



EFEITO DAS CONDIÇÕES DE ANODIZAÇÃO EM Ti6Al4V NAS CARACTERÍSTICAS DO ÓXIDO FORMADO

EFFECT OF Ti6Al4V ANODIZATION CONDITIONS ON FORMED OXIDE CHARACTERISTICS

SILVA, L. I.¹, LINS, V. F. C.¹ e JUNQUEIRA, R. M. R.¹

¹ Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Química, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2019-05-03

Accepted 2019-12-20

Available online 2019-12-20

palavras-chave

Dióxido de titânio

Anodização

Ti6Al4V

Implantes

Difração de raios-X

keywords

Titanium dioxide

Anodization

Ti6Al4V

X-ray diffraction

ABSTRACT

One of the major challenges in the area of biomaterials is to develop implants that can combine biocompatibility and corrosion resistance. Titanium alloys have been widely applied for this purpose, since they have such characteristics, in addition to exhibiting higher mechanical resistance and are more cost-effective than pure titanium. From this perspective, this work studied the conditions of the anodization process of the Ti6Al4V alloy. The characterization of the formed oxide was performed by scanning electron microscopy (SEM) coupled to an energy dispersive spectroscopy (EDS) probe and X-ray diffraction (XRD). The results indicate that only H₂SO₄ favored crystalline films formation, however, in H₃PO₄, the films are enriched with phosphorus.

RESUMO

Um dos grandes desafios na área de biomateriais é desenvolver implantes que consigam aliar biocompatibilidade e resistência à corrosão. Ligas de titânio vêm sendo largamente aplicadas com essa finalidade, uma vez que apresentam tais características, além de exibirem maior resistência mecânica e melhor custo-benefício frente ao titânio puro. Sob essa perspectiva, este trabalho estudou as condições do processo de anodização da liga Ti6Al4V. A caracterização do óxido formado foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplado a uma sonda de espectroscopia dispersiva em energia (EDS) e difração de raios-X (DRX). Os resultados indicam que apenas o H₂SO₄ favoreceu a formação de filmes cristalinos, contudo, em H₃PO₄, os filmes são enriquecidos com fósforo.

1. INTRODUÇÃO

Em razão de suas elevadas resistências mecânica e à corrosão e da relevante biocompatibilidade, o titânio e suas ligas são comumente empregados em diversas aplicações nas áreas química, marinha, espacial, aeronáutica, eletrônica, biomédica, dentária e ortopédica (Boehlert et al., 2005; Chen et al., 2013; Fazel et al., 2015; Geetha et al., 2009; Hanson, 1995; Machara et al., 2002; Narayanan e Seshadri, 2008; Pouilleau et al., 1997; Schultze, 2000; Tamilselvi et al., 2010). Dentre as diversas ligas de titânio, a liga Ti6Al4V é a mais comum na área biomédica (Geetha et al., 2009 e Liu et al., 2004).

O titânio e suas ligas exibem baixas taxas de corrosão, mesmo em ambientes agressivos (Salantiu et al., 2015), inclusive naqueles que contêm cloretos (Simka et al., 2011), devido à formação natural da camada passiva, composta por dióxido de titânio, TiO_2 , de espessura nanométrica (Fazel et al., 2015). Entretanto, essa fina camada, além de ser anfifílica (Diamanti et al., 2013), é levemente instável e, conseqüentemente, não é capaz de atender às exigências em determinadas aplicações do ramo biomédico (Diamanti e Pedferri, 2007; Garsivaz et al., 2014; Park et al., 2006; Simka et al., 2011).

Um dos tratamentos de superfície mais recomendados e versáteis é o processo de oxidação anódica do titânio, já que é capaz de alterar as características superficiais da camada de óxido formada, as quais incluem espessura, densidade, cor, homogeneidade, morfologia, rugosidade, composição química, reatividade, cristalinidade, dentre outras (Dalmiglio et al., 2008; Diamanti e Pedferri, 2007; Fan et al., 2012; Fazel et al., 2015; Kumar et al., 2010; Lee et al., 2010; Liu et al., 2004; Park et al., 2006; Shabani et al., 2015; Szweczenko et al., 2010; Visai et al., 2008). Essas características são fortemente influenciadas pela temperatura, pH, composição, concentração do eletrólito e por parâmetros eletroquímicos, tais como densidade de corrente e potencial aplicados (Diamanti e Pedferri, 2007; Diamanti et al., 2011; Fan et al., 2012; Lee et al., 2010; Park et al., 2006; Simka et al., 2011; Vanhumbeek e Proost, 2009; Walsh et al., 2009).

Resultados publicados evidenciam que esse método eletroquímico possibilitou relevante melhoria na biocompatibilidade e na resistência à corrosão de implantes de ligas de titânio, produzindo filmes de dióxido de titânio uniformes, porosos, aderentes, relativamente espessos e mais cristalinos (Dalmiglio et al., 2008; Fazel et al., 2015; Giordano et al., 2011; Kumar et al., 2010; Narayanan e Seshadri, 2008; Pan et al., 2013; Sandrini et al., 2003; Shabani et al., 2015; Szweczenko et al., 2010).

