

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**Desenvolvimento e caracterização de
compósitos in-situ de matriz de Ti-Nb para
aplicação biomédica**

Vinícius Richieri Manso Gonçalves

Bauru, SP
2023

vinicius.manso@unesp.br

Laboratório de Materiais Avançados
Av. Eng. Luiz Edmundo Carrijo Coube, 14-01 – CEP 17.033-360 – Bauru – SP – Brasil

Folha de Rosto

Desenvolvimento e caracterização de compósitos in-situ de matriz de Ti-Nb para aplicação biomédica

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de Bauru, como requisito à obtenção do título de Doutor em Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Doutorando: Vinícius Richieri Manso Gonçalves

Orientador: Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho

Co orientador: Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso

Programa de Pós-graduação: Ciência e Tecnologia de Materiais

Bolsa de Doutorado Direto FAPESP: 2018/00746-6

Bauru, SP

2023

G635d Gonçalves, Vinícius Richieri Manso
Desenvolvimento e caracterização de compósitos in-situ de matriz
de Ti-Nb para aplicação biomédica / Vinícius Richieri Manso
Gonçalves. -- , 2023
169 p.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp),
Faculdade de Ciências, Bauru,
Orientador: Paulo Noronha Lisboa-Filho
Coorientador: Conrado Ramos Moreira Afonso

1. Ciência dos materiais. 2. Implantes ortopédicos. 3. Ligas de
titânio. 4. Materiais compósitos. 5. Tribologia. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de
Ciências, Bauru. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE VINÍCIUS RICHIERI MANSO GONÇALVES, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 23 dias do mês de agosto do ano de 2023, às 14:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de TESE DE DOUTORADO de VINÍCIUS RICHIERI MANSO GONÇALVES, intitulada **Desenvolvimento e caracterização de compósitos *in-situ* de matriz de Ti-Nb para aplicação biomédica**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências - Unesp/Câmpus de Bauru, Prof. Dr. RODRIGO JOSÉ CONTIERI (Participação Virtual) do(a) Faculdade de Ciências Aplicadas / Universidade Estadual de Campinas, Prof. Dr. CARLOS NELSON ELIAS (Participação Virtual) do(a) Engenharia de Materiais / Instituto Militar de Engenharia, Prof. Dr. EDUARDO CARLOS BIANCHI (Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia Mecânica / Faculdade de Engenharia - Unesp/Câmpus de Bauru, Prof. Dr. JOÃO BATISTA FOGAGNOLO (Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia de Manufatura e Materiais / UNICAMP. Após a exposição pelo doutorando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: **APROVADO**. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Dedicatória

Dedico o presente trabalho aos meus pais, Marli e Carlos, ao meu irmão, Vitor, e à minha noiva, Paula. Dedico também em memória dos meus avós, Preciosa, Moacir, Osvilda e Antônio.

Agradecimentos

Certamente, são muitos os agradecimentos que tenho que fazer por ter chegado até aqui. Direcionar os devidos agradecimentos à cada pessoa e instituição que contribuiu direta ou indiretamente na elaboração desta tese acaba sendo um desafio tão grande quanto a produção da própria tese. No entanto, como usualmente ocorre somente após ter finalizado as demais partes da tese, eu assumi o risco de escrever esses agradecimentos... E, como tentativa de minimizar a suscetível injustiça por não ter aqui escolhido as palavras mais adequadas e nomeado a quem eu deveria ter aqui agradecido, então, quero gritar ao mundo: MUITO OBRIGADO! Todas as ajudas que recebi, mesmo que não destacadas com minhas palavras, ficaram marcadas em meu coração e, com toda certeza, serei eternamente grato.

Peço licença para reescrever informalmente a frase utilizada por Isaac Newton em uma de suas cartas: “Se vi mais longe, foi porque eu estava apoiado em ombros de gigantes”. De fato, qualquer mérito que venha a ser reconhecido na presente tese, só foi viabilizado com o enorme suporte de muitas pessoas. Quero, então, destacar aquelas que ocupam um gigante espaço em minha gratidão, principalmente por terem me criado, mostrando os primeiros passos e apoiado em todos os caminhos escolhidos... Minha amada mãe, minha primeira e eterna professora, Marli Aparecida Manso Gonçalves, você é a inspiração para meus sonhos, a razão pela qual sigo minha vida buscando aprender, sempre mais! Meu amado pai, Carlos Alberto Dias Gonçalves, meu ídolo, meu exemplo, sempre disposto a se doar para ajudar ao próximo! Impossível encontrar palavras para agradecer tudo que vocês fazem por mim! Sou privilegiado por ter vocês como meus pais! Todo esforço que eu faço para evoluir como ser humano tem como finalidade retribuir a enorme dedicação que vocês tiveram, e continuam tendo, para me proteger e me ensinar. Amo vocês infinitamente! Obrigado por terem construído nossa família com tanto amor! Também fui privilegiado por ser o caçula e ter um irmão mais velho que tanto me inspirou e me protegeu! Ao meu amado irmão, Vitor Bruno Manso Gonçalves, muito obrigado por ser meu porto-seguro e ter me colocado em conforto dentro de sua fortaleza, por todos esses anos. Agora, com a família aumentando... Agradeço à minha amada cunhada, Carol, pelo apoio nos momentos difíceis e pela alegria compartilhada nos momentos de celebração. Espero retribuir com muita dedicação na missão de padrinho e tio, com os sobrinhos que tanto amo, Luísa e Matheus. Também estendo meu muito obrigado para toda a minha família Manso e Gonçalves... Meus tios, primos... Quem tanto admiro! Que, agora, damos continuidade aos ensinamentos especiais que recebemos, de forma

privilegiada, dos nossos amados vô Moacir, vó Preciosa, vovô Totonho e vovó Ova! Impossível lembrar deles sem vir uma lágrima recheada de gratidão e saudade. Meus amados avós, obrigado por tudo! Todos os objetivos que traço são também pensados em deixá-los orgulhosos! Aliás, lembro-me do enorme entusiasmo que tiveram em me acompanhar em cada novo desafio, inclusive quando iniciei o doutorado... Enfim, vocês foram fundamentais na construção desta tese.

Evidentemente, não foram apenas os seis anos de doutorado direto que permitiram construir a tese. Toda a formação anterior fez parte do caminho. Houve, porém, uma difícil decisão a ser tomada, que foi determinante nesta trajetória. Jamais me esquecerei do sacrifício necessário para ter conquistado minha vaga na USP e iniciado a graduação em São Carlos. Foram horas de estudos e, principalmente, muitas renúncias para caminhos tentadores, que provavelmente não me levariam até aqui. Coincidentemente, foi neste momento que encontrei a companheira perfeita para superar qualquer desafio. Eu me refiro à minha melhor amiga, minha namorada, noiva, esposa e parceira que sempre sonhei em ter para toda a vida! Minha amada Paula Bertuzzo Gimenes, quantos momentos já vivemos juntos... Primeiro, você me ajudou a superar as enormes dificuldades que encontrei até chegar na graduação! Depois foram os anos de engenharia, com os estudos, as viagens, a distância e muitos outros desafios... Aí, como se não bastasse, por que não encarar o doutorado? E assim fomos, juntos! Você é a melhor companhia para todos os momentos que qualquer pessoa pode ter! Bondosa, caridosa, atenciosa, amorosa... Você é a melhor definição de pessoa que sabe apoiar alguém nos momentos de dificuldade! Sempre consegue encontrar um ponto de vista cheio de positividade! E nos momentos de alegria, você é a pura definição de felicidade! Admiro também a profissional espetacular que você é! Dedicada e cheia de dons para sua atuação na saúde, na fonoaudiologia, nos cuidados com o próximo! Sou extremamente grato por cada segundo desfrutado ao seu lado! Além de tudo isso, recebo também todo o amor e apoio que sua família tem de forma especial. Parafraseando o que costumamos falar, família como a Bertuzzo e a Gimenes não tem igual. Todos os tios, tias, primos... Eu amo vocês imensamente! Minha amada sogra, Silvinha, meu amado sogro, Fran, minha amada cunhada, Julia, meu amado cunhado, Deco, obrigado por serem tão especiais para mim! Obrigado por tanto suporte e incentivo durante todos esses anos! Busco retribuir tudo isso da melhor forma possível! Podem contar comigo, sempre, como mais um filho/irmão! Estendo também os agradecimentos a todos os nossos amigos! Em especial, agradeço todo o apoio que recebi dos meus queridos amigos Jussaro e Iza!

Para completar os agradecimentos, gostaria que fosse possível descrever resumidamente os desafios encarados durante o doutorado. Foram muitos, os desafios! Imagina, só, iniciar uma pesquisa com um foco diferente do que até então eu vinha acostumado. Na minha graduação, já havia realizado anos de pesquisas sobre aços para a aplicação automotiva, com a iniciação científica. Em seguida, no ano anterior ao início do doutorado, pude aprender e crescer profissionalmente com o estágio realizado no departamento de Pesquisa e Desenvolvimento, da Villares Metals, que é considerada a maior produtora de aços especiais não planos de alta liga da América Latina. Pois bem, veio então o doutorado com foco no desenvolvimento de compósitos de matriz metálica utilizando o titânio. Novos conceitos que se resumiram em um grande desafio. Além disso, vim como novato para o excelente grupo de pesquisa da UNESP, em Bauru, que tem acumulado renomada contribuição no desenvolvimento de ligas de Ti, mas, até então, sem o foco em compósitos. O grupo me acolheu e me deu todo o apoio na implementação desse novo foco. Ao mesmo tempo, fui contemplado com a transferência direta para o doutorado, sem realizar o mestrado. Tanto a agência de fomento quanto o corpo docente da UNESP me julgaram capaz de encarar tal desafio. Oportunidade concedida como mérito ao conhecimento acumulado com a iniciação científica e os estágios na Eslovênia e na Villares. Portanto, agradeço imensamente à professora Luralice de Campos Franceschini Canale, minha orientadora e grande incentivadora durante toda a graduação. Agradeço aos colegas do Instituto de Metais e Tecnologia, na Eslovênia, e aos colegas da Villares Metals, pelo enorme aprendizado que me proporcionaram. Agradeço também às agências de fomento à pesquisa, que permitem a manutenção dos trabalhos científicos, essências para a sobrevivência da humanidade (basta lembrar os problemas causados pela covid), sustentando novas pesquisas na busca de melhores soluções para todos. Nomeadamente, agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Na UNESP, foram muitos os colegas que me ajudaram durante o doutorado. Agradeço ao professor Luís Augusto Rocha por ter inspirado a concepção do projeto. Agradeço ao professor Carlos Roberto Grandini por ter me acolhido em seu grupo e dado enorme suporte para permitir que todos os objetivos do doutorado pudessem ser alcançados. Agradeço ao professor Carlos Alberto Fonzar Pintão por ter criado soluções altamente criativas que contribuíram significativamente no sucesso do presente trabalho. Agradeço ao professor Diego Rafael Nespeque Corrêa, que sempre esteve disposto em

ajudar e propor novas ideias. Agradeço aos colegas Tiago, Natália, Jean e Pedro, que muito contribuíram na construção deste trabalho. Agradeço a todos os demais colegas, Mariana, Fer, Jhuli, Giovana, Israel, Caio, Edriely, Willians, Carlos e todos os técnicos, doutorandos, mestrandos, alunos de iniciação científica, que tanto me ajudaram na execução dos experimentos como também foram fundamentais no convívio harmonioso e ideal para uma rotina criativa e produtiva. Também quero destacar o acolhimento e os ensinamentos proporcionados pelos colegas da Universidade do Minho, em Portugal, onde estive por um ano realizando parte da presente pesquisa. Ihsan, Fatih, Alexandra, Luís Sousa e professora Ana Maria, muito obrigado!

