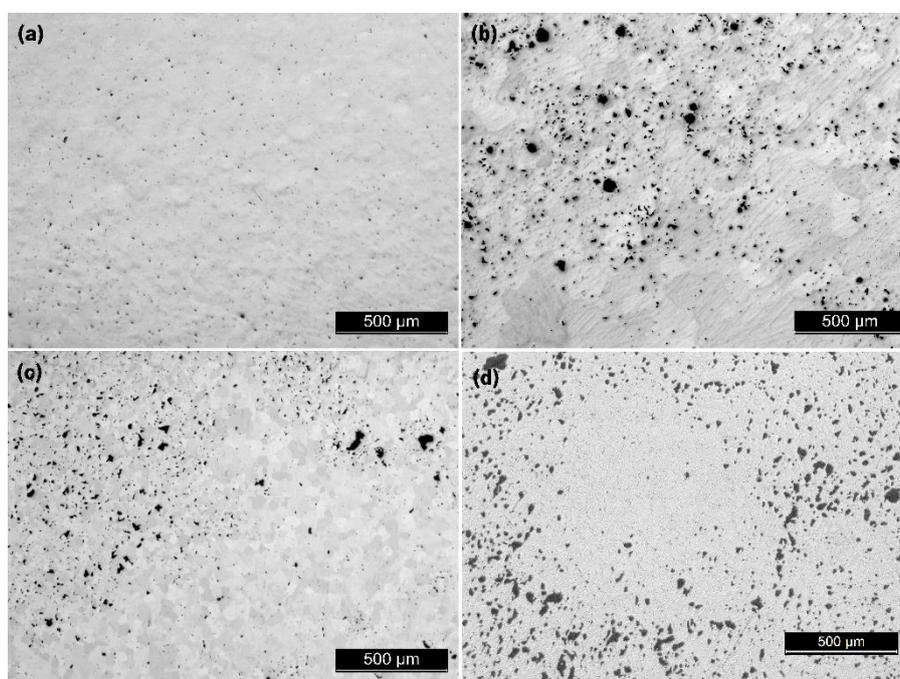
Foram efetuados testes de dilatometria em amostras compactadas de Ti, Ti-5HAP, Ti-5TiO<sub>2</sub> e Ti-5TiO<sub>2</sub>-5HAP para assim se poder averiguar quais as melhores temperaturas de sinterização. Na Figura 13 são apresentados os resultados da taxa de contração vs temperatura. Através da análise das curvas verifica-se que para o Ti a contração máxima ocorre entre 1085-1220°C aproximadamente, pelo que foi decidido efetuar a sinterização a 1100°C. Relativamente às amostras de Ti-5HAP verifica-se que a curva não apresenta um patamar, mas que continua a aumentar após 1400°C. Assim, tendo em conta a temperatura de degradação da HAP e de forma a garantir uma boa densificação foi escolhida a temperatura de 1300°C. Relativamente às amostras de Ti-5TiO<sub>2</sub> verifica-se que o ponto máximo de contração se encontra a 1185°C, logo a temperatura utilizada foi de 1200°C. Relativamente ao Ti-5TiO<sub>2</sub>-5HAP verifica-se que, tal como para as amostras de Ti-5HAP não apresenta um patamar, tendo por isso sido também escolhida uma temperatura de 1300°C.



**Figura 13:** Curvas da taxa de contração vs temperatura do Ti, Ti-5HAP, Ti-5TiO<sub>2</sub> e Ti-5TiO<sub>2</sub>-5HAP.

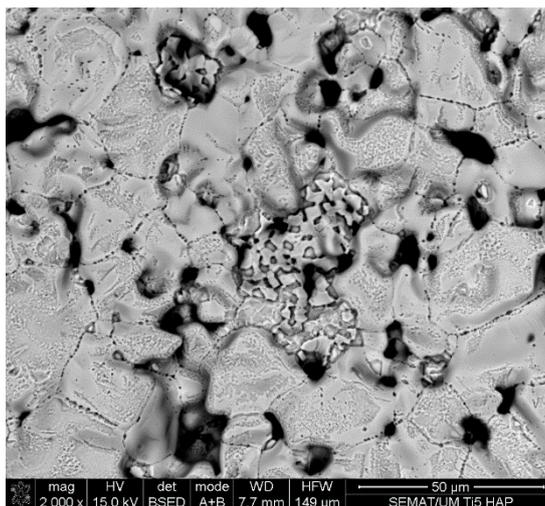
## 5.2. Caracterização Estrutural e Mecânica

Na Figura 14 são apresentadas as microestruturas obtidas por microscopia ótica do Ti e dos compósitos. Como se pode observar o Ti denso apresenta uma boa densificação, embora ainda exista alguma porosidade ( $0,40 \pm 0,02 \%$ ). O compósito de Ti-5HAP apresenta uma porosidade superior à do Ti. Para além disso verifica-se que as partículas de reforço não se encontram homogeneamente distribuídas pela amostra, o que indica que é necessário otimizar os parâmetros de mistura. Relativamente ao compósito de Ti-5TiO<sub>2</sub>, verifica-se que as partículas de reforço se encontram aglomeradas, indicando que durante a mistura não houve uma desagregação efetiva das partículas. A análise da microestrutura das amostras de Ti-5TiO<sub>2</sub>-5HAP mostra que existe elevada porosidade e que as partículas de reforço não se encontram homogeneamente distribuídas.



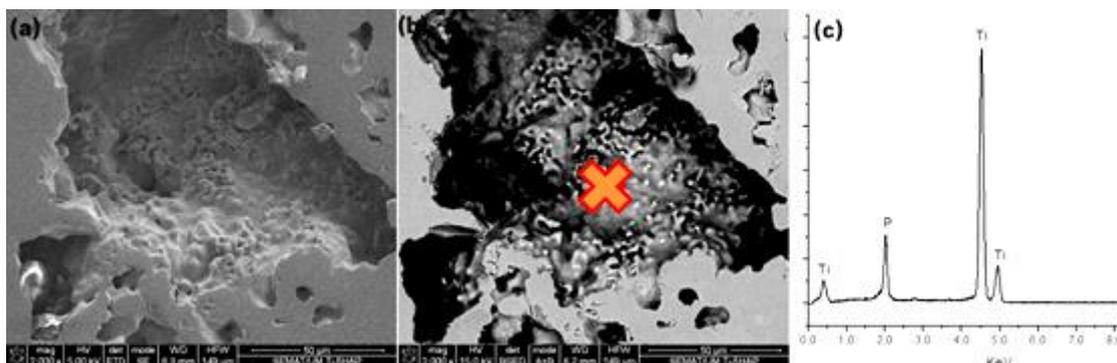
**Figura 14:** Imagens de microscopia ótica das amostras de (a) Ti; (b) Ti-HAP; (c) Ti-TiO<sub>2</sub> e (d) Ti-TiO<sub>2</sub>-HAP.

Relativamente aos compósitos de Ti-5HAP, na Figura 15 pode-se verificar que a porosidade presente na amostra não é só porosidade residual, mas resulta também da remoção da HAP. Após a análise de SEM pressupôs-se que estas poderiam ter sido arrancadas durante o polimento, pelo que foram analisadas amostras tal qual após sinterização e as microestruturas são muito idênticas, o que leva a concluir que a ligação das partículas de HAP ao titânio é muito fraca e/ou inexistente e que se soltam da matriz de Ti.



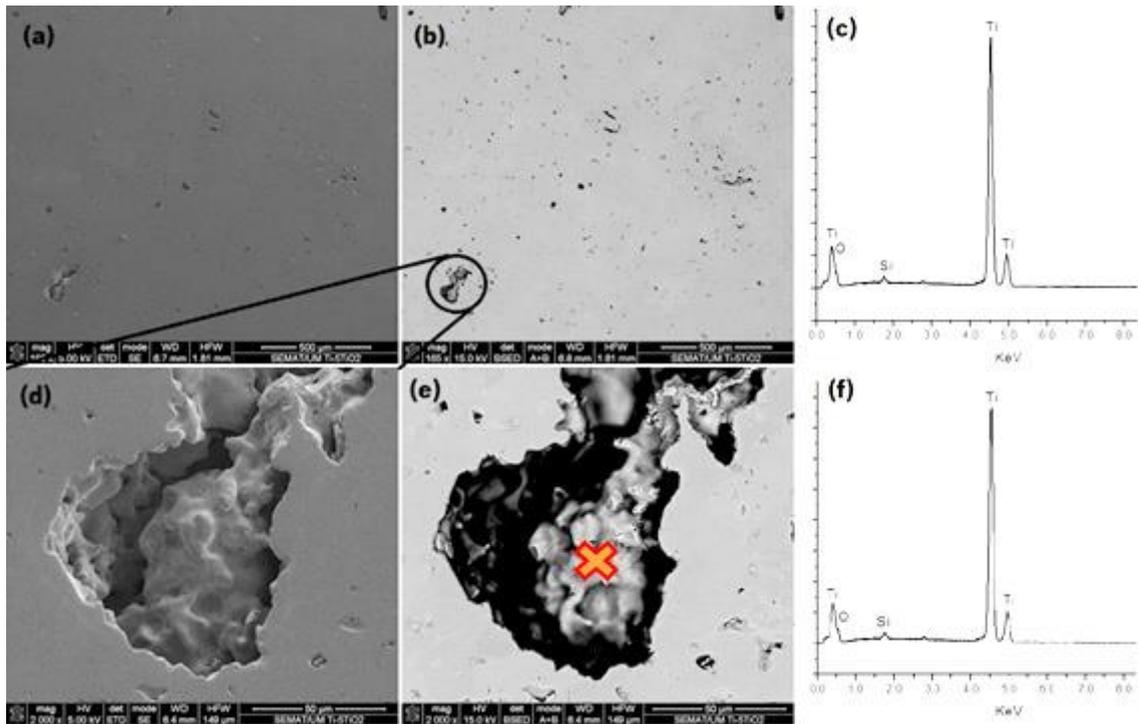
**Figura 15:** Imagens SEM de amostras de Ti-HAP.

A análise química das zonas correspondentes a zonas onde partículas de HAP foram removidas (Figura 16), indica a presença de Ti e P mas não é detetada a presença de Ca, o que indica a formação de compostos de Ti e P, confirmada pelos resultados de XRD, apresentados mais à frente.