O dióxido de titânio obtido por oxidação anódica se apresenta sob duas formas: cristalina e amorfa. Em geral, a estrutura cristalina é favorecida em altas tensões – de 100 a 250 V – e altas densidades de corrente, enquanto que, a estrutura amorfa ocorre, geralmente, em baixas tensões – de 1 a 130 V – e baixas densidades de corrente. A anodização realizada em

baixas tensões conduz a uma camada fina de óxido, de espessuras menores que 500 nm, aproximadamente, com menores porosidade e rugosidade, enquanto que, superfícies mais porosas e rugosas são encontradas nos filmes crescidos em altas tensões (Cheong et al., 2014; Diamanti e Pedferri, 2007; Diamanti et al., 2012; Diamanti et al., 2013; Fazel et al., 2015; Pedferri et al., 2005). O eletrólito também exerce grande influência nas características do dióxido de titânio formado na superfície. Diferentes eletrólitos podem ser utilizados no processo eletroquímico, porém os ácidos sulfúrico e fosfórico ainda são os mais comuns para anodizações do titânio e suas ligas (Diamanti e Pedferri, 2007; Diamanti et al., 2008; Fazel et al., 2015; Liu et al., 2004).

Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo estudar o efeito das condições da anodização eletroquímica de liga de titânio nas características físicas, químicas e estruturais dos óxidos formados para aplicação em implantes.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparação das Amostras

Amostras de liga de titânio comercial Ti6Al4V com 4 cm^2 de área superficial e 2,03 mm de espessura, cuja composição está descrita na Tabela 1, foram previamente tratadas com lixas de granulometria de 180 mesh e polidas com tamboreamento magnético em detergente comercial por 60 minutos. Na sequência, foram atacadas com ácido nítrico 20-45% para remover a camada passiva de óxidos e possíveis contaminantes da superfície metálica. Feito isso, as amostras foram lavadas sequencialmente com etanol e água destilada, utilizando agitação em ultrassom por 5 minutos.

Tabela 1 – Composição química da liga Ti6Al4V.

| Elemento | Composição Máxima (% m/m) |
|------------------|---------------------------|
| Nitrogênio | 0,05 |
| Hidrogênio | 0,0125 |
| Oxigênio | 0,20 |
| Carbono | 0,10 |
| Ferro | 0,20 |
| Alumínio | 5,50 – 6,75 |
| Vanádio | 3,50 – 4,50 |
| Outros elementos | 0,1 |
| Titânio | Balanco |

Fonte – ASTM F136, 2013.

2.2 Processo de Anodização

Os ensaios de anodização foram conduzidos em soluções de H_3PO_4 e H_2SO_4 , ambos com concentração de 1,8% v/v. Em uma fonte de tensão DC LTC Caoduro operada no modo potenciostático, foram adotadas tensões de 160 e 250 V em ácido fosfórico e de 120 e 160 V em ácido sulfúrico. As tensões foram aplicadas aumentando-se gradualmente até que o valor final selecionado fosse alcançado, com a taxa de varredura de 30 V/s, conforme Tabela 2. Ao final, as amostras anodizadas foram lavadas em água destilada.

Tabela 2 – Condições operacionais da anodização da liga Ti6Al4V.

| Amostra | Eletrólito | Concentração (v/v) | Voltagem (V) | Taxa de varredura (V/s) |
|---------|------------|--------------------|--------------|-------------------------|
| 1 | H_3PO_4 | 1,8% | 160 | 30 |
| 2 | H_3PO_4 | 1,8% | 250 | 30 |
| 3 | H_2SO_4 | 1,8% | 120 | 30 |
| 4 | H_2SO_4 | 1,8% | 160 | 30 |

2.3 Caracterização Química e Morfológica

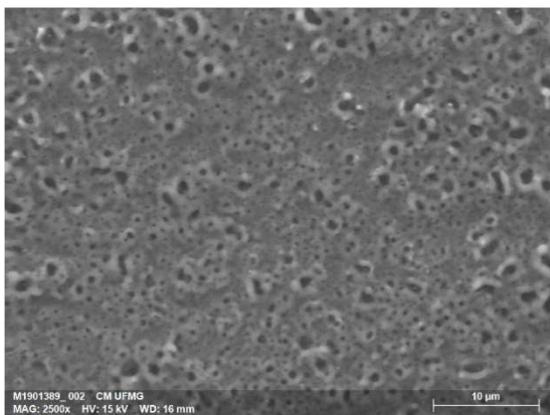
A morfologia da superfície das amostras anodizadas foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio Jeol JSM-6360LV, aplicando um potencial de aceleração de 15 kV. A porosidade do filme foi obtida a partir da utilização do *software* de processamento de imagens Image J. A estrutura e as fases de TiO_2 do óxido formado foram estudadas por difração de raios-X (DRX) obtidos em um difratômetro Philips PW1830, utilizando tubo de Cu com radiação K_α . A composição química da camada passiva foi analisada por espectroscopia dispersiva em energia (EDS), em um microanalisador BrukerX Flash 5332, acoplado ao microscópio eletrônico de varredura, operando a 15 kV.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