Não posso me esquecer dos colegas da UFSCar. Em especial, quero agradecer ao meu co orientador, o Professor Conrado Ramos Moreira Afonso, que aceitou os desafios envolvidos no meu doutorado e esteve sempre disposto a me ajudar na execução do trabalho. Não somente disponibilizou toda estrutura no DEMA e seu suporte técnico, mas também esteve ao meu lado com apoio moral. Agradeço, professor Conrado, pela oportunidade de aprendizado e de convívio. Tenho grande admiração pelo profissional e ser humano que o senhor é e espero honrar os vossos ensinamentos com a continuação de minha formação acadêmica e profissional. Agradeço também aos demais colegas da UFSCar: Rafael, Virgílio, Mariana... Muito obrigado pela enorme ajuda que me deram!!

De fato, gostaria de usar muitas páginas, muitas mais, para tentar agradecer registrando o nome de todos, junto com algumas palavras de carinho. Porém, acho que, usualmente, não é considerado adequado um texto de agradecimentos muito extenso. Requer equilíbrio, bom senso, sensatez... Sensatez! Essa é a palavra ideal para finalizar os agradecimentos. Afinal, gostaria de encerrar os agradecimentos direcionando as palavras ao meu orientador. E se existe uma palavra que me faz lembrar dele, sem dúvida é sensatez. Alguém com elevada capacidade de ponderação ao tratar de assuntos delicados ou difíceis, e que consegue encontrar decisões sábias e equilibradas. Muito obrigado, Professor Paulo Noronha Lisboa-Filho! Obrigado por ter me acolhido, quando mais precisei. Por ter me apoiado, quando a dificuldade se elevou. Obrigado pelos conselhos, pelas ideias, pelas soluções encontradas com leveza e brilhantismo. Sei que o doutoramento requer alto nível de independência do aluno. Entretanto, muitas situações em qualquer doutoramento podem carecer da contribuição direto do orientador. É uma grande questão de bom senso. No meu caso, com tantos desafios, com a pandemia, entre outros tantos problemas... O senhor deu uma aula de sensatez. Obrigado, meu estimado orientador, Professor Paulo!

“A tarefa não é tanto ver
aquilo que ninguém viu, mas pensar
o que ninguém ainda pensou sobre
aquilo que todo mundo vê.”

Arthur Schopenhauer

GONÇALVES, V.R.M. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos in-situ de matriz de Ti-Nb para aplicação biomédica**. 2023. 169 p. Tese de Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais. Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Ciências, Bauru, SP.

Resumo

O aumento na expectativa de vida tem contribuído para o crescente uso de próteses ortopédicas de articulação, como próteses de quadril e de joelho. Neste contexto, as ligas de Ti-Nb do tipo β têm despertado amplo interesse devido à combinação de baixo módulo de elasticidade, elevada resistência à corrosão e adequada biocompatibilidade. No entanto, a baixa resistência ao desgaste dos materiais metálicos em geral continua sendo o desafio para o sucesso a longo prazo das próteses de articulação, pois a degradação do implante pode ser acelerada devido ao atrito que ocorre em meio corrosivo. Com o objetivo de superar essas limitações, o presente trabalho buscou desenvolver novos compósitos de matriz metálica à base de Ti-Nb, mantendo as vantagens oferecidas pelas ligas de Ti-Nb e aprimorando suas propriedades tribocorrosivas com a adição de reforço duro. A estratégia concentrou-se na sintetização da fase de reforço durante a fabricação do compósito, conhecida como produção *in-situ*, para garantir uma forte ligação entre a matriz e o reforço, essencial no comportamento durante o desgaste. Assim, diferentes condições de processamento e combinações de materiais foram investigadas para produzir os compósitos *in-situ* e alcançar as propriedades desejadas. Inicialmente, 5, 12,5 e 20 % em volume de pó de NbC foram misturados com pó de Ti puro e submetidos à sinterização por prensagem à quente. As três misturas permitiram a produção de compósitos *in-situ*, pois resultaram em reforço de Ti_2C nas matrizes dos tipos α , α/β e β , respectivamente. No entanto, verificou-se que adições acima de 5 % de NbC levaram a uma maior tendência para a distribuição aglomerada do reforço, o que deve ser evitada. Então, com a fusão à arco voltaico, foi viabilizada a utilização da liga Ti-40Nb na produção de novos compósitos *in-situ* do tipo β . Assim, com a adição de 5% de NbC, a matriz β foi reforçada com partículas de TiC, enquanto a adição de 5% de NbB₂ resultou em reforço de *whiskers* de TiB. Uma terceira condição foi viabilizada com a adição de 5 % de B₄C, que permitiu a produção de matriz β com reforço híbrido de TiC e TiB. No geral, todos os compósitos alcançaram maiores níveis de resistência à tribocorrosão em comparação aos materiais metálicos sem reforço. Ao mesmo tempo, os três compósitos do tipo β produzidos via fusão apresentaram valores de módulo de elasticidade inferiores

ao da liga de Ti comercial mais utilizada atualmente, a liga Ti-6Al-4V. Em particular, a matriz β reforçado com TiC alcançou o menor valor em torno de 73 GPa. Portanto, as novas alternativas apresentadas são extremamente promissoras para a confecção de próteses ortopédicas de articulação, oferecendo potenciais melhorias na durabilidade e desempenho dos implantes.

Palavras-chave: Ligas de Ti-Nb, compósitos de matriz metálica, resistência à tribocorrosão, módulo de elasticidade, próteses ortopédicas.

GONÇALVES, V.R.M. **Development and characterization of in-situ Ti-Nb matrix composites for biomedical application**. 2023. 169 p. PhD Thesis in Materials Science and Technology. São Paulo State University (UNESP), School of Science, Bauru, SP.

Abstract

The increase in life expectancy has contributed to the growing use of orthopedic joint prostheses, such as hip and knee replacements. In this context, β -type Ti-Nb alloys have attracted considerable interest due to their combination of low elastic modulus, high corrosion resistance, and appropriate biocompatibility. However, the poor wear resistance of metallic materials, in general, remains a challenge for the long-term success of joint prostheses, as implant degradation can be accelerated due to friction occurring in a corrosive environment. With the aim of overcoming these limitations, the present study sought to develop new Ti-based metal matrix composites (TMCs), in order to maintain the advantages offered by Ti-Nb alloys and improve their tribocorrosion resistance through the addition of hard reinforcement. The strategy focused on synthesizing the reinforcement phase during composite fabrication, known as in-situ production, to achieve a strong bond between the matrix and the reinforcement, crucial for wear behavior. Thus, different processing conditions and material combinations were investigated to produce the in-situ TMCs and achieve the desired properties. Initially, 5, 12.5, and 20 volumes % of NbC powder were mixed with pure Ti powder and processed by hot pressing sintering. The three mixtures allowed the production of in-situ TMCs, summarized as Ti₂C reinforcement in the matrices of the α , α/β , and β types, respectively. However, additions above 5% of NbC led to a higher tendency for agglomerated distribution of the reinforcement, which should be avoided. Subsequently, arc melting technique allowed to use Ti-40Nb alloy for the production of new in-situ β -type TMCs. With the addition of 5% NbC, the β matrix was reinforced with TiC particles, while the addition of 5% NbB₂ resulted in TiB whiskers reinforcement. A third condition was enabled with the addition of 5% B₄C, allowing the production of β -type TMC hybrid reinforced with TiC and TiB. In summary, all the produced TMCs exhibited significantly improved tribocorrosion resistance when compared to unreinforced metallic materials. At the same time, the three β -type TMCs produced via melting showed lower elastic modulus values than the most commonly used commercial Ti alloy, Ti-6Al-4V. In particular, the TiC-reinforced β -type TMC achieved the lowest value, around 73 GPa. Therefore, the

new alternatives presented are extremely promising for the fabrication of orthopedic joint prostheses, offering potential improvements in implant durability and performance.

Keywords: Ti-Nb alloys, metal matrix composites, tribocorrosion resistance, elastic modulus, orthopedic prostheses.

Sumário

Capítulo 1.	Motivação, objetivos e estrutura do texto	1
1.1.	Motivação	1
1.2.	Objetivo geral	2
1.3.	Objetivos específicos.....	2
1.4.	Estrutura do texto	3
Capítulo 2.	Fundamentação teórica	7
2.1.	Introdução ao capítulo	7
2.2.	Próteses ortopédicas de articulação	7
2.2.1.	Cenário atual.....	7
2.2.2.	Problemas a serem resolvidos.....	11
2.3.	Titânio e suas ligas	12
2.3.1.	Definições gerais	12
2.3.2.	Ligas de Ti-Nb.....	13
2.4.	Compósitos.....	15
2.4.1.	Definições gerais	15
2.4.2.	A interface matriz/reforço	17
2.4.3.	Compósitos in-situ ou ex-situ	18
2.4.4.	Compósitos de matriz à base de Ti (TMCs)	18
2.4.5.	TiC como reforço.....	20
2.4.6.	TiB como reforço.....	22
2.4.7.	Reforço híbrido com TiC e TiB.....	24
2.5.	Técnicas de produção de TMCs	25
2.5.1.	Definições gerais	25
2.5.2.	Metalurgia do pó e sinterização.....	26
2.5.3.	Técnicas de fusão.....	26
2.5.4.	Manufatura aditiva.....	27
2.6.	Propriedades dos TMCs	28
2.6.1.	Propriedades mecânicas.....	28
2.6.2.	Resistência ao desgaste.....	30
2.6.3.	Resistência à corrosão	32
2.6.4.	Tribocorrosão.....	33
Capítulo 3.	Procedimentos experimentais	35

3.1.	Introdução ao capítulo	35
3.2.	Materiais	37
3.3.	Métodos de produção das amostras	38
3.3.1.	Sinterização	38
3.3.2.	Fusão.....	39
3.4.	Métodos de caracterização	41
3.4.1.	Preparação de amostras	41
3.4.2.	Difração de raios-X	42
3.4.3.	Análises microestruturais	43
3.4.4.	Medidas de densidade.....	43
3.4.5.	Medidas de dureza	44
3.4.6.	Medidas de módulo de elasticidade.....	44
3.4.7.	Testes de corrosão	45
3.4.8.	Testes de tribocorrosão.....	47
3.4.9.	Análises nas pistas de desgaste.....	49
Capítulo 4.	TMCs <i>in-situ</i> produzidos por sinterização: diferentes teores de NbC adicionados no Ti.....	51
4.1.	Introdução ao capítulo	51
4.2.	Resultados e discussões.....	52
4.2.1.	Composição de fases, microestrutura e dureza.....	52
4.2.2.	Corrosão.....	55
4.2.3.	Tribocorrosão.....	60
4.2.4.	Limitações do presente estudo.....	66
4.3.	Conclusões do capítulo.....	67
Capítulo 5.	TMCs <i>in-situ</i> produzidos por fusão: 5 % de NbC adicionado no Ti e na liga Ti-40Nb	68
5.1.	Introdução ao capítulo	68
5.2.	Resultados e discussões.....	69
5.2.1.	Composição de fases e microestrutura	69
5.2.2.	Dureza.....	73
5.2.3.	Corrosão.....	77
5.2.4.	Tribocorrosão.....	82
5.2.5.	Volume de desgaste	85
5.3.	Conclusões do capítulo.....	88

Capítulo 6.	Investigação sobre a fase TiC obtida nos TMCs <i>in-situ</i> após fusão	90
6.1.	Introdução ao capítulo	90
6.2.	Resultados e discussões	91
6.3.	Conclusões do capítulo	96
Capítulo 7.	TMCs <i>in-situ</i> do tipo β produzidos por fusão: adições de NbC, NbB ₂ e B ₄ C na liga Ti-40Nb	97
7.1.	Introdução ao capítulo	97
7.2.	Resultados e discussões	98
7.2.1.	Composição de fases, microestrutura e densidade	98
7.2.2.	Dureza	106
7.2.3.	Módulo de elasticidade	109
7.2.4.	Corrosão	111
7.2.5.	Tribocorrosão	113
7.3.	Conclusões do capítulo	119
Capítulo 8.	Considerações finais e perspectivas para o futuro	121
8.1.	Conclusões da tese	121
8.2.	Perspectivas para o futuro	124
Referências bibliográficas		128