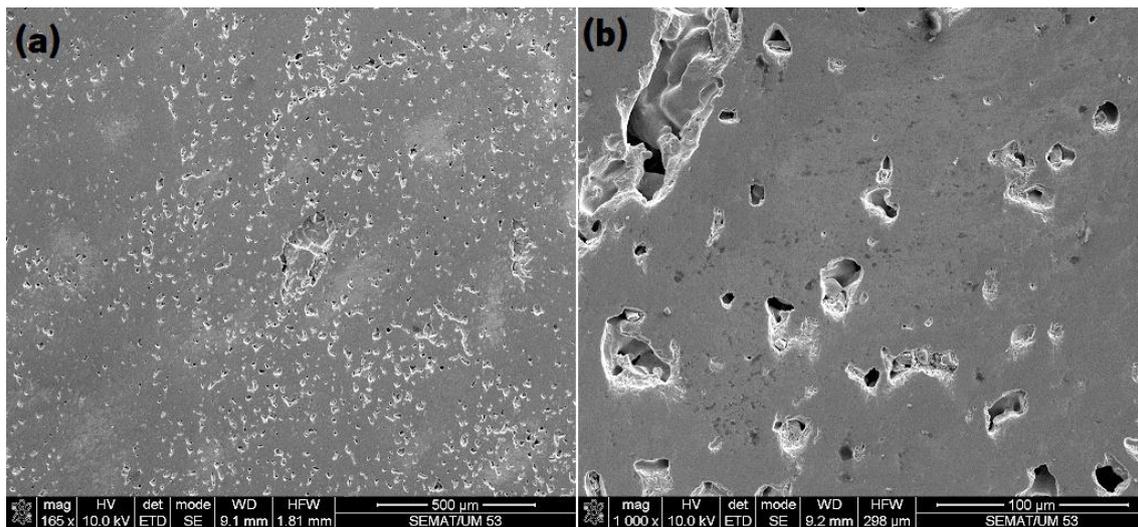
**Figura 16:** Imagens de SEM (a) SE; (b) BSE e (c) espectro EDS das amostras de Ti-HAP.

Relativamente às amostras de Ti-5TiO<sub>2</sub>, verifica-se que existem aglomerados de partículas de TiO<sub>2</sub> e porosidade, como é possível observar na Figura 17 (a), (b). A Figura 17 (d) e (e) representa uma região que supõe-se que tenha alojado um aglomerado de TiO<sub>2</sub>, e que provavelmente terá sido removido durante o polimento das amostras. De facto comparando os espectros EDS da matriz com o que foi obtido no “poro” a composição é muito semelhante.



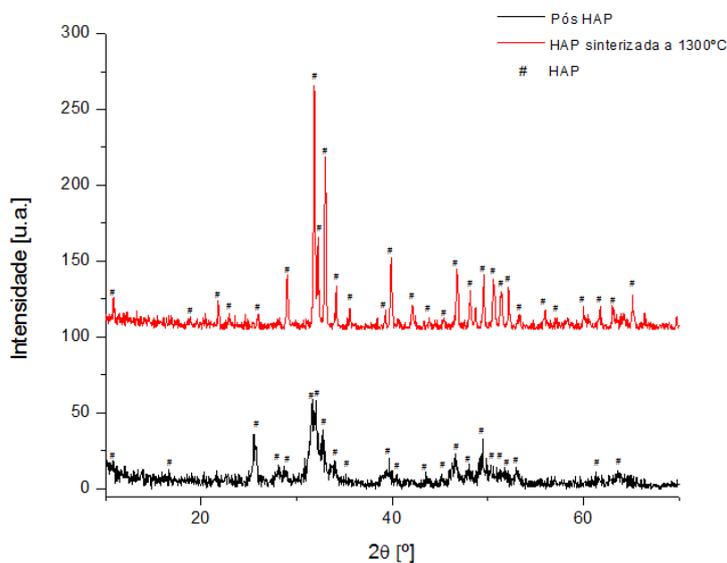
**Figura 17:** Imagem de SEM (a), (d) SE; (b), (e) BSE e (c), (f) espectro EDS das amostras de Ti-TiO<sub>2</sub>.

A Figura 18, correspondente às amostras de Ti-5TiO<sub>2</sub>-5HAP, mostra que existe elevada porosidade. Tendo em consideração o tamanho inicial dos pós é de supor que os poros de maior dimensão correspondam a zonas onde estariam aglomerados de TiO<sub>2</sub> e os de menor dimensão sejam zonas onde estaria a HAP.



**Figura 18:** Micrografia da superfície de Ti-5TiO<sub>2</sub>-5HAP, obtidas por SEM (a) visão geral; (b) detalhe.

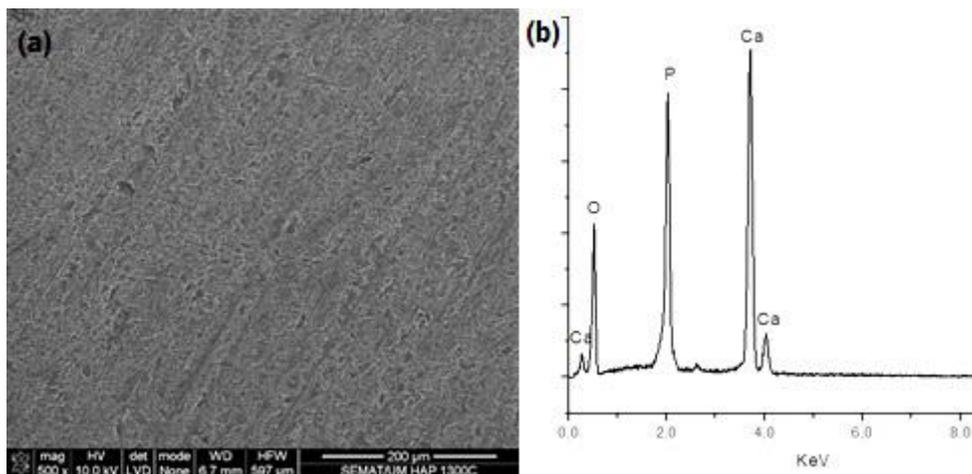
De forma a estudar o efeito da presença do Ti no comportamento da HAP durante o processamento foram analisadas amostras de 100% HAP sinterizadas e de compósitos de Ti-HAP. A Figura 19 mostra os resultados de XRD dos pós de HAP e de uma amostra de HAP sinterizada a 1300°C.



**Figura 19:** Espectros de XRD dos pós de HAP e de uma amostra de HAP sinterizada a 1300°C.

A análise do espectro dos pós de HAP mostra que todos os picos correspondem a HAP (JCPDS 09-0432). Relativamente à amostra de HAP sinterizada a 1300°C verifica-se que também só apresenta picos de HAP. Comparando os dois espectros, observa-se que a única alteração foi uma diminuição da largura dos picos, o que pode indicar um aumento da cristalinidade da HAP sinterizada.

Na Figura 20 está representada uma imagem SEM juntamente com o respetivo espectro EDS da amostra de HAP sinterizada. Pela análise SEM verifica-se que a amostra não apresenta porosidade, o que indica que houve uma boa densificação. Os resultados de EDS (Tabela 3) mostram que a HAP, usada neste estudo, é estequiométrica uma vez que o ratio Ca/P é de 1,67.

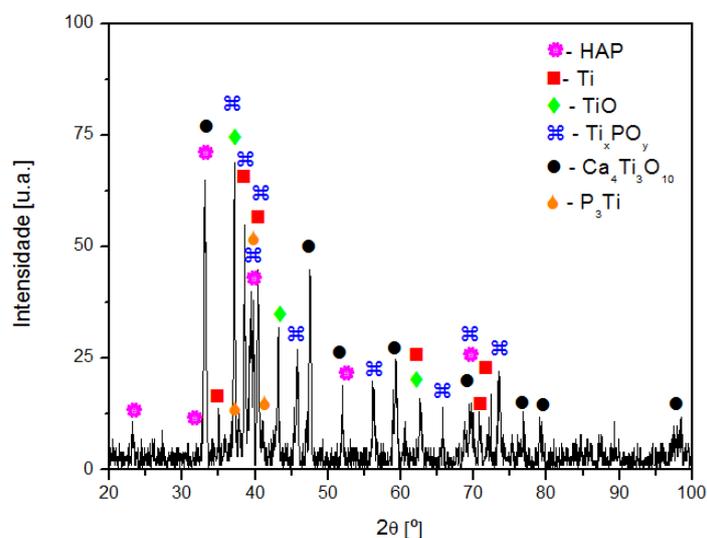


**Figura 20:** (a) SEM e (b) espectro EDS da amostra de HAP sinterizada a 1300°C.

**Tabela 3:** Composição da HAP sinterizada a 1300°C.

Elemento	% at.
P	16,72 ± 0,12
Ca	27,84 ± 0,15
O	55,44 ± 0,21

O espectro XRD para a amostra de Ti-50HAP está indicado na Figura 21. Através da análise dos resultados verifica-se que as fases presentes são o titânio (Ti), a hidroxiapatite (HAP), óxido de titânio (TiO), fosfato de titânio (Ti<sub>x</sub>PO<sub>y</sub>), titanato de cálcio (Ca<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub>) e fosforeto de titânio (P<sub>3</sub>Ti). Os compostos de Ti<sub>x</sub>PO<sub>y</sub>, Ca<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub> e P<sub>3</sub>Ti são produtos de reação da HAP, enquanto o TiO foi obtido devido à reação do Ti com a água libertada pela decomposição da HAP.