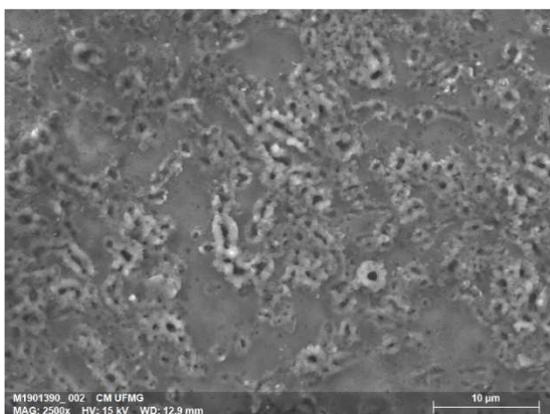
3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia da superfície de dióxido de titânio pode ser visualizada na Figura 1.

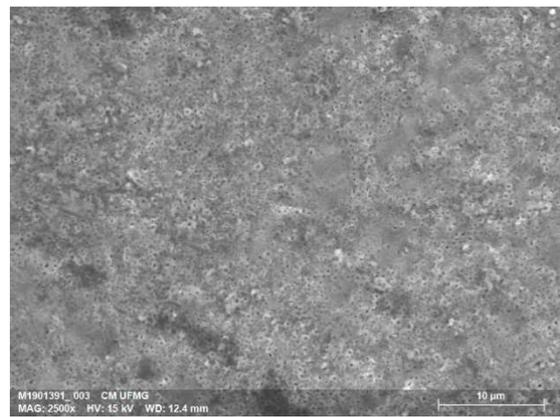
Observa-se que o uso de uma voltagem maior contribuiu para a porosidade dos filmes em ambos os eletrólitos, como afirmam Fazel et al. (2015) e Shabani et al. (2015). Em ácido sulfúrico, a amostra 4 destaca-se pela uniformidade e pela maior quantidade de poros em sua superfície, cujos tamanhos estão compreendidos entre 100 a 400 nm, aproximadamente. Por outro lado, em ácido fosfórico, a amostra 2 apresenta poros maiores comparada às demais amostras, os quais variam entre 200 a 900 nm.



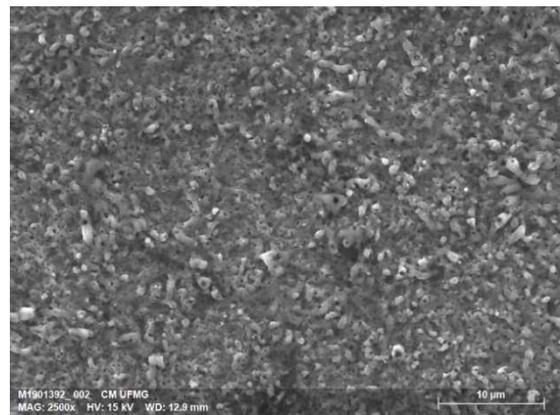
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 1 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários para as amostras 1 (a), 2 (b), 3 (c) e 4 (d) após a anodização.

Vários autores mencionam que um filme poroso contribui para a bioatividade, a fixação celular e o crescimento ósseo da superfície dos bioimplantes (Cui et al., 2009; Durdu et al., 2013; Park et al., 2006; Salantiu et al., 2015; Xie et al., 2010), portanto as amostras mais satisfatórias para esse quesito são a 2, anodizada em H_3PO_4 a 250 V e a 4, anodizada em H_2SO_4 a 160 V.

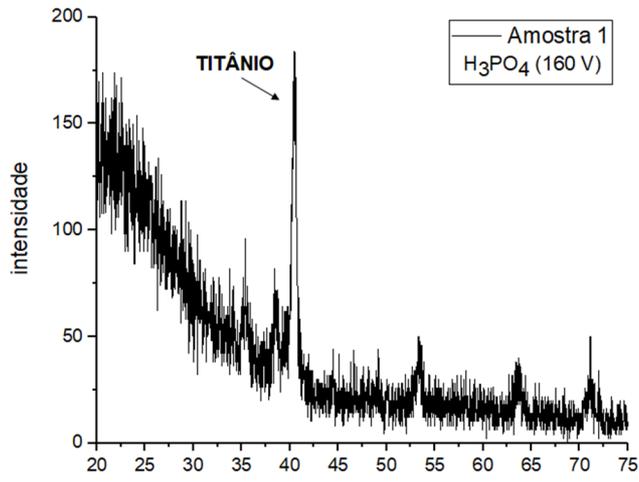
3.2 Difração de Raios-X (DRX)

A avaliação da estrutura do óxido formado foi realizada por difração de raios-X e os gráficos gerados são apresentados na Figura 2.