Lista de Figuras

Figura 1.1. Fluxograma desenvolvido para ilustrar a estrutura da tese.	6
Figura 2.1. Osteoartrite em articulações ortopédicas.	8
Figura 2.2. Gráfico comparativo entre as taxas de osteoartrite e outros diagnósticos pré-operatórios de TJR, de acordo com os dados analisados pela Ref. [12] sobre Estados Unidos, Austrália, Nova Zelândia, Reino Unido, Noruega, Suécia e Suíça, entre 2012 e 2018.	9
Figura 2.3. a) ilustração de um quadril após cirurgia de TJR [16]; b) componentes da prótese de quadril [17] – figuras adaptadas.	10
Figura 2.4. a) detalhes geométricos do pescoço da haste femoral e da cabeça femoral [22]; b) ilustração da união entre a cabeça e a haste promovida por impactos [23] – figuras adaptadas.	12
Figura 2.5. a) Digrama de equilíbrio de fases do sistema Ti-Nb [26]; b) Módulo elástico em função do teor de nióbio nas ligas do sistema Ti-Nb [38] – figuras adaptadas.	14
Figura 2.6. Quatro tipos de reforço para compósitos [50] – figura adaptada.	16
Figura 2.7. Estrutura cristalina do TiC [65] (figura adaptada).	20
Figura 2.8. Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Ti-C (figura adaptada de [69]).	21
Figura 2.9. Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Ti-B (figura adaptada de [78]).	23
Figura 2.10. Representação do arranjo cristalino de TiB, sendo: (a) célula unitária da estrutura ortorrômbica, (b) empilhamento lateral de três células unitárias e (c) átomos de B alinhados em “zig-zag” (figuras adaptadas de [75]).	24
Figura 2.11. Representação gráfica para as regras da mistura (figuras adaptadas de [107]).	30
Figura 2.12. Representação ilustrativa do efeito load-carrying promovido pelo reforço de TiC [116].	32
Figura 3.1. Ilustração das etapas envolvidas na sinterização.	38
Figura 3.2. (a) Imagem superior do cadinho utilizado na produção dos compósitos; (b) desenho simplificado da seção longitudinal do cadinho (medidas em mm); (c) ilustração do processo inicial de fusão; (d) ilustração do processo final de fusão; (e) imagem superior do lingote de compósito; (f) imagem frontal do lingote de compósito.	41
Figura 3.3. Sistema para medição do módulo de elasticidade. a) pancada mecânica na amostra e captação da vibração acústica; b) gráfico característico de registro da resposta acústica; c) sinal processado pelo software para permitir o cálculo do módulo de elasticidade	45

Figura 3.4. Configurações utilizadas nos testes de corrosão para os estudos apresentados nos (a) capítulo 4 e (b) capítulos 5 e 7.....	47
Figura 3.5. Configurações utilizadas nos testes de tribocorrosão realizados para os estudos (a) do capítulo 4 e (b) dos capítulos 5 e 7.....	49
Figura 4.1. Resultados de DRX para as amostras sinterizadas.....	52
Figura 4.2. Análise microestrutural realizada por MEV (modo BSE): (a) Ti+20NbC; (b) Ti+12,5NbC; (c) Ti+5NbC; e (d) Espectros EDS das zonas representadas em (c).....	54
Figura 4.3. Resultados de dureza Vickers para as amostras sinterizadas.	55
Figura 4.4. Curvas de polarização potenciodinâmica para o Ti sem reforço e todos os compósitos em PBS a 37 °C.....	56
Figura 4.5. (a) Diagrama de Nyquist; (b) Diagrama de Bode; (c) EEC e definições para ajuste dos dados do EIS.....	58
Figura 4.6. Evoluções do COF e dos potenciais durante testes de tribocorrosão realizados sob OCP.....	60
Figura 4.7. Evoluções de COF e de densidade de corrente durante ensaios de tribocorrosão realizados sob potencial anódico aplicado.....	63
Figura 4.8. Imagens de microscopia ótica, análises de MEV e espectros de EDS nas superfícies desgastadas após tribocorrosão realizada sob OCP, respectivamente para: Ti sem reforço (a, b e c), Ti+5NbC (d, e e f), Ti+12,5NbC (g , h e i) e Ti+20NbC (j, k e l).	65
Figura 4.9. Imagens de microscopia ótica, análises de MEV e espectros de EDS nas superfícies desgastadas após tribocorrosão realizada sob potencial aplicado anódico, respectivamente para: Ti sem reforço (a, b e c), Ti+5NbC (d, e e f), Ti+12,5NbC (g, h e i) e Ti+20NbC (j, k e l).....	66
Figura 5.1. Resultados de DRX para as amostras produzidas via fusão: Ti sem reforço, Ti+5NbC, liga Ti-40Nb sem reforço e Ti-40Nb+5NbC.....	69
Figura 5.2. Análises microestruturais, sendo os itens (a), (c), (e) e (g) referentes ao compósito produzido com Ti+5NbC, enquanto que os itens (b), (d), (f) e (h) são referentes ao compósito produzido com Ti-40Nb+5NbC, tais quais: (a) e (b) são imagens obtidas em microscópio óptico; (c), (d), (e) e (f) são imagens obtidas em MEV, no modo retroespalhado; (g) e (h) são os resultados de EDS para as zonas representadas em (e) e (f).	72
Figura 5.3. Análises microestruturais, sendo os itens (a), (c) e (e) referentes ao Ti sem reforço, enquanto os itens (b), (d) e (f) se referem à liga Ti-40Nb sem reforço, onde: (a)	

e (b) são imagens obtidas em microscópio óptico; (c) e (d) são imagens obtidas em MEV; (e) e (f) são os resultados EDS para as zonas representadas em (c) e (d), respectivamente.	74
Figura 5.4. Resultados de macro dureza Vickers.	75
Figura 5.5. Resultados de micro dureza Vickers para as diferentes regiões microestruturais dos compósitos.	76
Figura 5.6. Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas com os ensaios realizados em PBS a 37 ± 2 °C.	78
Figura 5.7. Resultados de EIS: (a) diagrama de Nyquist; (b) diagrama de Bode.	80
Figura 5.8. Evolução do COF durante o desgaste mecânico e evolução do potencial antes, durante e depois do desgaste mecânico.	84
Figura 5.9. Imagens obtidas em microscópio óptico e em microscópio óptico Confocal, respectivamente para: (a) e (b), Ti sem reforço; (c) e (d), Ti+5NbC; (e) e (f), Ti40Nb; (g) e (h), Ti40Nb+5NbC.	86
Figura 6.1. (a) Micrografia obtida em MEV no modo BSE para o compósito produzido com Ti+5NbC, junto com os respectivos mapas obtidos com as análises de EBSD para (b) as fases, (c) o contraste de banda (BC) e (d) a figura de polo inverso (IPF). Em seguida, também estão os mapas obtidos com as análises de EDS para os elementos (e) Ti, (f) C e (g) Nb.	92
Figura 6.2. (a) Micrografia obtida em MEV no modo BSE para o compósito produzido com Ti-40Nb+5NbC, junto com os respectivos mapas obtidos com as análises de EBSD para (b) as fases, (c) o contraste de banda (BC) e (d) a figura de polo inverso (IPF). Em seguida, também estão os mapas obtidos com as análises de EDS para os elementos (e) Ti, (f) C e (g) Nb.	94
Figura 7.1. Resultados de DRX obtidos com as amostras brutas de fusão da liga Ti-40Nb sem reforço e da mesma liga, porém com NbC, NbB ₂ e B ₄ C adicionados antes da fusão; à esquerda, DRX realizado com o passo de 0,04°/s e o tempo de permanência de 1,0s; à direita, passo de 0,006°/s e o tempo de permanência de 1,6s.	99
Figura 7.2. Caracterização microestrutural dos compósitos produzidos com NbC, NbB ₂ e B ₄ C adicionados na liga Ti-40Nb sendo, ao lado esquerdo, as imagens obtidas em MEV no modo BSE e, ao lado direito, os resultados de EDS.	104
Figura 7.3. Resultados de densidade obtidos experimentalmente, em comparação com os valores teóricos calculados de acordo com os materiais preparados antes da fusão. ...	106

Figura 7.4. Resultados de DRX obtidos após fusão utilizando reagente cerâmico NbB ₂ e variando os reagentes metálicos entre Ti cp, Ti-15Nb e Ti-40Nb.....	107
Figura 7.5. Resultados de módulo de elasticidade obtidos após fusão com NbC, NbB ₂ e B ₄ C adicionados na liga Ti-40Nb em comparação com a liga Ti-40Nb sem reforço. .	110
Figura 7.6. Resultados de corrosão obtidos após fusão com NbC, NbB ₂ e B ₄ C adicionados na liga Ti-40Nb em comparação com a liga Ti-40Nb sem reforço.	112
Figura 7.7. Curvas representativas de cada material (Ti-40Nb, Ti-40Nb+5NbC, Ti-40Nb+5NbB ₂ e Ti-40Nb+5B ₄ C) para as evoluções do potencial (E) e do coeficiente de atrito (COF) monitoradas durante os ensaios de tribocorrosão.	114
Figura 7.8. Gráficos gerados com as estatísticas descritivas de cada material, obtidas com três amostras por material, visando investigar os comportamentos durante o desgaste.	116
Figura 7.9. Análise estatística para os valores de potencial monitorados após o desgaste, comparado com os valores antes do desgaste.....	117
Figura 7.10. Imagens em 3D obtidas com análises de Confocal realizadas nas pistas de desgaste.....	118
Figura 8.1. Diferentes configurações entre dois constituintes e suas respectivas propriedades esperadas: a) compósito homogêneo, tipo TMC; b) compósito com gradiente funcional, tipo FGMMC; c) união entre dois materiais homogêneos, tipo revestimento (figura adaptada [176]).	126
Figura 8.2. Proposta para o desenvolvimento de uma haste femoral (prótese de quadril) via manufatura aditiva de ligas de Ti com gradiente funcional (FGMMCs).....	127

Lista de Tabelas

Tabela 2.1. Comparação entre valores aproximados para as principais propriedades dos materiais sugeridos como matriz e reforço em TMCs [39], [99], [108]–[111].	30
Tabela 3.1. Resumo de materiais e métodos aplicados nos estudos dos capítulos 4, 5, 6 e 7.	36
Tabela 3.2. Propriedades teóricas dos materiais utilizados [47].	37
Tabela 4.1. Composição de fases (% volumétrica) das amostras sinterizadas.	53
Tabela 4.2. Valores médios de potencial de corrosão ($E_{(i=0)}$) e densidade de corrente de passivação (i_{pass}).....	57
Tabela 4.3. Parâmetros de circuito equivalente obtidos a partir de dados EIS.....	59
Tabela 4.4. Valores médios de COF e de potencial durante o desgaste realizado sob OCP	61
Tabela 4.5. Valores médios de COF e de carga anódica (Q_A) estimados durante o desgaste realizado sob +0,5 V vs. Ag/AgCl.....	63
Tabela 5.1. Porcentagens das fases resultantes para os materiais estudados.....	70
Tabela 5.2. Resultados de potencial de corrosão ($E_{(i=0)}$) e de densidade de corrente de passivação (i_{pass}) obtidos com a polarização potenciodinâmica.....	79
Tabela 5.3. Resultados obtidos com o fitting para os dados de EIS, indicando a capacitância e o parâmetro n do filme óxido.	82
Tabela 5.4. Resultados de COF e potencial durante o desgaste mecânico ($E_{durante\ atrito}$) obtidos com os ensaios de tribocorrosão.	85
Tabela 5.5. Resultados de volume de desgaste após ensaios de tribocorrosão.	87
Tabela 7.1. Resultados da análise de Rietveld.....	101
Tabela 7.2. Resultados de potencial de corrosão ($E_{i=0}$) e densidade de corrente de passivação (i_{pass}) obtidos com os testes de polarização potenciodinâmica.....	113
Tabela 8.1. Resumo com os TMCs in-situ desenvolvidos na presente tese.	124