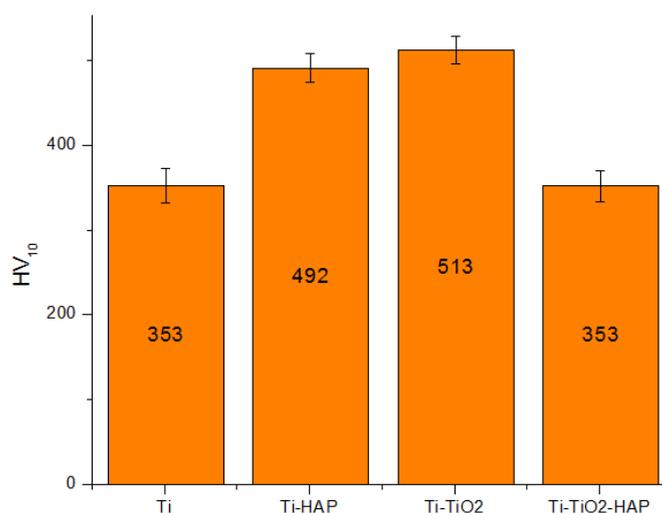


**Figura 21:** Espectro de XRD da amostra Ti-50HAP.

Comparando os resultados obtidos para as amostras de HAP e Ti-50HAP, verifica-se que na presença de titânio a HAP reage com o Ti, dando origem a vários produtos de reação.

De realçar que em nenhuma das condições (HAP e Ti-50HAP) foi detetada a presença de  $\alpha$ -TCP nem de TTCP, o que permite supor que a 1300°C não houve a formação destes compostos.

Para avaliar o efeito da adição do reforço nas propriedades mecânicas dos compósitos foram efetuados testes de dureza. Os resultados estão representados na Figura 22.



**Figura 22:** Durezas dos compósitos e do titânio.

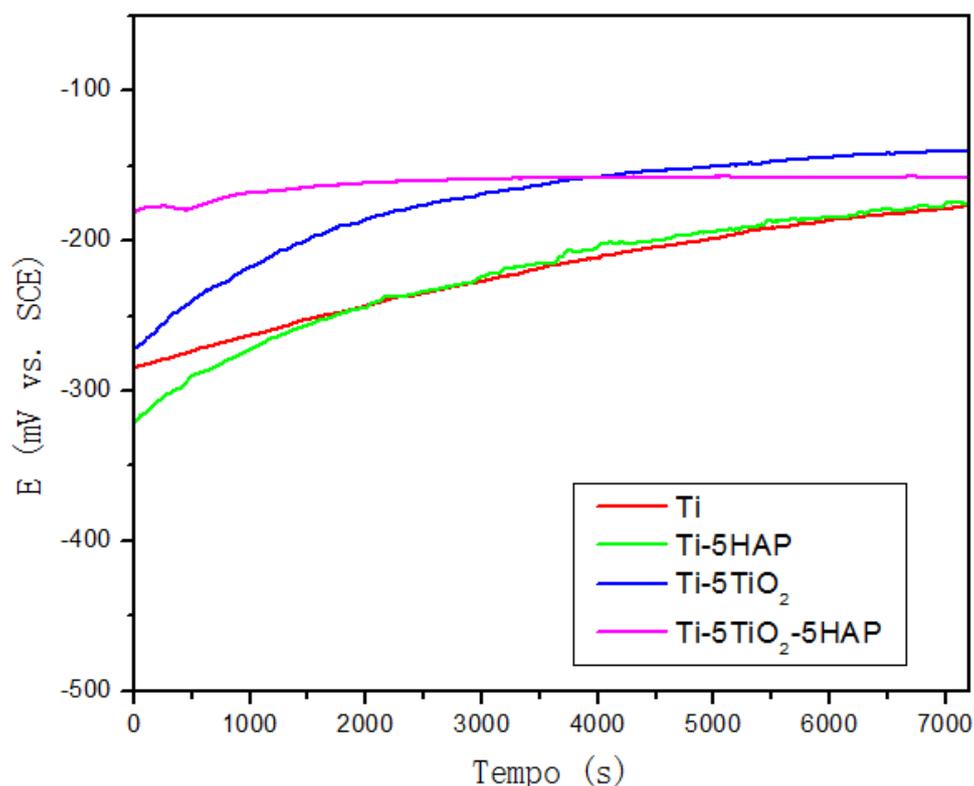
Através da análise dos resultados de dureza, verifica-se que a dureza nos compósitos de Ti-5HAP e Ti-5TiO<sub>2</sub> aumenta quando comparadas com a do titânio. No entanto, no compósito Ti-5TiO<sub>2</sub>-5HAP a dureza é idêntica à do titânio.

Relativamente ao Ti, verifica-se que os valores são muito próximos dos reportados na literatura (250-500) [59], no entanto esta dureza pode ser ligeiramente superior à do Ti cp, pois não houve controlo da atmosfera durante a mistura, o que pode resultar na formação de óxido de titânio, aumentando assim a dureza. Relativamente ao compósito Ti-5HAP o aumento da dureza resulta da adição de cerâmico bem como dos compostos formados, tal como referido em cima. Em relação ao compósito de Ti-5TiO<sub>2</sub>, este, tal como esperado, é o que possui maior dureza, pois o objetivo da adição de TiO<sub>2</sub>, era o aumento da resistência mecânica. No entanto, contrariamente ao esperado, no compósito de Ti-5TiO<sub>2</sub>-5HAP verifica-se que a dureza do compósito se mantém igual à dureza do Ti. Isto pode ser devido há existência de porosidades no material que vão contrabalançar os efeitos da adição de cerâmico. O aumento da porosidade resulta do aumento da quantidade de reforço, da decomposição da HAP e também por a densificação do compósito ser menor que nos casos anteriores.

### 5.3. Comportamento à corrosão

#### 5.3.1. Potencial de Circuito Aberto (OCP)

Os testes de OCP foram efetuados nas amostras depois de estas serem imersas na solução de NaCl a 37°C. O potencial de corrosão ( $E_{OCP}$ ) foi medido durante 7200 segundos. Na Figura 23 pode-se observar as curvas obtidas.

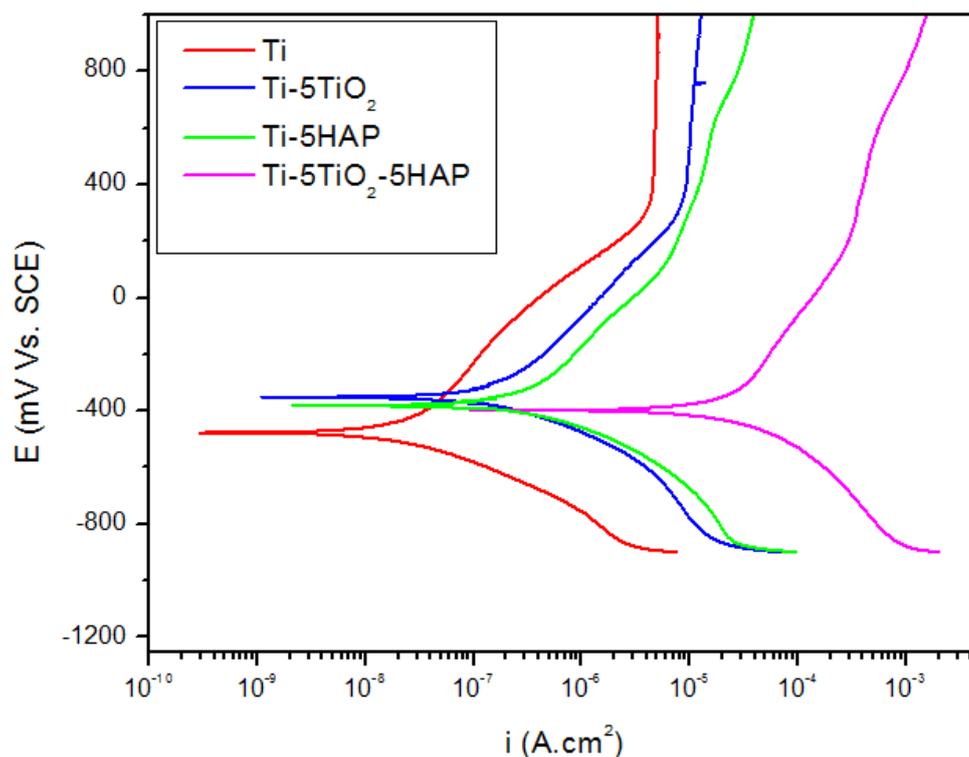


**Figura 23:** Evolução do OCP com o tempo de imersão para o Ti, Ti-5HAP, Ti-5TiO<sub>2</sub> e Ti-5TiO<sub>2</sub>-5HAP em NaCl a 37°C.

Através da análise do gráfico verifica-se que os quatro tipos de amostras apresentam potenciais relativamente estáveis e que tem um comportamento típico de um material passivo. Relativamente ao Ti verifica-se que este estabiliza a aproximadamente -175 mV. Em relação às amostras de Ti-5HAP verifica-se que estabilizam a potenciais semelhantes, aproximadamente a -176 mV, o que significa que tem uma tendência para a corrosão semelhante ao Ti. Comparativamente ao Ti verifica-se que as amostras de Ti-5TiO<sub>2</sub> têm uma tendência para a corrosão inferior ao Ti, estabilizando a -140 mV. O Ti-5TiO<sub>2</sub>-5HAP estabiliza a aproximadamente -157 mV.

### 5.3.2. Polarização Potenciodinâmica (PD)

Polarização potenciodinâmica é um teste utilizado para estudar o comportamento ativo/passivo do material quando sujeito a diferentes potenciais. Na Figura 24 e na Tabela 4 pode-se observar as curvas de polarização potenciodinâmica obtidas assim como o potencial de corrosão ( $E_{(i=0)}$ ), a densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ) obtidas pelo método de extrapolação Tafel e a densidade corrente de passivação ( $i_{pass}$ ) extrapolada através das curvas de polarização potenciodinâmica.



**Figura 24:** Curvas de polarização potenciodinâmica para o Ti, Ti-5TiO<sub>2</sub>, Ti-5HAP e Ti-5TiO<sub>2</sub>-5HAP em NaCl a 37°C.

**Tabela 4:** Valores de  $E_{(i=0)}$ ,  $i_{pass}$  e  $i_{corr}$  para as amostras de de Ti denso, Ti-TiO<sub>2</sub>, Ti-HAP e Ti-TiO<sub>2</sub>-HAP.