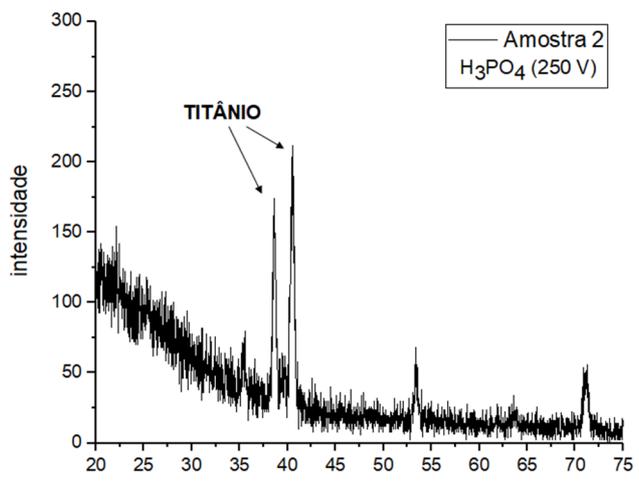
A microestrutura de um material exerce grande influência nas suas propriedades fotocatalíticas e eletroquímicas (Kyung-Jun et al., 2012). As estruturas cristalinas do dióxido de titânio, anatásio e rutilo, destacam-se por serem mais estáveis que as suas estruturas amorfas, o que garante baixa probabilidade de dissolução em fluidos fisiológicos (Zhu et al., 2001). O anatásio é ainda mais interessante para a biomedicina, porque possui comportamento catalítico, hidrofiliabilidade, atividade antibactericida e antifúngica e, especialmente, biocompatibilidade (Diamanti e Pedferri, 2007; Giordano et al., 2011; Marciano et al., 2009; Oka et al., 2008; Scarano et al., 2010; Tsuang et al., 2008; Visai et al., 2008).

Os padrões de DRX obtidos para cada amostra evidenciam que os filmes crescidos em ácido fosfórico são

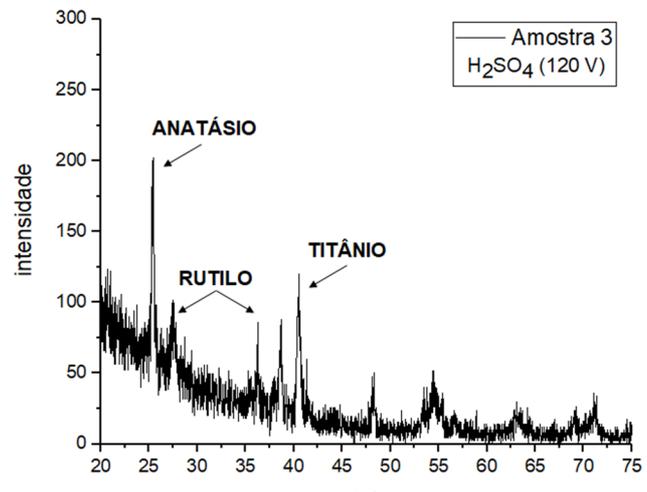
amorfos, devido à ausência de picos de anatásio ou rutilo, como pode-se notar nos espectros (a) e (b) da Figura 2. Esses resultados são concordantes com estudos realizados em condições semelhantes (Diamanti et al., 2008; Diamanti et al., 2012; Diamanti et al., 2013; Shabani et al., 2015). Habazaki et al. (2003) afirmam que certas espécies presentes na solução eletrolítica, quando incorporadas na superfície anódica, podem estabilizar a estrutura amorfa dentro dos filmes de óxido anódico depositados.



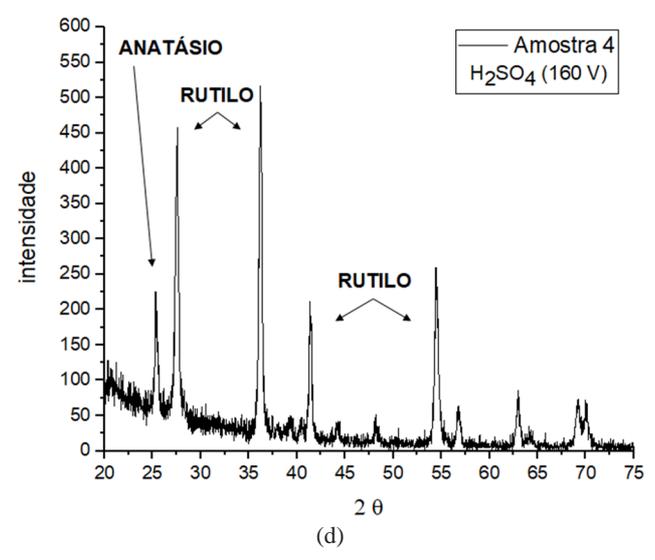
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 2 – Difratogramas de DRX para as amostras 1 (a), 2 (b), 3 (c) e 4 (d) após a anodização.