Lista de siglas e símbolos

Z	Módulo da impedância
2θ	Ângulo de difração de raios-X
Å	Angström (10^{-10} m)
AAP	Aplicação de potencial anódico (<i>anodic applied potential</i>)
Ag	Prata
Al	Alumínio
AgCl	Cloreto de prata
Ar	Argônio
B	Boro
B ₄ C	Carbeto de boro
BC	Contraste de banda (<i>band contrast</i>)
BN	Nitreto de boro
BSE	Modo de detecção de elétrons retroespalhados (<i>backscattered electron</i>)
C	Carbono
CBMM	Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia
CE	Contra eletrodo (<i>counter electrode</i>)
Co-Cr	Ligas de cobalto-cromo
COF	Coeficiente de atrito (<i>coefficient of friction</i>)
C_{ox}	Capacitância do filme óxido
CPE	Elemento de fase constante (<i>constant phase element</i>)
D ₉₀	Valor de diâmetro no qual 90% das partículas são iguais ou inferiores
DRX	Difração de raios-X (ou XRD, <i>X-ray diffraction</i>)
E	Módulo de elasticidade
$E_{(i=0)}$	Potencial de corrosão
E (V vs. Ag/AgCl)	Potencial elétrico medido em relação ao eletrodo saturado de prata/cloreto de prata
EBM	Técnica de fusão por feixe de elétrons (<i>electron beam melting</i>)
EBSD	Técnica de difração retroespalhada de elétrons (<i>electron backscatter diffraction</i>)
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva (<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>)
$E_{during\ sliding}$	Potencial durante o desgaste
EEC	Circuito elétrico equivalente (<i>equivalent electric circuit</i>)
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica (<i>electrochemical impedance spectroscopy</i>)
E_m	Módulo de elasticidade da matriz
$E_{m\acute{a}x}$	Módulo de elasticidade máximo
$E_{m\acute{i}n}$	Módulo de elasticidade mínimo
E_r	Módulo de elasticidade do reforço
f	Frequência
FC	Faculdade de Ciências
Fe	Ferro
FEB	Faculdade de Engenharia de Bauru
FEG	Canhão de elétrons (<i>field emission gun</i>)
H ₂ O	Água
HF	Ácido fluorídrico
HNO ₃	Ácido nítrico
i_{pass}	Densidade de corrente de passivação
IPF	Mapa colorido de polo inverso (<i>inverse pole figure</i>)

JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
K	Potássio
KH ₂ PO ₄	Fosfato de potássio
LCE	Laboratório de Caracterização Estrutural
LENS	Técnica de pós sendo soprados no feixe de laser (<i>laser engineered net shaping</i>)
<i>m</i>	Massa
<i>M</i>	Peso atômico
MEV	Microscopia eletrônica de varredura (ou SEM, <i>scanning electron microscopy</i>)
MMC	Compósitos de matriz metálica (<i>metal matrix composites</i>)
Mo	Molibidênio
N	Nitrogênio
<i>n</i>	Parâmetro de classificação do CPE
Na	Sódio
Na ₂ HPO ₄	Fosfato de sódio
NaCl	Cloreto de sódio
Nb	Nióbio
Nb ₂ O ₅	Óxido de nióbio
NbB ₂	Diboreto de nióbio
NbC	Carbeto de nióbio
O	Oxigênio
OCP	Potencial em circuito aberto (<i>open circuit potential</i>)
OM	Microscopia ótica (<i>optic microscopy</i>)
P	Fósforo
PBS	Solução tampão de fosfato-salino (<i>phosphate buffered saline</i>)
Pt	Platina
<i>Q_a</i>	Carga anódica
<i>Q_{ox}</i>	Elemento de fase constante (ou CPE, <i>constant phase element</i>)
RE	Eletrodo de referência (<i>reference electrode</i>)
<i>R_e</i>	Resistência do eletrólito
<i>R_{ox}</i>	Resistência do filme óxido
SE	Modo de detecção de elétrons secundários (<i>secondary electron</i>)
Si	Silício
SiC	Carbeto de silício
SLM	Técnica de fusão seletiva a laser (<i>selective laser melting</i>)
Ti	Titânio
Ti cp	Titânio comercialmente puro
Ti+12,5NbC	Mistura de 95% em volume de Ti e 12,5% de NbC
Ti+20NbC	Mistura de 95% em volume de Ti e 20% de NbC
Ti+5NbC	Mistura de 95% em volume de Ti e 5% de NbC
Ti ₂ B	Semi-boreto de titânio
Ti ₂ C	Carbeto de titânio (eutético)
Ti ₃ B ₄	Boreto de titânio de composição com estequiometria restrita
Ti-40Nb	Liga de Ti com 40% em peso de Nb
Ti-40Nb+5B ₄ C	Mistura de 95% em volume de liga Ti-40Nb e 5% de B ₄ C
Ti-40Nb+5NbB ₂	Mistura de 95% em volume de liga Ti-40Nb e 5% de NbB ₂
Ti-40Nb+5NbC	Mistura de 95% em volume de liga Ti-40Nb e 5% de NbC

Ti-6Al-4V	Liga de Ti com 6% em peso de Al e 4% de V
TiB	Boreto de titânio
TiB ₂	Diboreto de titânio
TiC	Carbeto de titânio (fase com estrutura cúbica do tipo NaCl)
TiC _x	Carbeto de titânio não estequiométrico, onde x pode assumir valores entre 0,5 e 1,0
TiH ₂	Hidreto de titânio
TiN	Nitreto de titânio
TiO ₂	Óxido de titânio
TJR	Substituição total da articulação (<i>total joint replacement</i>)
TMCs	Compósitos de matriz metálica à base de Ti (<i>titanium-based matrix composites</i>)
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
UNESP	Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"
V	Vanádio
V _m	Fração volumétrica de matriz no compósito
V _r	Fração volumétrica de reforço no compósito
W	Tungstênio
WE	Eletrodo de trabalho (<i>working electrode</i>)
W _{mec}	Desgaste mecânico
W _{tot}	Volume de material total perdido por tribocorrosão
W _{wac}	Corrosão acelerada por desgaste
Z _{CPE}	Impedância do elemento de fase constante
ZrC	Carbeto de zircônio
α	Fase do Ti com estrutura hexagonal compacta
α"	Fase martensítica do Ti com estrutura ortorrômbica
α'	Fase martensítica do Ti com estrutura cristalina hexagonal distorcida
β	Fase do Ti com estrutura cúbica de corpo centrado
ΔE	Variação de potencial elétrico
ε ₀	Permissividade do vácuo
ε _r	Constante dielétrica
λ	Comprimento de onda
ρ	Densidade da amostra
χ ²	Fator de mérito de ajuste (<i>goodness-of-fit</i>)
ω	Fase martensítica do Ti com estrutura cristalina trigonal ou hexagonal elipsoidal ou cúbica

Capítulo 1. Motivação, objetivos e estrutura do texto

1.1. Motivação

De modo geral, o avanço contínuo da tecnologia tem proporcionado à humanidade melhores condições de vida e consequente aumento da longevidade. Por outro lado, o aparecimento de doenças e de problemas intrínsecos ao fenômeno natural de envelhecimento tem impulsionado novas pesquisas sobre materiais para utilização biomédica, principalmente para aplicações como próteses de articulações ortopédicas.

Avanços notáveis têm sido alcançados no campo de desenvolvimento de próteses articulares. Contudo, mesmo com toda evolução instrumental e cirúrgica, ainda são encontrados registros alarmantes sobre falhas precoces ou problemas indesejados para próteses, como às de joelho e de quadril. Dentre as principais causas, pode se destacar a degradação acelerada dos componentes metálicos das próteses que ocorre devido um efeito sinérgico entre desgaste mecânico e corrosão. Ao mesmo tempo, os implantes ósseos de longa duração não podem ultrapassar em grande magnitude algumas propriedades mecânicas apresentadas pelo tecido ósseo. Por exemplo, caso a haste femoral da prótese de quadril tenha o módulo de elasticidade muito elevado, a prótese irá promover um efeito de blindagem mecânica ao osso, o que pode culminar em um processo indesejado de reabsorção óssea.

Esse contexto revela a necessidade de desenvolver um novo material para ser utilizado em próteses ortopédicas, de forma que seja alcançada uma combinação de propriedades que resulte em baixo módulo de elasticidade, elevadas resistências à corrosão e ao desgaste mecânico, além de manter boa resistência à fratura. Tal combinação complexa de propriedades pode ser alcançada com materiais compósitos, que são materiais projetados com a mistura de dois ou mais materiais que, juntos, apresentam o comportamento desejado.

Ligas de titânio-nióbio (Ti-Nb) têm se mostrado atrativas para resolverem os problemas com a diferença de rigidez em relação ao osso, mas permanecem com as limitações comumente apresentadas por materiais metálicos em relação à resistência ao desgaste mecânico. Diversos tratamentos de modificação superficial têm sido propostos como alternativas para solucionar a baixa resistência ao desgaste dos metais, principalmente com a deposição de filmes duros. No entanto, a baixa tenacidade à fratura desses filmes somada à adesão limitada dos filmes às ligas pode, com o tempo, promover

um resultado inverso ao almejado, pois o filme fragmentado se transforma em partículas abrasivas que podem acentuar o desgaste. Desta forma, uma alternativa promissora pode ser obtida com a adição das partículas duras nas ligas de Ti-Nb, resultando em compósitos de matriz metálica à base de Ti (*titanium-based matrix composites* – TMCs).

Sobretudo, uma pergunta principal precisa ser respondida para se avançar no desenvolvimento dos compósitos: como promover uma forte união entre o reforço e a matriz ao ponto de evitar que o reforço seja arrancado durante o desgaste mecânico? Para alcançar a resposta, diversos fatores devem ser investigados, pois a união interfacial de reforço/matriz está diretamente ligada com a ocorrência ou não de reações químicas entre ambos durante o processo de produção do compósito. Em geral, uma união mais forte e estável pode ser obtida quando o reforço é sintetizado na matriz durante a produção do compósito, chamada de condição *in-situ* de produção. Assim, o presente trabalho teve como motivação estudar o desenvolvimento de TMCs *in-situ* para a aplicação biomédica.

1.2. Objetivo geral

O principal objetivo da presente pesquisa foi desenvolver compósitos de matriz Ti-Nb do tipo β reforçada com carbeto e/ou boreto, para alcançar a combinação de propriedades requerida para a aplicação biomédica. Em outras palavras, buscou-se desenvolver novos materiais compósitos para combinar elevada resistência à tribocorrosão e baixo módulo de elasticidade com as demais propriedades adequadas para a confecção de próteses de substituição total ou parcial do tecido ósseo que se encontram em situação de intenso atrito, como, por exemplo, as próteses ortopédicas de articulação.