	$E_{(i=0)}$ (mV)	$i_{pass}$ ( $\times 10^{-6}$ A.cm <sup>2</sup> )	$i_{corr}$ ( $\times 10^{-8}$ A.cm <sup>2</sup> )
Ti	$-471 \pm 23$	$5,7 \pm 0,4$	$3,8 \pm 1,1$
Ti-5HAP	$-381 \pm 22$	—————	$14,3 \pm 2,3$
Ti-5TiO <sub>2</sub>	$-379 \pm 12$	$10,1 \pm 1,2$	$14,9 \pm 5,8$
Ti-5TiO <sub>2</sub> -5HAP	$-396 \pm 10$	—————	$750,0 \pm 122,2$

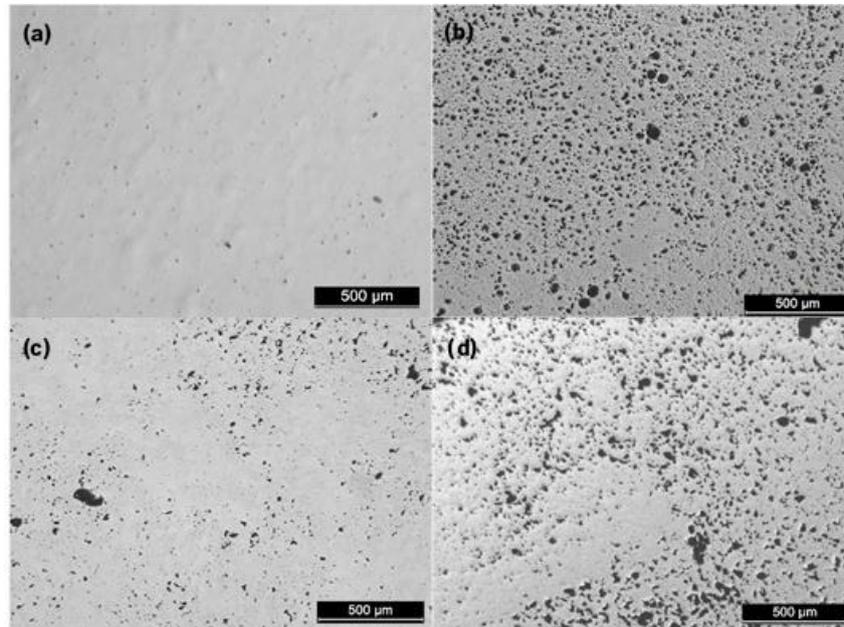
Através da análise da Figura 24, verifica-se que as curvas possuem três domínios diferentes. Os potenciais abaixo de, aproximadamente, -350 mV representam o domínio catódico, onde a corrente é determinada principalmente pela redução da água, juntamente com a dissolução do oxigênio, a potenciais superiores passa-se para o domínio anódico [60]. Neste domínio observa-se que o Ti denso e o compósito Ti-5TiO<sub>2</sub> apresentam um patamar de passivação iniciando a 382 mV e 431 mV respectivamente, no entanto, o mesmo não é observado nas restantes amostras. Observa-se que a adição do reforço alterou os potenciais de corrosão para valores mais positivos.

Através da Tabela 4 verifica-se que todos os compósitos apresentam potenciais de corrosão ligeiramente menos negativos que o Ti. Assim sendo, os compósitos apresentem uma tendência para a corrosão ligeiramente inferior à do Ti [61]. Contudo, o Ti apresenta um patamar de passivação caracterizado com uma  $i_{pass}$  inferior ao do compósito Ti-TiO<sub>2</sub>. Relativamente à  $i_{corr}$  todos os compósitos apresentam valores superiores às do Ti, traduzindo-se numa velocidade de corrosão superior.

A adição de partículas cerâmicas pode alterar a estrutura da matriz ou criar alguns defeitos, como por exemplo poros e fendas, alterando assim o comportamento à corrosão nos compósitos [15,61]. Assim sendo, a falta de patamar de passivação nas amostras de Ti-TiO<sub>2</sub>-HAP e Ti-HAP pode ser devido ao aumento da porosidade das amostras, resultante da remoção da HAP, o que pode levar à formação de corrosão localizada. No entanto, seriam necessários mais estudos para verificar se houve corrosão localizada através de curvas de polarização cíclica.

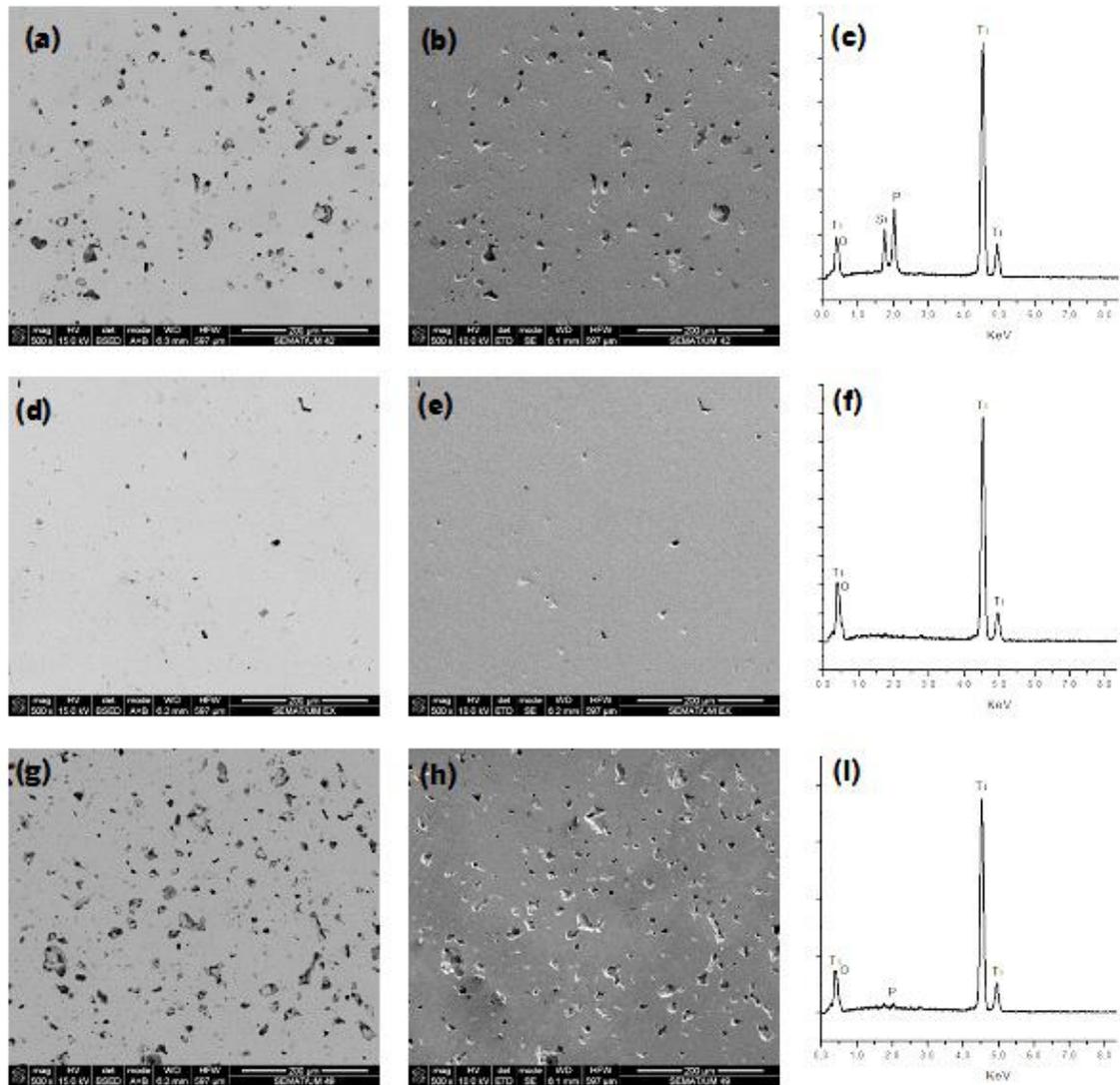
### 5.3.3. Caracterização Microestrutural das Superfícies Corroídas

Na Figura 25 pode-se ver as imagens de microscópio ótico das superfícies das amostras após os ensaios de corrosão. No entanto verifica-se que não houve alterações na superfície da amostra.



**Figura 25:** Imagens de Microscópio Ótico das amostras de (a) Ti; (b) Ti-5HAP; (c) Ti-5TiO<sub>2</sub>; (d) Ti-5TiO<sub>2</sub>-5HAP.

Foi efetuada uma análise SEM e EDS aos compósitos, para averiguar se houve alguma alteração (Figura 26). Após a análise dos resultados obtidos, verifica-se que não houve alterações químicas nas amostras e que as superfícies não apresentam sinais de corrosão visível.



**Figura 26:** Imagem de SEM do Ti-5HAP (a) BSE, (b) SE, (c) espectro EDS; Ti-5TiO<sub>2</sub> (d) BSE, (e) SE, (f) espectro EDS; Ti-5TiO<sub>2</sub>-5HAP (g) BSE, (h) SE, (i) espectro EDS.