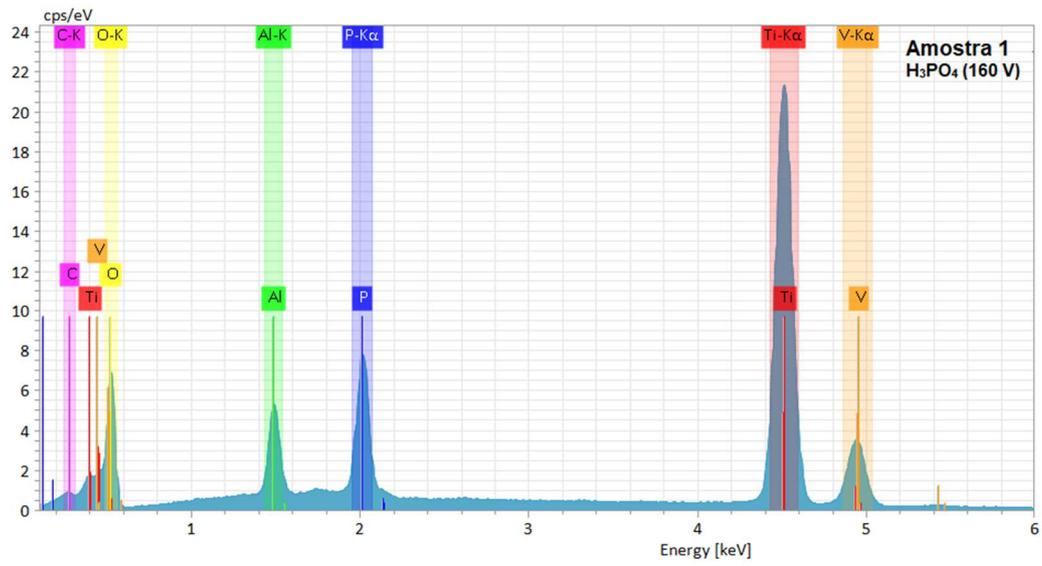
Em ácido sulfúrico, as amostras anodizadas apresentaram ambas as fases cristalinas do dióxido de titânio, anatásio e rutilo, confirmadas pelos picos nos gráficos (c) e (d) da Figura 2. Cheong et al. (2014) acreditam que o H₂SO₄ funciona como um catalisador durante a anodização, fornecendo uma rota alternativa para a formação de cristais com menor energia de ativação, o que resulta na formação de fases cristalinas de TiO₂ à temperatura ambiente sem tratamento pós-térmico. Além disso, a tensão aplicada exerceu função considerável na tendência do crescimento de rutilo, conforme maior pico de rutilo encontrado na amostra 4, que atingiu 160 V, em relação à amostra 3, anodizada em 120 V.

Diante do exposto, pode-se concluir que a amostra 4, anodizada em ácido sulfúrico a 160 V, por apresentar filme mais cristalino, é a mais indicada para aplicação em implantes, com base nessa técnica.

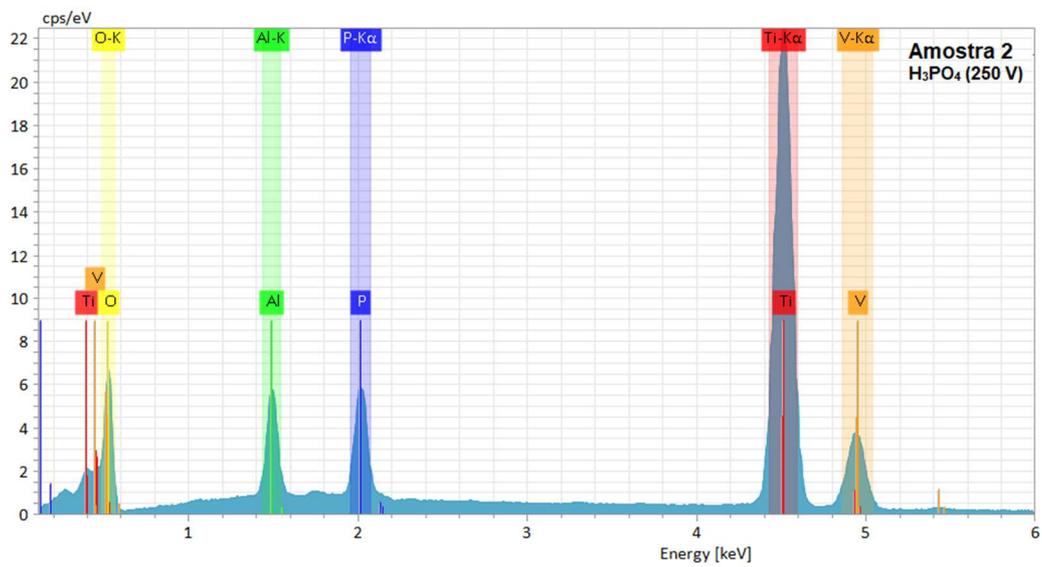
3.3 Espectroscopia Dispersiva em Energia (EDS)

Na Figura 3 está apresentada a composição química qualitativa dos filmes formados nas amostras que obtiveram os melhores resultados após a anodização.