1.3. Objetivos específicos

Os objetivos específicos listados abaixo foram elaborados para investigar as principais questões envolvidas na produção dos compósitos, como: Qual reforço? Quanto de reforço? Como produzir os compósitos? De forma detalhada, buscou-se investigar diferentes rotas de produção aplicadas com a finalidade de promover reações químicas entre os componentes inicialmente selecionados, isto é, alcançar as condições *in-situ* de produção, para resultar em forte união na interface matriz/reforço. Neste contexto, buscou-se investigar a aplicação de diferentes técnicas de processamento (nomeadamente, via sinterização ou via fusão), bem como a quantidade e a composição de cada material misturado no início da produção. Em resumo, o desenvolvimento dos novos compósitos ocorreu com os objetivos de investigar:

- As condições de processamento para a produção do compósito;
- As composições químicas da matriz metálica e do reforço;
- A quantidade e a morfologia do agente de reforço.

1.4. Estrutura do texto

O presente texto segue em formato de capítulos. No total, o texto foi organizado e dividido em oito capítulos, sendo que, neste primeiro capítulo, tem-se a introdução ao texto, apresentando a motivação e os objetivos da pesquisa, bem como o detalhamento sobre a sequência lógica aplicada para os demais capítulos. O capítulo 2 apresenta os principais conceitos teóricos que sustentaram a evolução da pesquisa, baseados em referências bibliográficas. Na sequência, o capítulo 3 apresenta os procedimentos experimentais realizados no doutorado e que viabilizaram os estudos apresentados nos demais capítulos. Assim, os capítulos 4, 5, 6 e 7 apresentam os resultados e discussões que sustentaram as conclusões da presente tese de doutorado. Além disso, os estudos apresentados nos capítulos 4, 5 e 6 foram recentemente publicados em revistas científicas (respectivamente, nas revistas *Metals*, *Materials Chemistry and Physics* e *Materials Letters*). O estudo apresentado no capítulo 7 está em processo de submissão para ser publicado em breve.

De fato, os estudos apresentados nos capítulos 4, 5, 6 e 7 foram realizados cronologicamente na mesma ordem, sendo que, com os resultados, discussões e conclusões obtidas em cada estudo serviram de base para a estratégia aplicada no estudo seguinte. Assim, o capítulo 4 foi desenvolvido para investigar diferentes quantidades (0, 5, 12,5 e 20 % em volume) de carbetos de nióbio (NbC) adicionadas ao Ti comercialmente puro (Ti cp). Neste estudo, o processo de produção aplicado foi uma técnica de metalurgia do pó: a sinterização por prensagem a quente (*hot-pressing*). Os resultados obtidos mostraram que reações químicas ocorreram no estado sólido durante a sinterização e resultaram nas formações da fase β de Ti-Nb na matriz metálica e da fase Ti_2C como reforço.

Quanto maior foi a quantidade de NbC utilizada na mistura inicial, maiores foram as quantidades das fases β e Ti_2C , enquanto menor foi a quantidade da fase α de Ti. Caracterizações das fases e das microestruturas foram realizadas com as amostras sinterizadas, além das realizações de testes de dureza, de corrosão e de tribocorrosão. Os resultados mostraram que a estabilização da fase β na matriz levou a uma diminuição da dureza, enquanto não foi observada corrosão localizada na interface entre a fase de

reforço e a matriz. Por outro lado, embora a fase de reforço tenha promovido um aumento na resistência à tribocorrosão, esse aumento na resistência não foi proporcional ao aumento na quantidade de reforço. Em outras palavras, com a maior adição de NbC, o reforço se distribuiu de forma mais aglomerada e, conseqüentemente, com menor união à matriz metálica, colaborando para que partículas fossem removidas pelo contra corpo e contribuíssem para o agravamento do desgaste.

Desta forma, para a sequência nos estudos, foi utilizada a menor quantidade (5 % em volume) de NbC adicionada ao Ti cp: a mistura Ti+5NbC. Porém, para a continuação dos estudos, uma rota de processamento no estado fundido foi utilizada ao invés do processamento em estado sólido. Assim, o estudo apresentado no capítulo 5 foi realizado com a mistura Ti+5NbC submetida em fusão à arco voltaico. Além disso, a técnica de fusão possibilitou a obtenção de ligas de Ti-Nb em etapa prévia à adição de NbC. Então, uma nova condição foi aplicada com a mesma quantidade de NbC adicionada na liga Ti-40Nb, que é uma liga do tipo β , ou seja: mistura Ti-40Nb+5NbC. Vale destacar que a confecção de pós de ligas requer a aplicação de técnicas que encarecem o produto e, por esse motivo, a mistura Ti-40Nb+5NbC foi inviabilizada no estudo anterior (isto é, não foi aplicada na rota sólida, com sinterização via *hot-pressing*).

Assim, o estudo do capítulo 5 apresentou de forma inovadora o desenvolvimento dos dois compósitos produzidos com as condições Ti+5NbC e Ti-40Nb+5NbC. As amostras obtidas após a fusão foram caracterizadas em termos de fases, microestruturas, dureza, corrosão e tribocorrosão e os resultados demonstraram o aprimoramento nos comportamentos tribo-eletroquímicos dos compósitos em comparação com o Ti e a liga Ti-40Nb sem a adição de NbC. Em especial, o compósito produzido com Ti-40Nb+5NbC apresentou menor macro dureza que a liga sem reforço. Essa diminuição na dureza foi principalmente atribuída ao enriquecimento de Nb na matriz metálica. No entanto, o aprofundamento da investigação sobre o reforço *in-situ* resultante em cada compósito se mostrou necessário.

O estudo apresentado no capítulo 6 foi realizado para complementar o estudo do capítulo anterior, pois novas análises microscópicas foram realizadas com a aplicação da técnica de difração retroespalhada de elétrons (*electron backscatter diffraction* – EBSD). Desta forma, importantes comprovações foram alcançadas sobre os compósitos produzidos com as fusões de Ti+5NbC e Ti-40Nb+5NbC. Em resumo, foram comprovadas diferenças significativas na fase de reforço, identificada como TiC, entre os dois compósitos. O reforço precipitado na liga apresentou morfologia mais simétrica do

que o reforço resultante na condição Ti+5NbC, sendo que a maior simetria de TiC foi consequência de sua característica hipereutética. Assim, esse estudo demonstrou que a proporção de Ti:C presente na mistura inicialmente preparada para a produção do compósito deve ser cuidadosamente considerada, pois as propriedades podem variar drasticamente entre o TiC eutético e o TiC hipereutético. Especialmente, como principal exemplo, o valor de dureza Vickers pode variar com amplitude superior a mil unidades, tendo a maior dureza alcançada com a diminuição de C presente na fase TiC. Portanto, as conclusões apresentadas no capítulo 6 complementaram as comprovações apresentadas no capítulo 5, principalmente contribuindo na explicação da maior dureza do compósito produzido com Ti+5NbC em comparação com o compósito produzido com Ti-40Nb+5NbC.

Após o sucesso na produção dos compósitos e a maior compreensão sobre os fatores a serem considerados no desenvolvimento dos compósitos, um último estudo experimental foi realizado aplicando os conhecimentos acumulados para atender o objetivo geral do doutorado. Em outras palavras, o estudo apresentado no capítulo 7 foi realizado com o foco no desenvolvimento de novos TMCs de matriz β , de modo a obter alternativas em relação à condição Ti-40Nb+5NbC.

Como a literatura revela que os boretos metálicos podem ser tão ou mais resistentes ao desgaste do que os carbetos, novas composições foram aplicadas na mistura inicial para incluir o elemento B. Assim, ao invés do NbC, o diboreto de nióbio (NbB_2) foi utilizado. Com a mesma ideia, a presença simultânea de B e C na produção dos compósitos também foi investigada com uma terceira condição obtida com a utilização de carbeto de boro (B_4C) no lugar do NbC. O compósito produzido com Ti-40Nb+5NbC investigado nos capítulos anteriores serviu de referência no estudo do presente capítulo, sendo que 5 % em volume também foi o teor para a adição de NbB_2 e de B_4C na liga Ti-40Nb. Os três compósitos produzidos com Ti-40Nb+5NbC, Ti-40Nb+5NbB₂ e Ti-40Nb+5B₄C foram comparados entre si e com a liga Ti-40Nb sem reforço. Os quatro materiais foram analisados na condição bruta de solidificação após a fusão com a realização de caracterizações de fases, microestrutural, densidade, dureza, módulo de elasticidade, corrosão e tribocorrosão.

Os resultados revelaram que a presença de B na composição promoveu a precipitação da fase TiB em matriz β , de tal forma que, para a condição Ti-40Nb+5B₄C, o reforço híbrido de TiC e TiB foi alcançado na matriz devido à condição *in-situ*. Os três compósitos apresentaram maior resistência à tribocorrosão que a liga sem reforço, sendo

que os dois novos compósitos não sofreram remoção de material durante o desgaste. Entretanto, esses novos compósitos produzidos com NbB_2 e B_4C apresentaram os maiores valores de módulo de elasticidade, enquanto o compósito produzido com NbC manteve os valores mais próximos do baixo módulo de elasticidade apresentado pela liga Ti-40Nb sem reforço.

Finalmente, com os resultados alcançados e discutidos nos capítulos 4, 5, 6 e 7, importantes conclusões foram destacadas no capítulo 8, onde também foram apresentados os novos caminhos para os trabalhos futuros, a partir da presente tese. O fluxograma apresentado na Figura 1.1 foi elaborado para resumir a estrutura da tese. As referências bibliográficas utilizadas em todos os capítulos foram apresentadas no final da tese, após o capítulo 8.

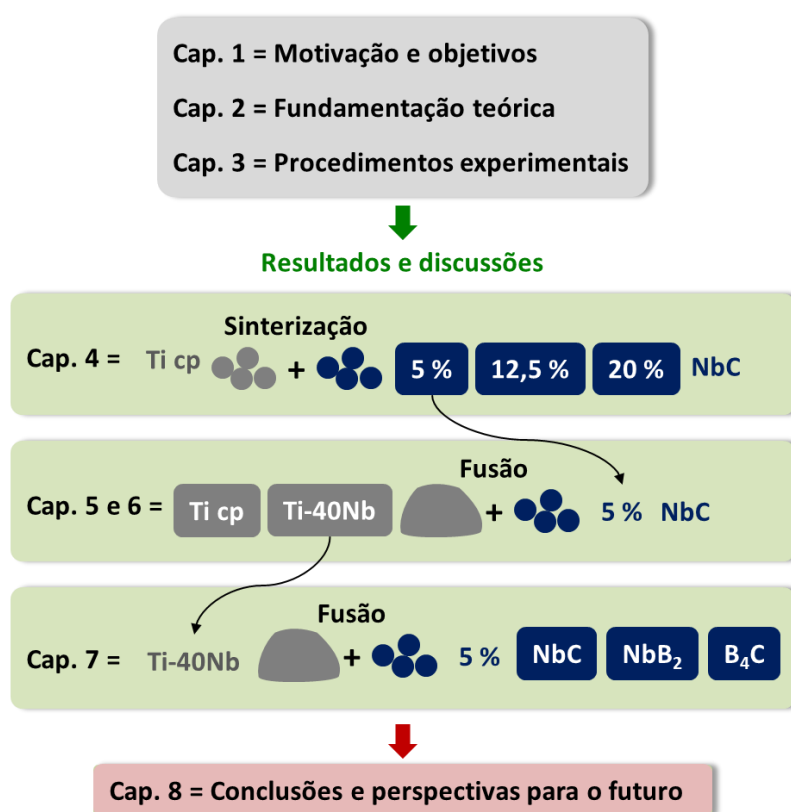


Figura 1.1. Fluxograma desenvolvido para ilustrar a estrutura da tese.

Capítulo 2. Fundamentação teórica

2.1. Introdução ao capítulo

A seleção de materiais para aplicações biomédicas, tais como na confecção de próteses ortopédicas, é um desafio tecnológico que tem impulsionado importantes avanços científicos, principalmente em termos de desenvolvimento de novos materiais que atendam uma combinação complexa de requisitos. Nas últimas décadas, os avanços da ciência dos materiais e da medicina têm permitido rápida recuperação da qualidade de vida de pacientes com falhas em tecidos duros. Ao mesmo tempo, procedimentos ortopédicos que visam substituir articulações ou ossos não saudáveis têm se tornado cada vez mais frequente, principalmente devido às doenças relacionadas à idade [1].