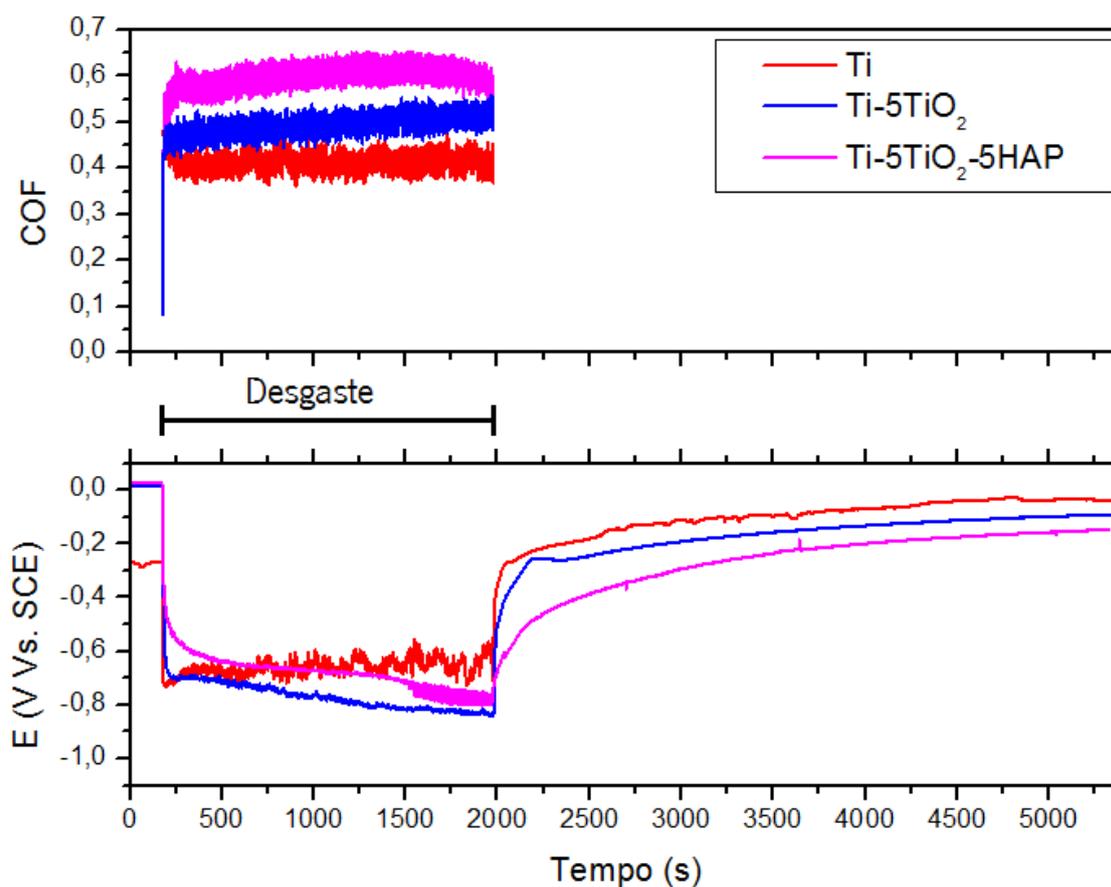
## 5.4. Comportamento à tribocorrosão

### 5.4.1. Processos eletroquímicos

Não foram efetuados testes de tribocorrosão às amostras de Ti-5HAP pois o processamento deste compósito necessita de ser otimizado.

Com os testes de tribocorrosão é possível analisar os efeitos da ação simultânea da corrosão com desgaste.

Na Figura 27 pode-se observar a evolução do OCP antes, durante e depois do desgaste, juntamente com COF para o Ti, Ti-5TiO<sub>2</sub> e Ti-5TiO<sub>2</sub>-5HAP. Através da análise do gráfico pode-se ver que existem três zonas distintas, antes, durante e após o desgaste. Antes do deslizamento pode-se observar que o OCP se encontra estável, devido à formação de um filme de óxido protetor. Assim que se inicia o deslizamento o potencial decresce muito rapidamente, indicando um aumento da tendência para a corrosão do material devido à destruição do filme de óxido. Quando o deslizamento para, nota-se um aumento gradual do potencial, correspondendo à recuperação do filme de óxido após o desgaste da amostra.



**Figura 27:** Evolução do COF juntamente com o OCP antes, durante e depois do deslizamento para as amostras de Ti, Ti-5TiO<sub>2</sub> e Ti-5TiO<sub>2</sub>-5HAP.

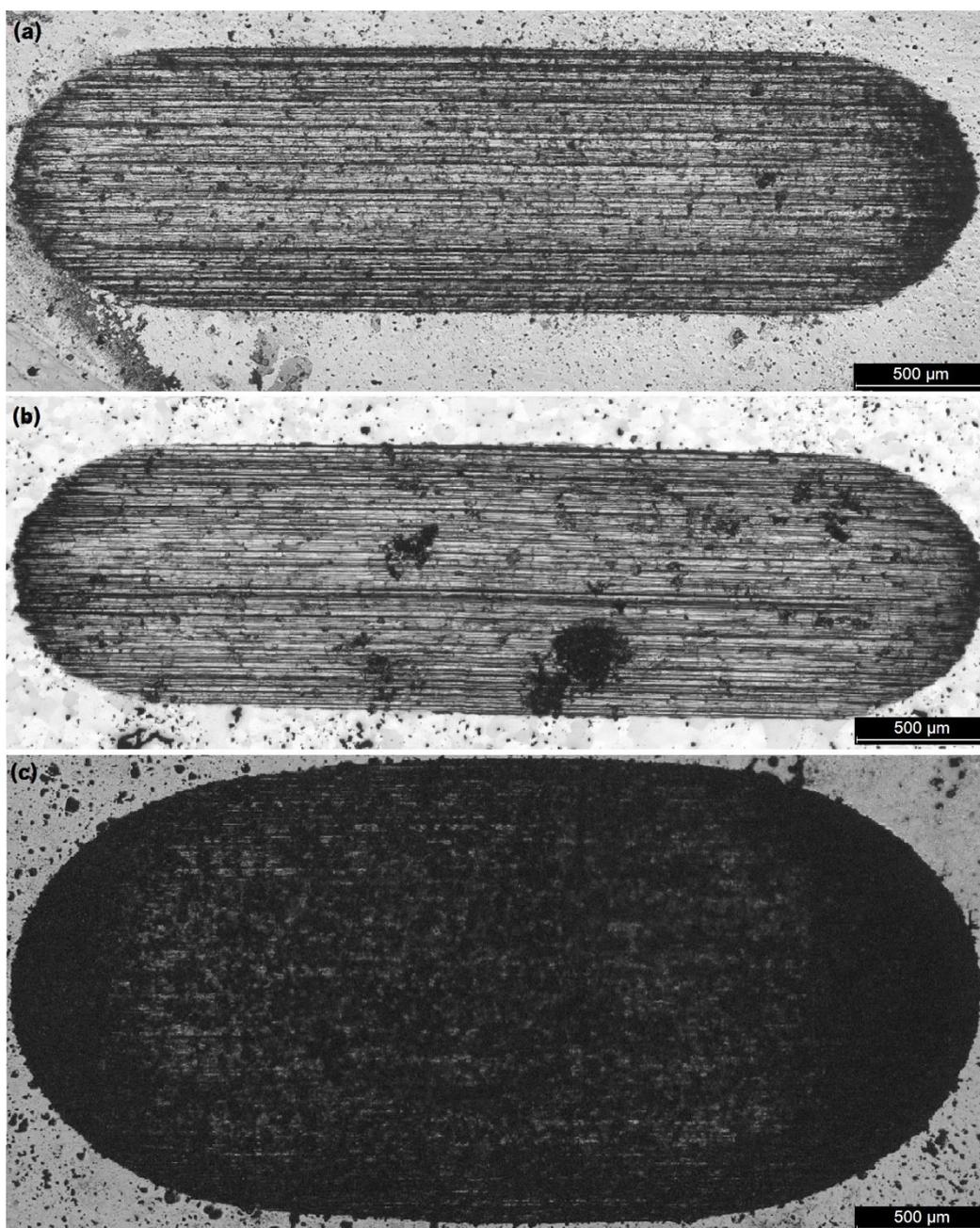
Em relação aos compósitos, antes do desgaste, o potencial de corrosão é de aproximadamente 0 mV enquanto o Ti estabiliza para potências -300 mV, logo apresentam menor tendência à corrosão. Contudo, assim que se inicia o deslizamento a queda dos potenciais para os compósitos é superior do que para o Ti. Durante o desgaste, verifica-se que os valores de OCP dos compósitos são semelhantes e que vão diminuindo com o tempo de desgaste, isto pode ser devido ao arranque das partículas de reforço durante o desgaste, passando a ocorrer desgaste a três corpos, aumentando os valores do coeficiente de atrito. Após o desgaste verifica-se a recuperação dos filmes de óxidos. Nos compósitos nota-se que a recuperação do potencial dá-se para valores próximos dos valores antes do deslizamento. No entanto nas amostras de Ti vê-se que estes valores aumentam, isto pode ser devido à oxidação da pista de desgaste, o que explica também a oscilação dos valores de OCP durante o desgaste. Estas zonas são caracterizadas por formarem uma camada de óxido que é destruída durante o desgaste, havendo sempre a destruição e formação do mesmo. Devido a nestas zonas a camada de óxido ser mais espessa, resulta numa diminuição da tendência à corrosão do filme de óxido após o desgaste [62]. No entanto é necessário uma análise microestrutural para confirmar esta hipótese. No caso dos compósitos, durante o deslizamento, as partículas de reforço poderiam ter-se partido ou soltado da matriz (se não tiverem boas ligações com a matriz) provocando uma diminuição dos valores de OCP, uma vez que a zona ativa da pista de desgaste aumenta.

Através da análise dos valores de COF é possível verificar que os valores para o Ti são mais baixos, esta diminuição pode dever-se há contribuição do desgaste por oxidação nas pistas de desgaste. No compósito de Ti-TiO<sub>2</sub> o aumento do COF pode ser devido a algumas partículas de TiO<sub>2</sub> se terem soltado, gerando o efeito de terceiro corpo, ou seja, houve abrasão a três corpos. O compósito de Ti-TiO<sub>2</sub>-HAP possui os valores mais elevados de COF é possível que isto seja provocado pelo efeito de terceiro corpo causado pelo TiO<sub>2</sub>, assim como também pelo efeito da rugosidade causada pela saída das partículas de HAP formando porosidade.

### 5.4.2. Caracterização Microestrutural das Pistas de Desgaste

Na Figura 28 estão representadas as imagens de microscópio ótico das pistas de desgaste das amostras de Ti, Ti-5TiO<sub>2</sub> e Ti-5TiO<sub>2</sub>-5HAP. Através da análise da imagem é possível dizer que as amostras de Ti-5TiO<sub>2</sub>-5HAP são as que apresentam uma pista de desgaste maior, com aproximadamente o dobro da largura das pistas do Ti e do Ti-TiO<sub>2</sub>. No entanto, as amostras de Ti-5TiO<sub>2</sub> apresentam uma pista de desgaste muito semelhante à do Ti.

Tanto nas pistas de desgaste do Ti e Ti-TiO<sub>2</sub>, pode-se observar riscos na direção de deslizamento, indicando desgaste por abrasão.