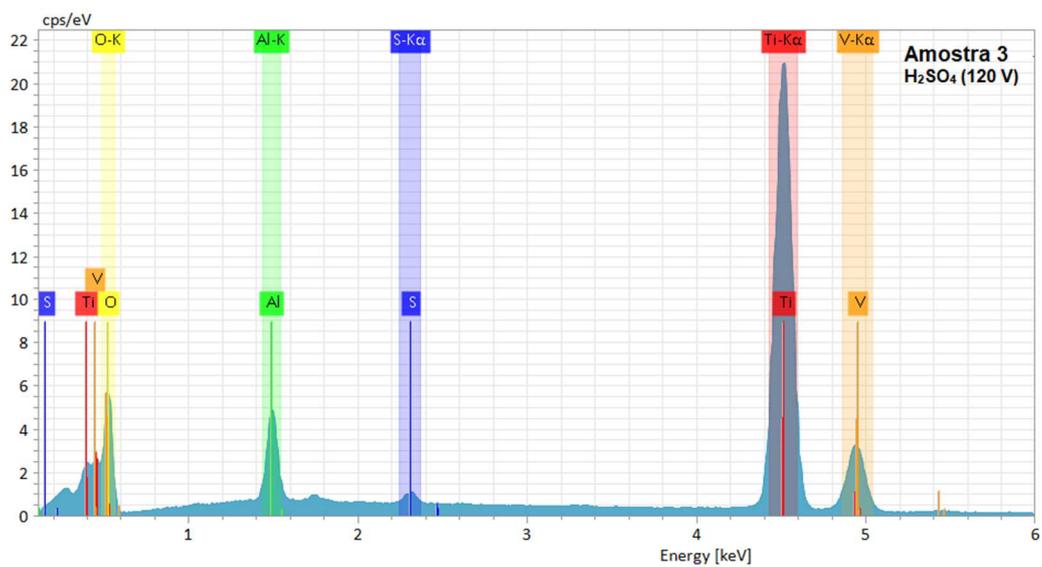
Os espectros indicam que o tratamento aplicado foi efetivo na geração de camada de óxido em todas as amostras. Os resultados também revelam o enriquecimento de fósforo nos filmes crescidos em ácido fosfórico, resultados também encontrados por Shabani et al. (2015), sendo as mais indicadas para o uso em biomateriais, segundo essa análise. De acordo com Shabani et al. (2015) e Albu et al. (2008), componentes da solução eletrolítica podem ser incorporados no filme formado ou, até mesmo, penetrar nos poros (Huang et al., 2005; Park et al., 2007; Simka et al., 2008; Simka et al., 2009; Song et al., 2009; Zhu et al., 2001) e se distribuírem uniformemente por toda a superfície durante o crescimento anódico (Shabani et al., 2015; Simka et al., 2011). A camada de óxido enriquecida desta maneira com fosforo é caracterizada pelo aumento da biotolerância e da bioatividade (Simka et al., 2011). Ademais, a incorporação desse elemento faz com que o filme favoreça a osteoindução de novos ossos em fluidos fisiológicos (Simka et al., 2011; Zhu et al., 2001) e a formação de fosfato de cálcio, fases inorgânicas primárias de tecidos duros.



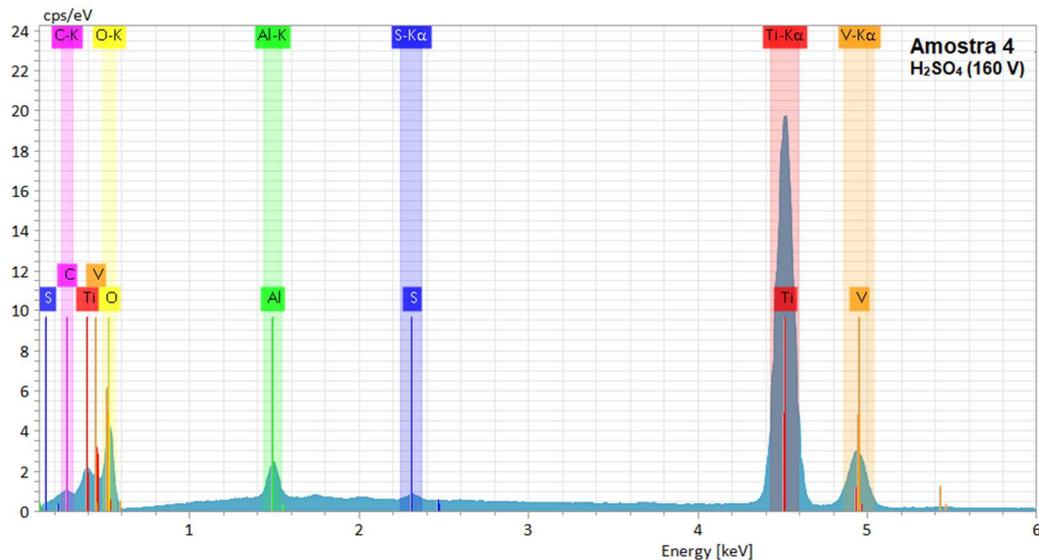
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3 – Espectros de EDS para as amostras 1 (a), 2 (b), 3 (c) e 4 (b) após a anodização.