A combinação de elevada resistência mecânica específica (razão resistência mecânica/densidade), excelente resistência à corrosão e boa biocompatibilidade proporciona ao Ti e suas ligas características propícias para as aplicações em medicina, principalmente como materiais para implantes ortopédicos. Apesar das vantagens apresentadas pelos componentes metálicos baseados no Ti, a baixa resistência ao desgaste dos metais, em geral, tem se mantido como um problema para alguns casos específicos, como em próteses de articulação [2], [3]. Além de culminar na falha do implante, os detritos de desgaste liberados pelos metais têm sido associados com reações inflamatórias e indução de pseudotumor em tecidos moles ao redor do implante [4].

Neste cenário, os compósitos de matriz metálica à base de titânio (*titanium-based matrix composites* – TMCs) têm recebido significativa atenção nos últimos anos, a fim de desenvolver soluções para as deficiências apresentadas pelos materiais metálicos monolíticos [5]–[7]. Desta forma, uma revisão bibliográfica sobre os requisitos relacionados com o desenvolvimento de TMCs mais promissores para o uso biomédico se faz importante, bem como compreender os desafios envolvidos com as próteses de articulação.

2.2. Próteses ortopédicas de articulação

2.2.1. Cenário atual

Os avanços científicos e tecnológicos têm permitido um aumento considerável na expectativa de vida. Na maioria dos países desenvolvidos, o envelhecimento da população tem se tornado um assunto preocupante, de forma que as pessoas com mais de

80 anos têm sido o grupo com maior crescimento nas últimas décadas [8]. Ao mesmo tempo, a incidência de doenças degenerativas tem aumentado de forma alarmante, afetando principalmente as articulações dos idosos.

A osteoartrite é a doença articular crônica mais prevalente que afeta principalmente o joelho e o quadril após os 50 anos, e a incidência aumenta progressivamente com a idade [9], [10]. Essa situação problemática é intrínseca às características da cartilagem. Em suma, a cartilagem não é vascularizada, portanto, nutrientes e oxigênio não são fornecidos para a manutenção da matriz extracelular, levando à deterioração da cartilagem até tornar-se incapaz de suportar os esforços mecânicos. Com isso, um ciclo vicioso tende a ocorrer, de modo que os fragmentos de cartilagem podem promover inflamação sinovial, que corresponde ao edema articular e ao processo inflamatório, acelerando a degradação da cartilagem. Além disso, podem surgir alterações no osso subcondral relacionadas ao atrito após a degradação da cartilagem. A Figura 2.1 ilustra o processo de osteoartrite no quadril e no joelho.

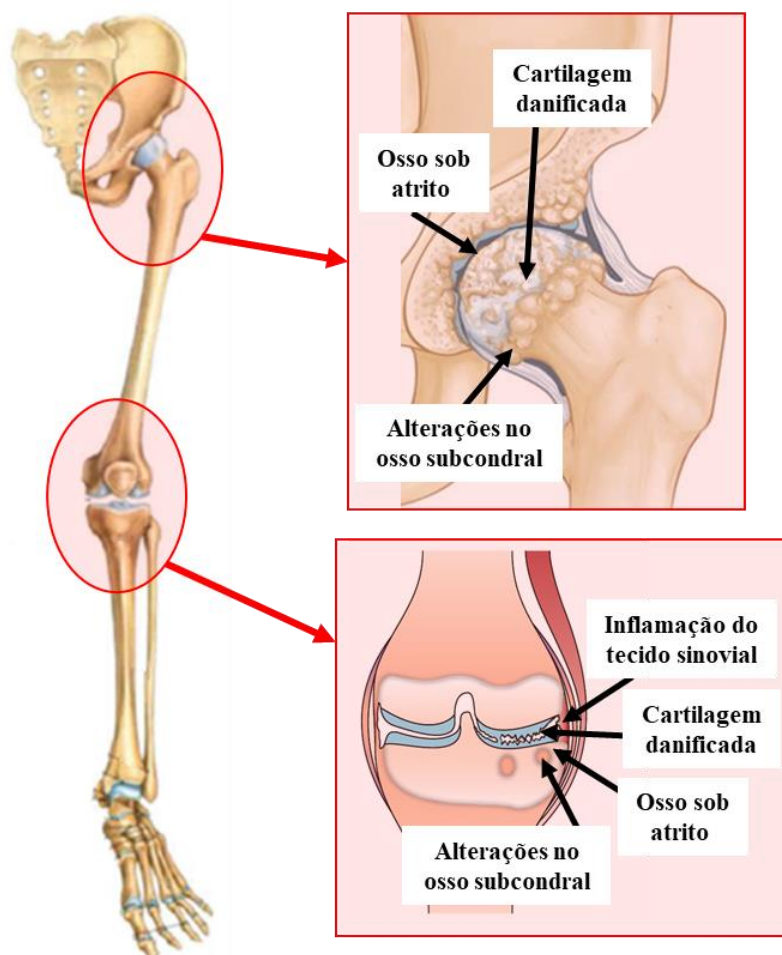


Figura 2.1. Osteoartrite em articulações ortopédicas.

Dor e perda de função das articulações são consequências comuns da osteoartrite. Quando o uso de medicamentos se torna ineficaz, a articulação natural doente é substituída por uma articulação artificial que permite a retomada da função e da qualidade de vida [11]. Estudo recente demonstrou que a osteoartrite é a principal razão para a substituição total da articulação (*total joint replacement* – TJR). Abdelaal et al. [12] avaliaram os registros de relatórios anuais de diferentes países sobre substituições de joelho e quadril, mostrando diagnósticos pré-operatórios semelhantes.

O gráfico da Figura 2.2 foi elaborado para resumir as taxas médias dos motivos que levaram a realização da TJR, comparando a osteoartrite com outros diagnósticos pré-operatórios. Além da osteoartrite, a artrite reumatoide (uma doença autoimune que induz um processo inflamatório crônico) e a osteoporose (enfraquecimento dos ossos) são outras doenças musculoesqueléticas que normalmente requerem TJR. Outras razões para TJR incluem diferentes tipos de traumas, geralmente relacionados a um impacto grave ou fraturas por fadiga resultantes de tensões cíclicas, como podem ocorrer em esportes [13]. Todos esses motivos contribuem para que a TJR seja cada vez mais frequente e aplicada em pacientes cada vez mais jovens (com menos de 65 anos de idade) [14].

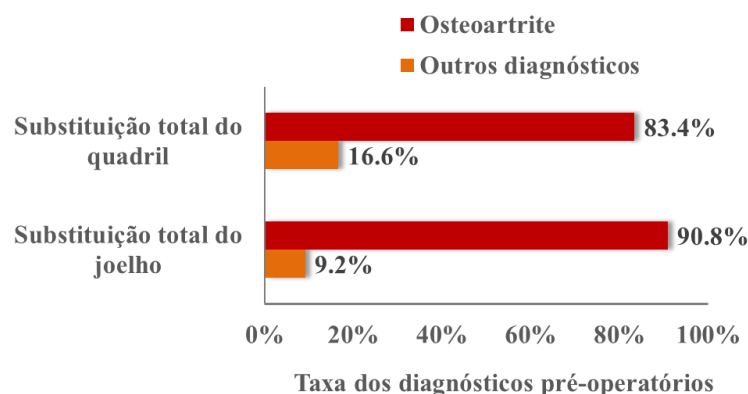


Figura 2.2. Gráfico comparativo entre as taxas de osteoartrite e outros diagnósticos pré-operatórios de TJR, de acordo com os dados analisados pela Ref. [12] sobre Estados Unidos, Austrália, Nova Zelândia, Reino Unido, Noruega, Suécia e Suíça, entre 2012 e 2018.

Não apenas as substituições de articulações aumentaram, mas as cirurgias de revisão também aumentaram. Como destaque, as altas taxas de revisão de próteses de quadril levantam questionamentos quanto à sua segurança e eficácia [1], e recentemente foi relatado que cerca de 10% falham nos primeiros 10 anos após o implante [15]. Desta forma, as próteses de quadril requerem pesquisa e desenvolvimento contínuos a fim de aumentar a durabilidade e reduzir a probabilidade de complicações e de cirurgias de revisão.

A Figura 2.3.a ilustra um quadril após a realização da substituição por uma prótese. Atualmente, as próteses de quadril são configurações modulares, conforme apresentada na Figura 2.3.b, formadas por quatro elementos com funções distintas: um componente acetabular, um revestimento acetabular, a cabeça femoral e a haste femoral. O componente acetabular é responsável pela fixação no acetábulo da pélvis, enquanto que o revestimento consiste em diminuir o atrito com a superfície da cabeça femoral e facilitar os movimentos da articulação [1].

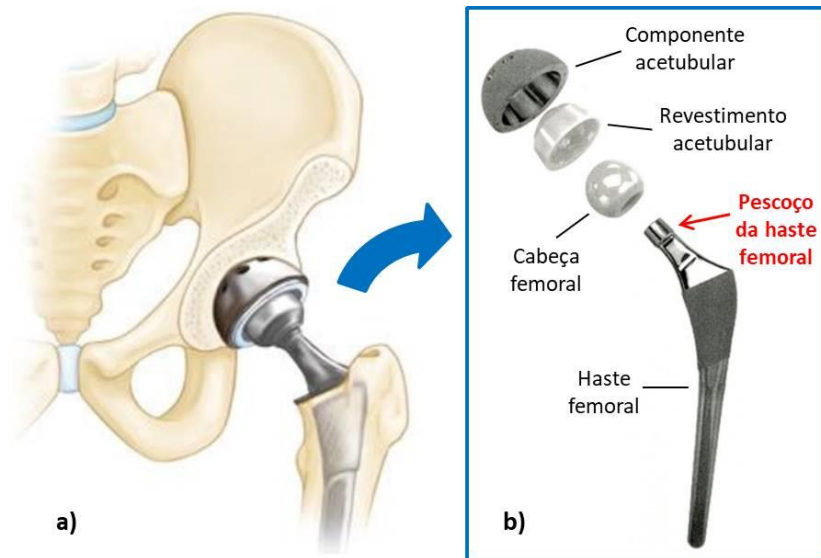


Figura 2.3. a) ilustração de um quadril após cirurgia de TJR [16]; b) componentes da prótese de quadril [17] – figuras adaptadas.

O aspecto modular da prótese de quadril proporciona vantagens, como a utilização de diferentes materiais com propriedades mais adequadas para cada função de um componente e, além disso, a possibilidade ajustes anatômicos para cada paciente implantado [17]. Com relação ao material utilizado para confecção da cabeça femoral, pode se encontrar esferas metálicas (ligas de aço inox ou de cobalto-cromo), poliméricas (polietileno de ultra-alto peso molecular) ou cerâmicas (de alumina, de dióxido de zircônia ou até mesmo um compósito de alumina/zircônia) [1]. Já para a haste femoral, como os esforços mecânicos são mais intensos nessa região do fêmur, para permitir ao paciente a retomada de atividades físicas essenciais, como se levantar e caminhar, esse componente costuma ser feito de materiais metálicos, como as ligas de titânio (Ti), as ligas de cobalto-cromo e os aços inoxidáveis. Em especial, para os modelos de implantes em que a fixação no interior do fêmur se dará pelo fenômeno de osseointegração (ou seja, próteses não cimentadas), o material escolhido costuma ser uma liga de Ti [18], [19].