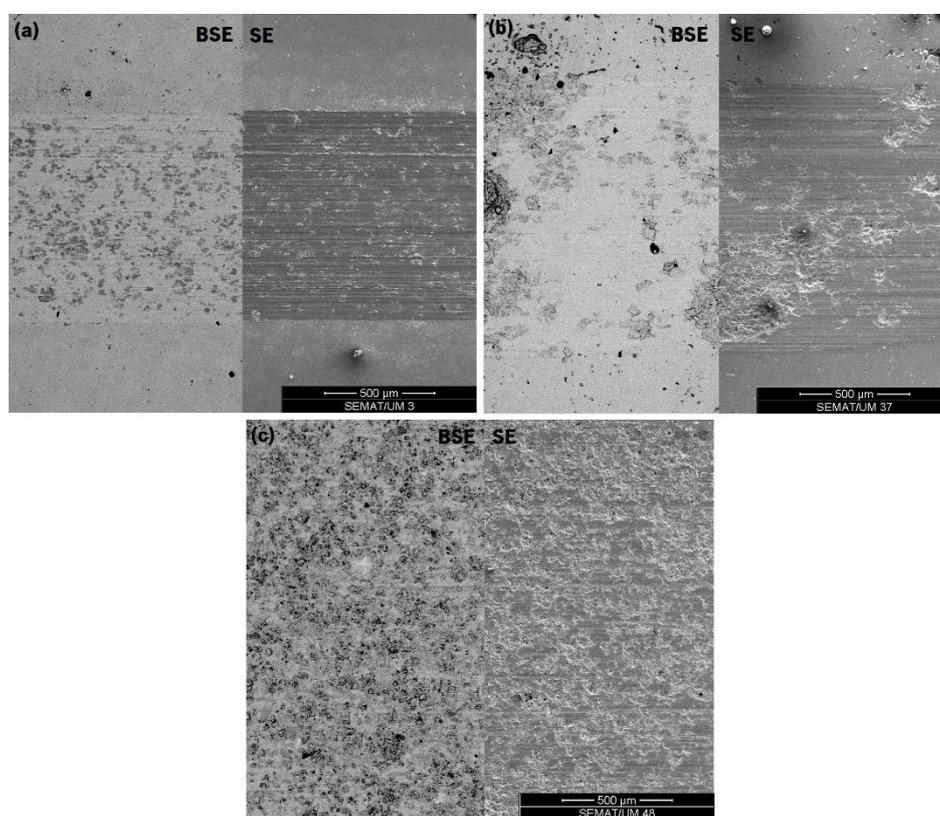


**Figura 28:** Imagens de Microscópio Ótico das pistas de desgaste das amostras (a) Ti; (b) Ti-TiO<sub>2</sub> e (c) Ti-TiO<sub>2</sub>-5HAP.

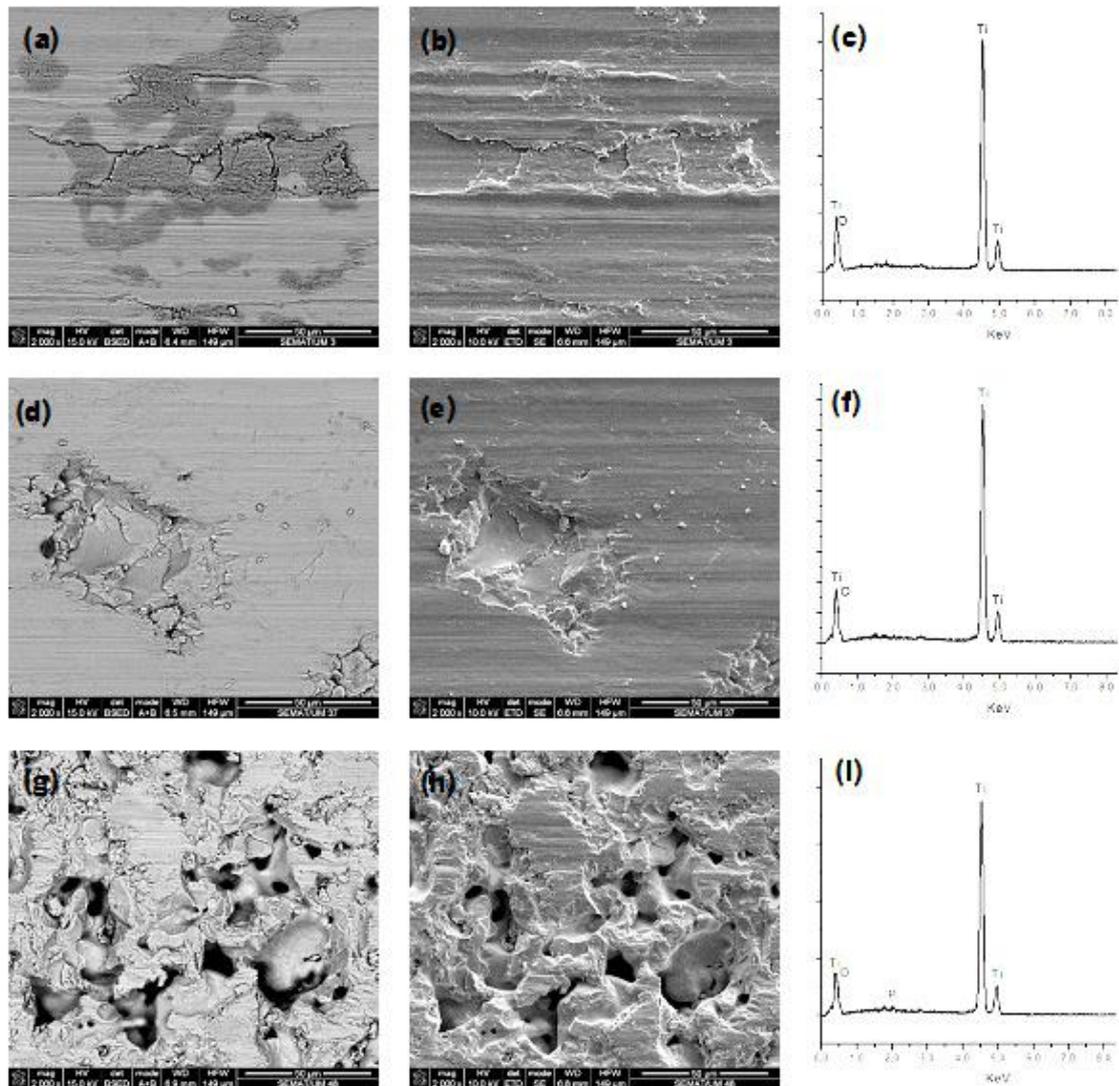
**Tabela 5:** Valores da largura das pistas de desgaste.

Material	Largura (μm)
Ti	1007 ± 6
Ti-TiO <sub>2</sub>	1017 ± 12
Ti-TiO <sub>2</sub> -HAP	1780 ± 24

Na Figura 29 pode-se ver as imagens de SEM da pista de desgaste para o Ti, Ti-TiO<sub>2</sub> e Ti-TiO<sub>2</sub>-HAP. Através da análise destas imagens é possível ver os mecanismos de desgaste presentes. Relativamente ao Ti verifica-se que a pista possui alguns riscos, o que indica que houve desgaste por abrasão, confirmando as micrografias de microscopia ótica. Para além destes dois mecanismos ainda há a possível contribuição do mecanismo de desgaste por oxidação, comprovado pela presença de zonas oxidadas na pista de desgaste. Nos compósitos de Ti-TiO<sub>2</sub> verifica-se que houve desgaste por abrasão, no entanto o desgaste por oxidação já não é tão evidente. Na Figura 30 (d) e (e) é possível ver uma porosidade criada pela remoção de uma partícula de reforço, gerando abrasão a três corpos. No compósito Ti-TiO<sub>2</sub>-HAP verifica-se que o desgaste foi superior, devido ao desgaste por abrasão e adesão, no entanto não é tão visível o desgaste por oxidação.

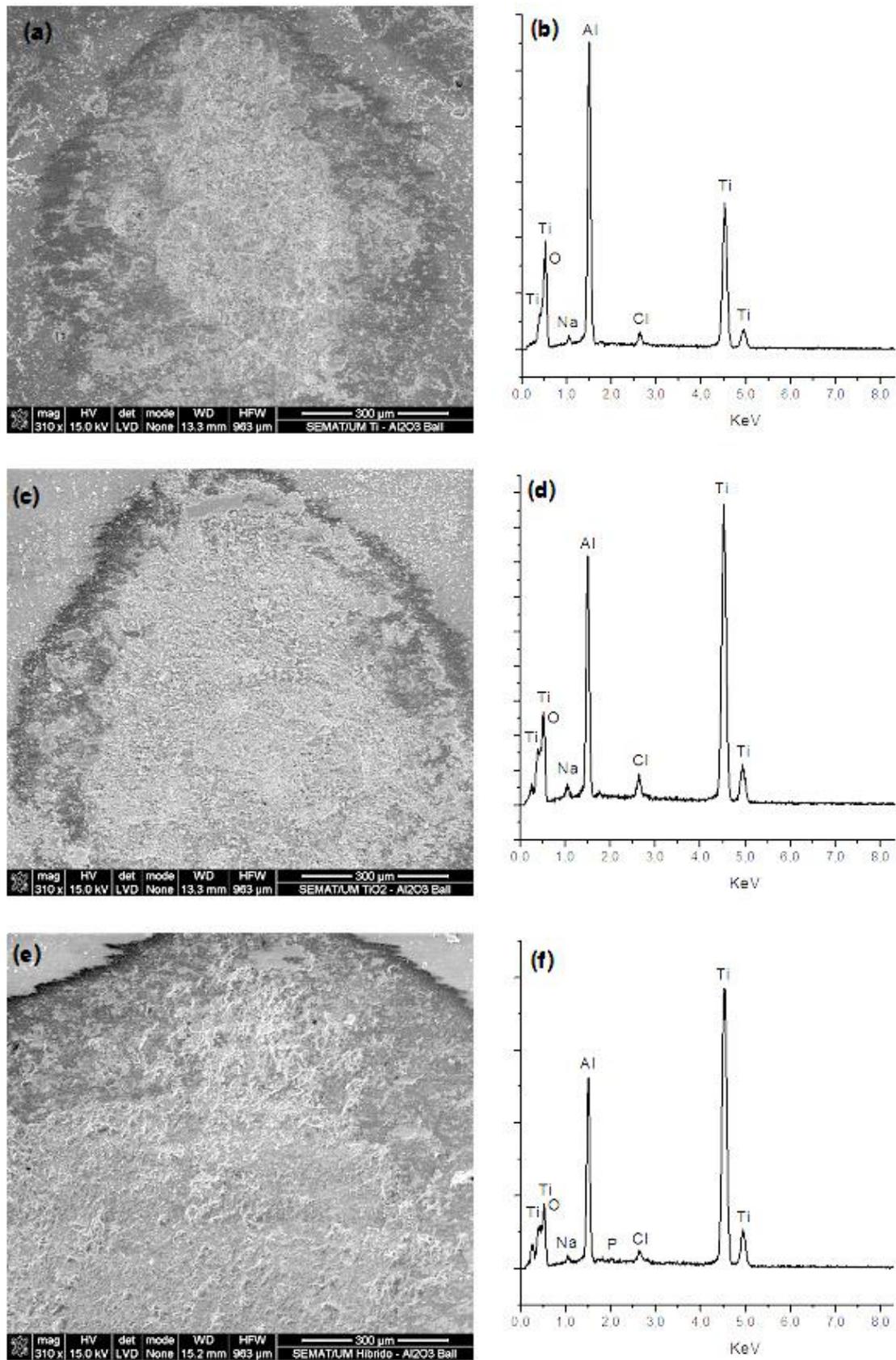
**Figura 29:** Imagens SEM da pista de desgaste (a) Ti; (b) Ti-5TiO<sub>2</sub> e (c) Ti-5TiO<sub>2</sub>-5HAP.