4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos indicaram que filmes de dióxido de titânio foram formados na superfície de todas as amostras de liga Ti6Al4V, a partir da técnica de anodização eletroquímica.

A morfologia da superfície das amostras anodizadas demonstrou que filmes mais porosos foram crescidos ao utilizar maiores tensões. Em adição, o ácido fosfórico mostrou ser mais eficiente na produção de poros quando comparado ao ácido sulfúrico.

O eletrólito de ácido fosfórico promoveu a incorporação de fósforo na camada de óxido formada durante a anodização.

A utilização da difração de raios-X indicou que o ácido fosfórico favoreceu a formação de filmes amorfos, enquanto que, o ácido sulfúrico auxiliou o crescimento das estruturas cristalinas anatásio e rutilo.

Diante disso, as amostras anodizadas em H_3PO_4 a 250 V e em H_2SO_4 a 160 V apresentaram melhores resultados em relação às demais, uma vez que, em ácido fosfórico, além da incorporação de fósforo, o filme crescido possui maior porosidade, enquanto que, ácido sulfúrico promoveu a formação de filmes de dióxido de titânio com maior cristalinidade, especialmente rutilo, o que as tornam mais indicadas para uso em implantes.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à OTP Biomédica, pelo fornecimento das amostras e da estrutura para a anodização, e à Capes – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – pelos recursos financeiros para o desenvolvimento desta pesquisa.

REFERÊNCIAS

- ALBU, S. P. et al. *Adv. Mater.*, v. 20, p. 4135, 2008.
- ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM F136. **Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications** (UNS R56401), 2013.
- BOEHLERT, C. et al. *Mat Sci Eng C*, v. 25, p. 247-252, 2005.
- CHEN, J. et al. Assessing the tribocorrosion performance of Ti-6Al-4V, 316 stainless steel and Monel K500 alloys in artificial seawater. *Materials and Corrosion*, v. 62, p. 394-401, 2013.
- CHEONG, Y. L. et al. Room-temperature synthesis of nanocrystalline titanium dioxide via electrochemical anodization. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 26, p. 130-136, 2014.
- CUI, X. et al. Preparation of bioactive titania films on titanium metal via anodic oxidation. *Dent. Mater.*, v. 25, p. 80-86, 2009.
- DALMIGLIO, M. et al. *Journal Biomed. Materials*, v. 86B, p. 407, 2008.
- DIAMANTI, M. V.; PEDEFERRI, M. P. Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation. *Corrosion Science*, v. 49, p. 939-948, 2007.
- DIAMANTI, M. V. et al. Interference colors of thin oxide layers on titanium. *Color Research and Application*, v. 33, p. 221-228, 2008.
- DIAMANTI, M. V. et al. Anodic oxidation of titanium: from technical aspects to biomedical applications. *Journal of Applied Biomaterials Biomechanics*, v. 9, p. 55-69, 2011.
- DIAMANTI, M. V. et al. Anodic coloring of titanium and its alloy for jewels production. *Color Research and Application*, v. 37, p. 384-390, 2012.
- DIAMANTI, M. V. et al. Decoupling the dual source of colour alteration of architectural titanium: soiling or oxidation? *Corrosion Science*, v. 72, p. 125-132, 2013.
- DIAMANTI, M. V. et al. Production of anodic TiO_2 nanofilms and their characterization. *Physics Procedia*, v. 40, p. 30-37, 2013.