2.2.2. Problemas a serem resolvidos

A haste femoral da prótese de quadril é um exemplo de implantes de longa duração para a substituição parcial do tecido ósseo. Esse tipo de aplicação, como mencionado no tópico anterior, requer elevada resistência mecânica, justificando a sua confecção com materiais metálicos. Por outro lado, devido ao implante estar em contato direto com o osso, o comportamento de tensão-deformação do implante deve ser similar ao comportamento apresentado pelo tecido ósseo. Caso contrário, um efeito de blindagem mecânica indesejada pode ocorrer. Em outras palavras, esse efeito, conhecido também como *stress-shielding*, ocorre quando o esforço mecânico, que normalmente seria submetido o osso, é parcialmente ou completamente transferido para a prótese [20]. De fato, o problema surge porque o osso é um tecido vivo e em constante remodelação, respondendo ao estresse e às forças aplicadas a ele. Quando o osso não é submetido a essas forças normais devido à blindagem da prótese, ele começa a perder densidade óssea e enfraquece ao longo do tempo. Isso pode levar à osteopenia (perda de densidade mineral óssea) e até mesmo à osteoporose (que resulta em maior fragilidade óssea). Desta forma, para evitar o efeito *stress-shielding*, a prótese teve apresentar níveis de rigidez similares ao do osso [21].

Entretanto, além de possuir baixo módulo de elasticidade, a haste femoral também deve apresentar boas propriedades de resistência ao desgaste em combinação com elevada resistência à corrosão. Condições de atrito intenso podem ocorrer em meio corrosivo de forma crítica em determinadas regiões da prótese, como no pescoço da haste femoral, que é a região responsável por promover a união da haste com a cabeça femoral. Essa união (conhecida como “*taper*”) ocorre por interferência concêntrica de diâmetros, onde, devido à conicidade do pescoço, ao ser inserido de forma forçada no interior da cavidade da esfera, gera tensões de compressão aplicadas pela parede interna da esfera sobre as superfícies externas do pescoço, promovendo uma soldagem a frio entre os dois componentes [22]. A Figura 2.4.a representa os detalhes geométricos que permitem essa união. Durante a cirurgia de TJR no quadril, a união entre a esfera e a haste femoral é promovida por meio de impactos aplicados pelo cirurgião, utilizando um martelo e um calibrador de impacto, conforme ilustração apresentada na Figura 2.4.b.

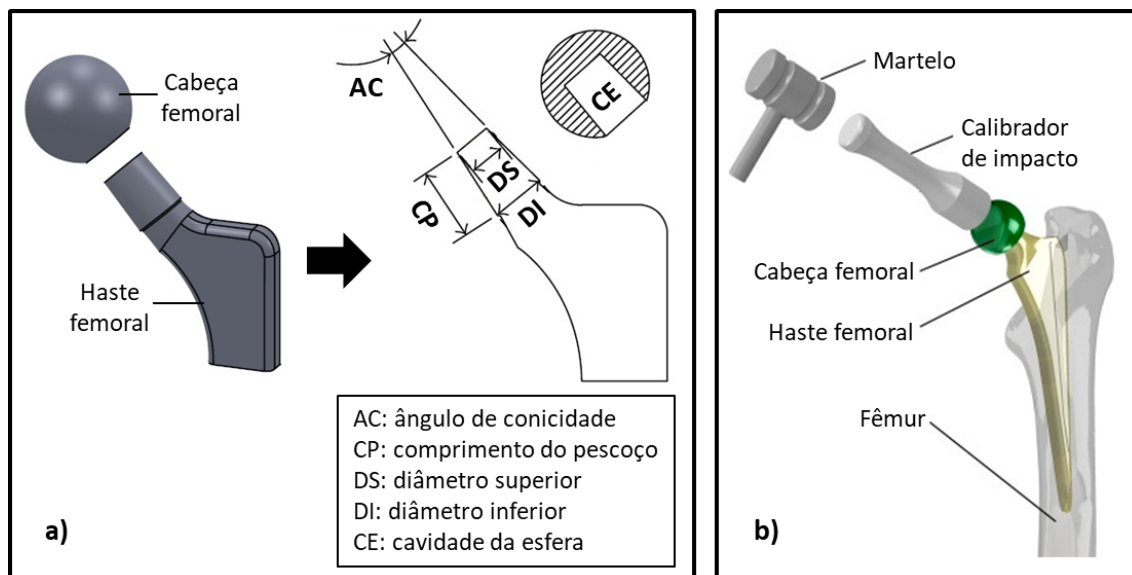


Figura 2.4. a) detalhes geométricos do pescoço da haste femoral e da cabeça femoral [22]; b) ilustração da união entre a cabeça e a haste promovida por impactos [23] – figuras adaptadas.

Recentes trabalhos publicados na literatura científica têm demonstrado problemas relacionados com a união da esfera com a haste [22]–[25]. Além do desgaste provocado no pescoço da haste femoral durante o processo de união com a cabeça, após o paciente receber a prótese e retomar as atividades diárias, surgem movimentos cíclicos de baixa amplitude de deslizamentos (entre 10 a 50 μm) na interface da união cabeça-pescoço. Esses esforços dinâmicos promovem danos por fadiga conhecidos como “*fretting*”, que resultam na ruptura da camada passiva de óxido na superfície do material metálico. Logo após este efeito, o material tende a formar novamente a camada passiva, reagindo com o oxigênio presente no local e provocando alterações químicas do fluido corporal (diminuindo o pH e aumentando a concentração de íons de cloro). Essa sequência de eventos (corrosão por *fretting*) resulta no aumento da taxa de corrosão e na liberação de grande quantidade de produtos de degradação metálica (extremamente nocivos à saúde).

2.3. Titânio e suas ligas

2.3.1. Definições gerais

Devido à combinação de alta resistência à corrosão e elevada razão resistência mecânica/densidade, o titânio e suas ligas possuem amplas aplicações em diversas áreas da sociedade e da indústria [26].

A formação de uma camada de óxido (TiO_2), que ocorre espontaneamente na superfície do material ao entrar em contato com a atmosfera, proporciona ao titânio uma

proteção eficiente contra meios corrosivos, sendo por esse motivo um material muito utilizado em estruturas para ambientes salinos [26].

A utilização de titânio em aplicações biomédicas teve início na década de 1960. A adição de elementos de liga logo se fez necessária para aumentar as propriedades mecânicas, pois o titânio puro não suportaria os elevados esforços mecânicos encontrados em aplicações como, por exemplo, em implantes ortopédicos (artroplastia de joelho, de quadril, etc.) [27]. Consequentemente, a liga Ti-6Al-4V, até então utilizada em larga escala na indústria aeronáutica [28], passou a ser a opção comumente escolhida para aplicações biológicas. Porém, alguns estudos relataram que o vanádio pode causar efeitos citotóxicos [29] e reações adversas em tecidos vivos [30], enquanto que o alumínio tem sido associado à fragilização do osso [31] e ao câncer de mama [32]. Além disso, a liga Ti-6Al-4V possui módulo de elasticidade relativamente alto (112 GPa) comparado ao do osso (17-35 GPa) [27]. Contudo, ainda é uma liga muito utilizada atualmente, pois, de um modo geral, as demais opções de materiais para utilização em implantes ortopédicos apresentam módulo de elasticidade maior, como, por exemplo, o aço inox 316L (210 GPa) [27].

2.3.2. Ligas de Ti-Nb

O desenvolvimento de novas ligas de Ti contendo nióbio (Nb) para aplicação ortopédica é um tema de grande importância social e tecnológica. O Nb é um elemento não tóxico e não alergênico, sendo assim, apresenta elevada biocompatibilidade [33]. No Brasil, existe um grande interesse no desenvolvimento de ciência e tecnologia utilizando tal elemento, pois o país possui a maior reserva mundial de Nb, com jazidas nos estados de Minas Gerais, Amazonas e Goiânia [34] que, a princípio, sugere a possibilidade de se obter ligas do sistema Ti-Nb de custo reduzido.

Na literatura podem ser encontrados diversos estudos sobre a influência do Nb com relação ao teor adicionado na liga de Ti. Como resultado revelado pela maioria desses estudos, a adição do nióbio promove um aumento significativo na resistência à corrosão. Os cátions de Nb presentes na rede cristalina do filme passivo de TiO_2 , localizado na superfície das ligas de Ti-Nb, provocam uma diminuição na concentração de ânions gerados pela oxidação de Ti e, dessa forma, alcançando maior passividade frente a soluções fisiológicas [35].

Outro atrativo no uso do Nb em ligas de Ti está relacionado com a capacidade de reduzir o módulo de elasticidade [36]. Tal resultado é alcançado devido à influência do

Nb na microestrutura da liga. Sabe-se que o Ti puro apresenta dimorfismo, isto é, sofre uma transformação alotrópica à temperatura de 882,5 °C, em condições normais de pressão, quando a fase α (estrutura cristalina hexagonal compacta), estável à temperatura ambiente, transforma-se em fase β (cúbica de corpo centrado), que permanece estável até a temperatura de fusão do material em 1670 °C [26]. Conforme pode ser observado no diagrama da Figura 2.5.a, a adição de Nb provoca uma diminuição na temperatura de transformação alotrópica.

A diminuição na temperatura β -transus provocada pela adição de Nb revela o caráter β -estabilizador desse elemento. De acordo com a literatura [36]–[42], o módulo de elasticidade diminui conforme a estabilização da fase β . Observando o gráfico da Figura 2.5.b, baixo módulo de elasticidade pode ser alcançado com o resfriamento ao ar de ligas de Ti-Nb produzidas com maiores % em peso de Nb. Nesta condição de resfriamento, a partir de 35 % de Nb pode ser alcançada a predominância da fase β . Recentemente, S. Pilz e colaboradores [43] registraram o valor de 63 GPa para a liga Ti-40Nb (isto é, 40 % em peso de Nb), após a realização de tratamento térmico de solubilização com resfriamento em água.

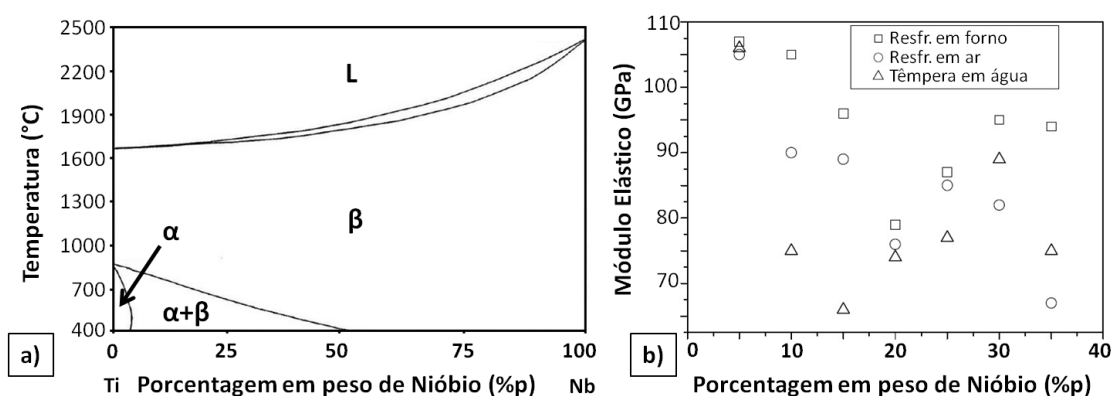


Figura 2.5. a) Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Ti-Nb [26]; b) Módulo elástico em função do teor de nióbio nas ligas do sistema Ti-Nb [41] – figuras adaptadas.