Na Figura 30 é possível ver as imagens SEM e a análise de EDS no interior das pistas de desgaste. Através da análise dos resultados verifica-se que não houve alterações químicas na pista de desgaste. Contudo, com uma maior ampliação, no caso do Ti ainda é possível verificar a evidência de deformação plástica.



**Figura 30:** Imagens SEM e espectros EDS das pistas de desgaste do Ti (a) BSE, (b) SE, (c) EDS; Ti-5TiO<sub>2</sub> (d) BSE, (e) SE, (f) EDS e Ti-5TiO<sub>2</sub>-5HAP (g) BSE, (h) SE, (i) EDS.

A Figura 31 mostra as imagens de SEM e a análise EDS das esferas de alumina utilizadas para cada amostra. Para todos os casos, foi possível observar que existiu transferência de Ti para a superfície das esferas de alumina, traduzindo-se em desgaste por adesão.



**Figura 31:** Imagens SEM e espectro EDS das esferas de alumina (a), (b) Ti; (c), (d) Ti-TiO<sub>2</sub>; (e), (f) Ti-TiO<sub>2</sub>-HAP.

## 6. Limitações

Durante a realização desta dissertação, foram encontradas várias limitações, principalmente na etapa de processamento. Para um melhor estudo é necessário obter uma mistura mais homogênea nos compósitos, aumentando o tempo de mistura, para além disto é aconselhável fazer a mistura numa atmosfera de argon, para assim evitar a oxidação dos pós de Ti. Para além disto, relativamente aos compósitos com reforço de TiO<sub>2</sub>, é necessário proceder à desaglomeração dos pós antes de fazer a mistura, uma vez que estes têm tendência a aglomerar. Relativamente aos compósitos com HAP é necessário ter em conta a temperatura de sinterização, uma vez que ocorreu a degradação da HAP durante a sinterização. Uma solução para este problema seria diminuir a temperatura e aplicar uma pressão, possivelmente através da técnica de hot pressing. Para além disto, nos compósitos de Ti-TiO<sub>2</sub>-HAP não houve uma boa sinterização, pois estes apresentavam elevada porosidade.



## 7. Conclusão

Este trabalho teve como objetivo o processamento de um compósito de Ti-TiO<sub>2</sub>-HAP de forma a melhorar a resistência à tribocorrosão e simultaneamente melhorar a bioatividade dos implantes. De modo a estudar qual a influência de cada reforço foram processadas amostras de Ti, Ti-5HAP, Ti-5TiO<sub>2</sub> e Ti-5TiO<sub>2</sub>-5HAP através de metalurgia dos pós e foi estudado o comportamento à corrosão e à tribocorrosão dos mesmos.

Através dos resultados obtidos pode concluir-se:

- A HAP sinterizada a 1300°C em vácuo apresenta uma elevada densificação sem que ocorra a decomposição irreversível da HAP;
- Nos compósitos Ti-HAP, a HAP reage com o Ti originando vários compostos, nomeadamente Ti<sub>x</sub>PO<sub>y</sub>, Ca<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, P<sub>3</sub>Ti e TiO;
- Nos compósitos Ti-5HAP a ligação entre a HAP e o Ti é fraca ou inexistente levando a que as partículas de HAP se soltem da matriz;
- Os compósitos Ti-5HAP e Ti-5TiO<sub>2</sub> apresentam uma dureza muito superior à do Ti enquanto nos compósitos Ti-5TiO<sub>2</sub>-5HAP a dureza não sofre alterações devido ao elevado grau de porosidade do compósito híbrido;
- A HAP diminui a resistência à corrosão das amostras devido à formação de porosidades;
- O TiO<sub>2</sub> não tem uma influência significativa na resistência à corrosão;
- A adição simultânea de HAP e TiO<sub>2</sub> leva a uma diminuição acentuada das propriedades electroquímicas, nomeadamente pelo aumento significativo de  $i_{corr}$ .

Em suma, a adição de TiO<sub>2</sub> não aparenta ter uma contribuição negativa em relação ao Ti, no que respeita ao comportamento à corrosão e à tribocorrosão, nas condições estudadas. Contudo, estudos mais detalhados são necessários. Em relação à adição de HAP não podem ser tiradas conclusões, uma vez que o processamento destes compósitos não se encontra otimizado. No entanto, este trabalho apenas apresenta resultados para um estudo inicial, sendo necessário proceder a mais estudos para averiguar quais os efeitos da adição de HAP e TiO<sub>2</sub>, pois é necessário melhorar as condições de processamento dos compósitos.



## 8. Trabalhos futuros

Este trabalho representa apenas a etapa inicial no estudo dos compósitos Ti-TiO<sub>2</sub>-HAP, sendo necessário um estudo mais aprofundado para melhor entender o comportamento deste compósito. De seguida encontram-se algumas sugestões:

- Otimização dos parâmetros de processamento;
- Aprofundar o estudo da decomposição da HAP na presença de Ti;
- Estudar a influência da adição de diferentes quantidades de HAP e TiO<sub>2</sub>;
- Estudar o volume de desgaste nos compósitos devido à tribocorrosão;
- Estudar a influência de proteínas no comportamento tribológico do compósito;
- Avaliar a libertação de iões metálicos depois dos testes de corrosão e tribocorrosão;
- Processamento de compósitos com gradiente funcional (FGM), uma vez que tanto a adição de HAP como de TiO<sub>2</sub> tem como função alterar as propriedades da superfície dos implantes.



## 9. Bibliografia

- [1] A. Arifin, A. Sulong, N. Muhamad, J. Syarif, M. Ramli, Material processing of hydroxyapatite and titanium alloy (HA/Ti) composite as implant materials using powder metallurgy: a review, *Mater. Des.* 55 (2014) 165–175.
- [2] L. Hench, I. Thompson, Twenty-first century challenges for biomaterials, *J. R. Soc. Interface.* 7 (2010) 379–391.
- [3] T. Keaveny, E. Morgan, O. Yeh, Bone mechanics, in: M. Kutz (Ed.), *Stand. Handb. Biomed. Eng. Des.*, McGraw-Hill Companies, Inc., (2003) 8.1–8.23.
- [4] G. Manivasagam, D. Dhinasekaran, A. Rajamanickam, Biomedical implants : corrosion and its prevention - a review, *Recent Patents Corros. Sci.* 2 (2010) 40–54.
- [5] Materials for biomedical applications | materials science and engineering | MIT opencourseware, (2001). <http://ocw.mit.edu/courses/materials-science-and-engineering/3-051j-materials-for-biomedical-applications-spring-2006/> (accessed August 18, 2014).
- [6] The teeth (human anatomy): diagram, names, number, and conditions, (2013). <http://www.webmd.com/oral-health/picture-of-the-teeth> (accessed March 06, 2014).
- [7] J. McCabe, A. Walls, Artificial teeth, in: *Appl. Dent. Mater.*, Ninth, Blackwell Publishing, (2008) 133–135.
- [8] C. Ferreira, R.S. Magini, P.T. Sharpe, Biological tooth replacement and repair, *J. Oral Rehabil.* 34 (2007) 933–939.
- [9] Z. Li, M. Kawashita, Current progress in inorganic artificial biomaterials., *J. Artif. Organs.* 14 (2011) 163–170.
- [10] A. Breitbart, V. Ablaza, Implant Materials, in: C.H. Thorne (Ed.), *Part I Princ. Tech. Basic Sci.*, Sixth, Lippincott Williams & Wilkins, a Wolters Kluwer business, (2007) 58–65.
- [11] S. Abramson, H. Alexander, S. Best, J. Bokros, J. Brunski, A. Colas, S. Cooper, J. Curtis, A. Haubold, L. Hench, R. Hergenrother, A. Hoffman, J. Hubbell, J. Jansen, M. King, J. Kohn, N. Lamba, R. Langer, C. Migliaresi, R. More, N. Peppas, B. Ratner, S. Visser, A. Recum, S. Weinberg, I. Yannas, Classes of materials used in medicine, in: B.D. Ratner, A.S. Hoffman, F.J. Schoen, J.E. Lemons (Eds.), *Biomater. Sci.*, second, Elsevier, (2004) 67–233.
- [12] C. Elias, J. Lima, R. Valiev, M. Meyers, Biomedical Applications of Titanium and its Alloys, *Biol. Mater. Sci.* (2008) 46–49.