- DURDU, S. et al. Characterization and formation of hydroxyapatite on Ti6Al4V coated by plasma electrolytic oxidation. **J. Alloys Compd.**, v. 551, p. 422-429, 2013.
- FAN, X. et al. Preparation of bioactive TiO₂ film on porous titanium by micro-arc oxidation. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 7584-7588, 2012.
- FAZEL, M. et al. A comparison of corrosion, tribocorrosion and electrochemical impedance properties of pure Ti and Ti6Al4V alloy treated by micro-arc oxidation process. **Applied Surface Science**, v. 324, p. 751-756, 2015.
- GARSIVAZ JAZI, M. R. et al. Surface characteristics and electrochemical impedance investigation of spark-anodized Ti6Al4V alloy. **Journal of Materials Engineering Performance**, v. 23, p. 1270-1278, 2014.
- GEETHA, M. et al. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. **Progress in Materials Science**, v. 54, p. 397-425, 2009.
- GIORDANO, C. et al. Electrochemically induced anatase inhibits bacterial colonization on Titanium Grade 2 and Ti6Al4V alloy for dental and orthopedic devices. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 88, p. 648-655, 2011.
- HABAZAKI, H. et al. Crystallization of anodic titania on titanium and its alloys. **Corrosion Science**, v. 45, p. 2063-2073, 2003.
- HANSON, B. A Selection and use of titanium. **London: The Institute of Materials**, 1995.
- HUANG, P. et al. **Mater. Lett.**, v. 59, p. 185, 2005.
- KUMAR, S. et al. Surface modification of CP-Ti to improve the fretting-corrosion resistance: thermal oxidation vs. anodizing. **Materials Science and Engineering**, v. 30, p. 921-927, 2010.
- KYUNG-JUN, H. et al. Adsorption and photocatalysis of nanocrystalline TiO₂ particles prepared by sol-gel method for methylene blue degradation. **Advanced Powder Technology**, v. 23, p. 414-418, 2012.
- LEE, K. et al. The biocompatibility of HA thin films deposition on anodized titanium alloys. **Surface and Coating Technology**, v. 205, p. 5267-5270, 2010.
- LIU, X. et al. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. **Materials Science and Engineering**, v. 47, p. 49-121, 2004.
- MACHARA, K. et al. **Mater Trans**, v. 43, p. 2936-2942, 2002.
- MARCIANO, F. R. et al. **J. Colloid. Interface Sci.**, v. 340, p. 87-92, 2009.
- NARAYANAN, R.; SESHADRI, S. K. Point defect model and corrosion of anodic oxide coatings on Ti-6Al-4V. **Corrosion Science**, v. 50, p. 1521-1529, 2008.
- OKA, Y. et al. **J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater.**, v. 86B, p. 530-540, 2008.
- PAN, Y. K. et al. Preparation and bioactivity of micro-arc oxidized calcium phosphate coatings. **Materials Chemistry and Physics**, v. 141, p. 842-849, 2013.
- PARK, S. et al. Effects of anodizing voltage on the anodized and hydrothermally treated titanium surface. **Metals and Materials International**, v. 12, p. 505-511, 2006.
- PARK, I. L. S. et al. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 863, 2007.
- PEDEFERRI, M. P. et al. Development of a new treatment to induce anatase growth on Ti. **NSTI – Nanotech**, v. 2, p. 332-334, 2005.
- POUILLEAU, J. et al. Structure and composition of passive titanium oxide films. **Materials Science and Engineering**, v. 47, p. 235-243, 1997.
- SALANTI, A. et al. Anodic oxidation of PM porous titanium for increasing the corrosion resistance of end osseous implants. **Materials Chemistry and Physics**, v. 149-150, p. 463-459, 2015.
- SANDRINI, E. et al. A novel biomimetic treatment for an improved osteointegration of titanium. **Journal of Applied Biomaterials and Biomechanics**, v. 1, p. 33-42, 2003.
- SCARANO, A. et al. **J. Periodontol.**, v. 81, p. 1466-1471, 2010.
- SCHULTZE, J. W. Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 2499-2513, 2000.
- SHABANI, M. et al. Study on the surface modification of titanium alloy by nanostructure TiO₂ grown through anodic oxidation. **Austin Journal of Chemical Engineering**, v. 2, p. 1-5, 2015.
- SIMKA, W. et al. **Eng. Biomater.**, v. 16, p. 81-84, 2008.
- SIMKA, W. et al. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 6983, 2009.
- SIMKA, W. et al. Characterization of passive films formed on titanium during anodic oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 8962-8968, 2011.
- SONG, H. J. et al. **J. Mater. Process. Technol.**, v. 209, p. 864, 2009.
- SZEWCZENKO, J. et al. **Materialwiss Werkstofftech**, v. 41, p. 360, 2010.
- TAMILSELVI, S. et al. Evaluation of corrosion behavior modified Ti-6Al-4V ELI alloy in hanks solution. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 40, p. 285-293, 2010.
- TSUANG, Y. H. et al. **Artif. Organs**, v. 32, p. 167-174, 2008.
- VANHUMBEECK, J. F.; PROOST, J. Current understanding of Ti anodization. **Corrosion Reviews**, v. 27, p. 117-194, 2009.
- VISAI, L. et al. **Appl. Biomater. Biomech**, v. 6, p. 170-177, 2008.
- WALSH, F. C. et al. Plasma electrolytic oxidation (PEO) for production of anodized coatings on lightweight metal (Al, Mg, Ti) alloys. **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, v. 87, p. 122-135, 2009.
- XIE, L. et al. Structure, morphology and fibroblasts adhesion of surface-porous titanium via anodic oxidation. **J. Mater. Sci. Mater. Med.**, v. 21, p. 259-266, 2010.
- ZHU, X. et al. Anodic oxide films containing Ca and P of titanium biomaterial. **Biomaterials**, v. 22, p. 2199-2206, 2001.