- [13] F. Xie, X. He, S. Cao, X. Lu, X. Qu, Structural characterization and electrochemical behavior of a laser-sintered porous Ti-10Mo alloy, *Corros. Sci.* 67 (2013) 217–224.
- [14] Lenntech, Titanium (Ti) - chemical properties, health and environmental effects, (1998). <http://www.lenntech.com/periodic/elements/ti.htm> (accessed January 19, 2014).
- [15] Anawati, H. Tanigawa, H. Asoh, T. Ohno, M. Kubota, S. Ono, Electrochemical corrosion and bioactivity of titanium-hydroxyapatite composites prepared by spark plasma sintering, *Corros. Sci.* 70 (2013) 212–220.
- [16] N. Drnovšek, K. Rade, R. Milačič, J. Štrancar, S. Novak, The properties of bioactive TiO<sub>2</sub> coatings on Ti-based implants, *Surf. Coatings Technol.* 209 (2012) 177–183.
- [17] N. Ma, X. Fan, X. Quan, Y. Zhang, Ag-TiO<sub>2</sub>/HAP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bioceramic composite membrane: fabrication, characterization and bactericidal activity, *J. Memb. Sci.* 336 (2009) 109–117.
- [18] Shanghai Titanos Industry Co., Properties of titanium dioxide, (2004). <http://product.lookchem.com/item/24/properties-of-titanium-dioxide.html#.UtOeQhCp3IU> (accessed January 19, 2014).
- [19] J. Oliveira, L. Silveira, Utilização de dióxido de titânio em processos fotocatalíticos para degradação de halofenóis, *Vivências Rev. Eletrônica Extensão Da URI.* 7 (2011) 91–104.
- [20] Mindat, Brookite: Brookite mineral information and data., (2014). <http://www.mindat.org/min-787.html> (accessed January 19, 2014).
- [21] Mindat, Rutile: Rutile mineral information and data., (2014). <http://www.mindat.org/min-3486.html> (accessed January 19, 2014).
- [22] Mindat, Anatase: Anatase mineral information and data., (2014). <http://www.mindat.org/min-213.html> (accessed January 19, 2014).
- [23] H. Zhou, J. Lee, Nanoscale hydroxyapatite particles for bone tissue engineering., *Acta Biomater.* 7 (2011) 2769–2781.
- [24] F. Koops, Síntese de hidroxiapatita reforçada com alumina obtida através de aspersão de solução por chama, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, tese, (2010).
- [25] P. Balbinotti, E. Gemelli, G. Buerger, S. Lima, J. Jesus, N. Camargo, V. Henriques, G. Soares, Microstructure development on sintered Ti/HA biocomposites produced by powder metallurgy, *Mater. Res.* 14 (2011) 384–393.
- [26] C. Migliaresi, H. Alexander, Composites, in: B.D. Ratner, A.S. Hoffman, F.J. Schoen, J.E. Lemons (Eds.), *Biomater. Sci.*, 2nd ed., Elsevier, (2004) 181–197.

- [27] R. Lakes, Composite biomaterials, in: J.D. Bronzino (Ed.), Biomed. Eng. Handb., Second, CRC Press LLC, 2000, 200AD.
- [28] K.K. Chawla, N. Chawla, Metal-Matrix Composites, in: Mater. Sci. Technol., (2004) 1–25.
- [29] L. Drzal, A. Mohanty, M. Misra, Bio-composite materials as alternatives to petroleum-based composites for automotive applications, Compos. Mater. Struct. Cent. (2014) 1–8.
- [30] Z. Esen, E. Bor, S. Bor, Characterization of loose powder sintered porous titanium and Ti6Al4V alloy, Turkish J. Eng. Env. Sci. 33 (2009) 207–219.
- [31] Colunista Portal - Educação, Materiais bioinertes - Artigos de odontologia - Portal educação, (2013). <http://www.portaleducacao.com.br/odontologia/artigos/34691/materiais-bioinertes> (accessed November 17, 2013).
- [32] S. Zhu, X. Yang, Z. Cui, Effect of hydroxyapatite content on the microstructure, thermal and mechanical properties of Ti-based glassy alloy/hydroxyapatite composite prepared by spark plasma sintering, Intermetallics. 19 (2011) 572–576.
- [33] X. Wang, Y. Chen, L. Xu, Z. Liu, K. Woo, Effects of Sn content on the microstructure, mechanical properties and biocompatibility of Ti-Nb-Sn/hydroxyapatite biocomposites synthesized by powder metallurgy, Mater. Des. 49 (2013) 511–519.
- [34] Y. Lu, M. Li, S. Li, Z. Wang, R. Zhu, Plasma-sprayed hydroxyapatite+titanium composite bond coat for hydroxyapatite coating on titanium substrate., Biomaterials. 25 (2004) 4393–4403.
- [35] W. Shi, A. Kamiya, J. Zhu, A. Watazu, Properties of titanium biomaterial fabricated by sinter-bonding of titanium/hydroxyapatite composite surface-coated layer to pure bulk titanium, Mater. Sci. Eng. 337 (2002) 104–109.
- [36] C. Chen, T. Huang, C. Kao, S. Ding, Characterization of functionally graded hydroxyapatite / titanium composite coatings plasma-sprayed on Ti alloys, J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater. 78 (2005) 146–152.
- [37] M. Inagaki, Y. Yokogawa, T. Kameyama, Effects of plasma gas composition on bond strength of hydroxyapatite/titanium composite coatings prepared by rf-plasma spraying, J. Eur. Ceram. Soc. 26 (2006) 495–499.
- [38] A. Siddharthan, T. Kumar, S. Seshadri, In situ composite coating of titania–hydroxyapatite on commercially pure titanium by microwave processing, Surf. Coatings Technol. 204 (2010) 1755–1763.

- [39] H. Kim, Y. Koh, L. Li, S. Lee, H. Kim, Hydroxyapatite coating on titanium substrate with titania buffer layer processed by sol-gel method, *Biomaterials*. 25 (2004) 2533–2538.
- [40] L. Mariangela, Elaboration de matériaux céramiques cellulaires pour la réalisation de filtres à particules fines ou de substituts osseux, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon e Il Politecnico di Torino, Tese, (2009).
- [41] J. Cihl, A. Buchal, M. Trunec, Kinetics of thermal decomposition of hydroxyapatite bioceramics, *J. Mater. Sci.* 4 (1999) 6121–6131.
- [42] C. Liao, F. Lin, K. Chen, J. Sun, Thermal decomposition and reconstitution of hydroxyapatite in air atmosphere., *Biomaterials*. 20 (1999) 1807–1813.
- [43] H. Ye, X. Liu, H. Hong, Characterization of sintered titanium/hydroxyapatite biocomposite using FTIR spectroscopy., *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 20 (2009) 843–850.
- [44] Y. Yang, K. Kim, C. Agrawal, J. Ong, Interaction of hydroxyapatite-titanium at elevated temperature in vacuum environment, *Biomaterials*. 25 (2004) 2927–2932.
- [45] F. Toptan, A. Alves, I. Kerti, E. Ariza, L. Rocha, Corrosion and tribocorrosion behaviour of Al – Si – Cu – Mg alloy and its composites reinforced with B 4 C particles in 0 . 05 M NaCl solution, *Wear*. 306 (2013) 27–35.
- [46] R. Noort, Chemical Properties, in: *Introd. to Dent. Mater.*, third, Elsevier, (2007) 62–68.
- [47] H. Zakaria, Microstructural and corrosion behavior of Al/SiC metal matrix composites, *Ain Shams Eng. J.* 5 (2014) 831–838.
- [48] P. Rath, L. Besra, B. Singh, S. Bhattacharjee, Titania/hydroxyapatite bi-layer coating on Ti metal by electrophoretic deposition: Characterization and corrosion studies, *Ceram. Int.* 38 (2012) 3209–3216.
- [49] X. Zhou, P. Mohanty, Electrochemical behavior of cold sprayed hydroxyapatite/titanium composite in Hanks' solution, *Electrochim. Acta.* 65 (2012) 134–140.
- [50] R. Narayanan, S. Seshadri, Synthesis and corrosion of functionally gradient TiO<sub>2</sub> and hydroxyapatite coatings on Ti-6Al-4V, *Mater. Chem. Phys.* 106 (2007) 406–411.
- [51] S. Mischler, Triboelectrochemical techniques and interpretation methods in tribocorrosion: A comparative evaluation, *Tribol. Int.* 41 (2008) 573–583.
- [52] N. Diomidis, S. Mischler, N. More, M. Roy, Tribo-electrochemical characterization of metallic biomaterials for total joint replacement., *Acta Biomater.* 8 (2012) 852–859.
- [53] D. Landolt, S. Mischler, M. Stemp, Electrochemical methods in tribocorrosion : a critical appraisal, *Electrochim. Acta.* 46 (2001) 3913–3929.

- [54] N. Adzali, S. Jamaludin, M. Derman, Mechanical properties, corrosion behavior, and bioactivity of composite metal alloys added with ceramic for biomedical applications, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 30 (2012) 262–266.
- [55] Y. Chen, X. Wang, L. Xu, Z. Liu, D. Kee, Tribological behavior study on Ti-Nb-Sn/hydroxyapatite composites in simulated body fluid solution., *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 10 (2012) 97–107.
- [56] American Academy of Orthopaedic Surgeons, What are the wear mechanisms and what controls them?, *Implant Wear Total Jt. Replace. Mater. Des. Considerations.* (2001) 176–185.
- [57] Ç. Albayrak, İ. Hacısalihoğlu, S. Yenal, A. Alsaran, Tribocorrosion behavior of duplex treated pure titanium in Simulated Body Fluid, *Wear.* 302 (2013) 1642–1648.
- [58] A. Alves, F. Oliveira, F. Wenger, P. Ponthiaux, J. Celis, L. Rocha, Tribocorrosion behaviour of anodic treated titanium surfaces intended for dental implants, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 46 (2013).
- [59] Key to Metals, Chemical and mechanical properties of titanium and its alloys, (2010). <http://www.keytometals.com/Article126.htm> (accessed October 26, 2014).
- [60] C. Vidal, A. Muñoz, Electrochemical characterisation of biomedical alloys for surgical implants in simulated body fluids, *Corros. Sci.* 50 (2008) 1954–1961.
- [61] Z. Doni, A. Alves, F. Toptan, A. Pinto, L. Rocha, M. Buciumeanu, L. Palaghian, F. Silva, Tribocorrosion behaviour of hot pressed CoCrMo – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites for biomedical applications, *Tribol. - Mater. Surfaces Interfaces.* (2014).
- [62] T. Quinn, Review of oxidational wear Part I : The origins of oxidational wear, *Tribol. Int.* (1983) 257–271.
- [63] Implant tooth.jpg (500×750), (n.d.). <http://www.implantdentist.co.nz/assets//beautiful implant tooth.jpg> (accessed March 10, 2014).