Além disso, conforme pode ser observado na Figura 2.5.b, com a aplicação de tratamentos térmicos, a composição com 15 % em peso de Nb também permite minimizar o valor de módulo de elasticidade. De modo geral, as ligas binárias de Ti-Nb têm sido amplamente estudadas para aplicação ortopédica, sendo que, as correlações entre o teor de Nb e os efeitos nas propriedades da liga, estão diretamente associadas com as transformações microestruturais. Como no caso das ligas que possuem uma concentração de Nb superior à 10 % em peso, a fase β pode ser retida em um estado metaestável, quando essas ligas são submetidas a resfriamento brusco [44]. Não somente, mas também, pode

ocorrer o surgimento de estruturas martensíticas α' (estrutura cristalina hexagonal distorcida), α'' (estrutura ortorrômbica, considerada intermediária às estruturas hexagonal compacta e cúbica de corpo centrado) e ω (normalmente, uma fase sub-microscópica, com estrutura cristalina trigonal ou hexagonal, de forma elipsoidal ou cúbica, também atribuída para a transição entre as fases α e β) [36], [40]–[42], [45].

Desta forma, a explicação para o baixo módulo de elasticidade da liga Ti-15Nb, como apresentado na Figura 2.5.b, ainda se matem imprecisa e cercada de discussões. Em estudo recente realizado por A. Thoenes e colaboradores [45], a liga Ti-17,5Nb analisada logo após fusão e solidificação sob sucção apresentou módulo de elasticidade igual a 47 GPa. Esse resultado foi correlacionado com a predominância de fase α'' nesta liga, sem a presença de fase β e de fase ω . Ao comparar com estudos anteriores em que baixo módulo de elasticidade também foi alcançado em torno desta faixa de % de Nb [46], esse efeito foi atribuído para uma condição específica da fase α'' , no qual somente é alcançado com um aumento na simetria do arranjo ortorrômbico.

Em resumo, as ligas de Ti-Nb oferecem vasta possibilidade para atender as propriedades mecânicas desejadas aos implantes ortopédicos. Entretanto, o comportamento de desgaste das ligas de Ti-Nb segue a mesma tendência apresentada pelos materiais metálicos, em geral. De fato, uma correlação entre dureza e resistência ao desgaste tem sido há décadas aplicada para os materiais monolíticos, desde que J. F. Archard estabeleceu uma proporcionalidade inversa entre o volume de desgaste e a dureza do material [47]. Desta forma, quando o atrito ocorre entre um material de maior dureza, como as cerâmicas, e outro de menor dureza, como os metais, os danos por desgaste tendem a ser elevados neste último.

2.4. Compósitos

2.4.1. Definições gerais

Entre as definições básicas para a formulação da Ciência dos Materiais, uma classificação simplificada costuma ser aplicada para separar os materiais em três categorias: metais, cerâmicas e polímeros [48], [49]. Essa classificação pode ser relacionada com os tipos de ligações interatômicas predominantes em cada material, podendo ser atribuídas às três categorias, respectivamente, as ligações metálicas, iônicas e covalentes (junto com ligações secundárias de Van Der Waals). Outra motivação aplicada para justificar tal categorização costuma ser baseada nas propriedades

tipicamente obtidas em cada material, podendo ser resumidas em alta resistência mecânica para os metais, elevadas dureza e fragilidade para as cerâmicas e alta maleabilidade com baixa densidade para os polímeros.

Da mesma forma, as definições básicas encontradas na literatura incluem os compósitos como uma quarta categoria de materiais obtidos com a combinação de dois ou mais materiais pré-existentis, chamados de constituintes, cujas propriedades químicas, físicas e mecânicas costumam ser significativamente diferentes [48]–[50]. Assim, os constituintes de um compósito são combinados de forma não miscíveis e, em geral, desempenham funções distintas, sendo que um deles desempenha a função de matriz e o(s) outro(s) a função de reforço. A matriz é o material que engloba o reforço para adquirir o formato desejado e é completamente contínua, enquanto o reforço é adicionado para que, em combinação com a matriz, resulte no material compósito com propriedades características que nenhum dos seus constituintes exibe isoladamente.

Em geral, o reforço é caracterizado pela sua forma, dimensões, fração volumétrica no compósito e distribuição espacial na matriz, além da sua composição química. De acordo com a morfologia do reforço, os compósitos podem ser divididos em quatro tipos (ilustrados na Figura 2.6): reforçado com partículas, reforçado com fibras curtas, reforçado com fibras contínuas (sendo este tipo o mais anisotrópico entre todos) e compósito laminado ou em camadas.

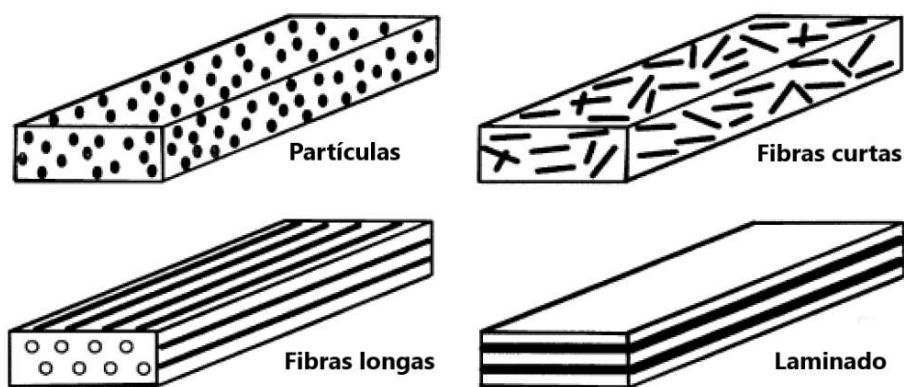


Figura 2.6. Quatro tipos de reforço para compósitos [51] – figura adaptada.

De fato, compósitos são encontrados na natureza. Por exemplo, a madeira pode ser definida como um compósito de matriz de lignina reforçada com fibras de celulose, que possuem maior resistência mecânica e menor rigidez que a matriz [52]. Outro exemplo de compósito natural pode ser representado pelo tecido ósseo, onde fibras curtas de colágeno reforçam uma matriz dura de apatita [53]. Entretanto, os compósitos sintéticos ficam com o maior destaque na contínua evolução da Ciência dos Materiais,

pois há uma enorme variedade de materiais que podem ser intencionalmente combinados para a produção de compósitos, de modo a atender de forma mais adequada determinadas aplicações. Desta forma, explorando de forma criativa as possibilidades no desenvolvimento de novos compósitos, diferentes segmentos industriais e tecnológicos avançaram e continuam evoluindo com a implementação de melhorias. A indústria aeronáutica é reconhecidamente um desses casos, onde requer materiais que combinem elevada resistência mecânica (como a alcançada nos metais), alta resistência ao desgaste (como a alcançada nas cerâmicas) e baixa densidade (como os polímeros). Assim, diferentes compósitos foram e continuam sendo desenvolvidos para contribuir no maior sucesso da aviação. Como marca registrada nesta evolução, já em 2009, o modelo Boeing 787 Dreamliner voou como o primeiro avião majoritariamente (em massa) construído com materiais compósitos, que resultou em redução de 20% no consumo de combustível em comparação com o modelo antecessor construído majoritariamente com metais [54].

Em resumo, os compósitos podem ser obtidos com diferentes combinações entre os metais, as cerâmicas e os polímeros. Por isso, uma classificação amplamente utilizada para a compreensão dos diferentes compósitos é feita com relação ao tipo de material que irá compor a fase contínua. Em outras palavras, os compósitos podem ser classificados em três categorias específicas de matriz: compósitos de matriz metálica, compósitos de matriz cerâmica e compósitos de matriz polimérica [48]–[50].

2.4.2. A interface matriz/reforço

A interface corresponde à região na microestrutura do compósito responsável pela união entre as fases contínua (matriz) e dispersa (reforço). Essa união pode ocorrer devido a um acoplamento mecânico entre as rugosidades da matriz e do reforço, ou devido um simples alinhamento de ligações eletrônicas (compartilhamento ou transferência de elétrons) entre os átomos da matriz e do reforço, ou ainda, devido a reações químicas entre os elementos da matriz e do reforço, ocorrendo difusão e formação de uma camada de espessura finita de um produto dessa reação [55].

O grau de adesão da interface é o principal fator que permite alcançar a combinação das propriedades projetada para o compósito, pois é através da interface que ocorre a transferência de carga entre a matriz e o reforço [55]. Desta forma, a obtenção de uma forte união interfacial é sempre desejada e pode ser alcançada com base na rota de processamentos aplicada na produção do compósito.

2.4.3. Compósitos *in-situ* ou *ex-situ*

Como a principal característica dos compósitos é resumida na combinação entre dois ou mais materiais diferentes, a definição dos processos de produção aplicados na combinação desses materiais é essencial para se alcançar uma forte união interfacial. Entre os parâmetros de processo que devem ser considerados, a temperatura e a pressão aplicadas merecem atenção especial, pois podem promover difusão e reações químicas entre os materiais combinados para a produção de um compósito. Desta forma, dependendo do processo aplicado e da combinação de materiais inicialmente selecionada, difusão e reações químicas podem ser intencionalmente projetadas para ocorrer durante a produção do compósito [56]. Quando nenhuma alteração ocorre na morfologia e na composição química do reforço durante a fabricação do compósito, a fabricação é denominada como condição *ex-situ*. Isso significa que um compósito *ex-situ* tem a fase de reforço sintetizada separadamente e, em seguida, inserida na matriz por infiltração ou por processamento de pós.

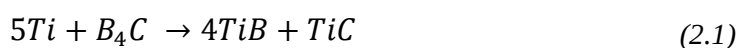
Por outro lado, quando difusões e reações químicas estão diretamente envolvidas no processo de fabricação, a fase de reforço pode ser sintetizada dentro da matriz durante a produção do compósito. Esta última condição descrita define os compostos *in-situ*. As vantagens significativas de compósitos *in-situ* sobre *ex-situ* incluem uma maior estabilidade termodinâmica dos reforços na matriz e a união interfacial aprimorada entre o reforço e a matriz. Além disso, a dispersão dos reforços formados *in-situ* é geralmente controlada, levando a uma distribuição uniforme e evitando a formação de aglomerados ou regiões de segregação ao longo da matriz [50].

2.4.4. Compósitos de matriz à base de Ti (TMCs)

Compósitos de matriz metálica (*metal matrix composites* – MMCs) são os compósitos cuja matriz é feita com metal ou liga. Quando o Ti é o principal elemento na composição química da matriz, os MMCs obtidos podem ser denominados como compósitos de matriz à base de Ti (*titanium-based matrix composites* – TMCs). No geral, a principal característica dos TMCs costuma ser a sua elevada resistência ao desgaste [51]. Comparando os quatro tipos de reforço (Figura 2.6), os TMCs reforçados com partículas são os mais comuns, pois podem ser produzidos com tecnologias similares às utilizadas para materiais monolíticos, apresentando ótima relação custo-benefício, além de permitir alcançar propriedades isotrópicas [57].

Além da resistência ao desgaste, a adição de partículas duras de baixa densidade em ligas de Ti pode elevar os níveis de resistência mecânica específica, rigidez específica e estabilidade em altas temperaturas, atribuindo aos TMCs maior interesse para as aplicações nas indústrias aeroespacial, bélica e automotiva [6], [58]. Contudo, nos últimos anos, os TMCs têm sido intensamente considerados para a área biomédica, principalmente para a confecção de implantes que requerem elevadas resistências mecânica e ao desgaste, como as próteses ortopédicas de articulação [7], [59]. No geral, esses estudos voltados para o desenvolvimento de novos TMCs visando a aplicação biomédica têm se concentrado na aplicação de técnicas de metalurgia do pó. Desta forma, como a produção de pós de ligas de Ti envolve a aplicação de técnicas que permitam rigoroso controle de pressão e temperatura em uma atmosfera inerte, poucos estudos podem ser encontrados na literatura para a utilização de ligas de Ti na matriz metálica [59]. Em geral, o desenvolvimento de TMCs para aplicação biomédica tem se concentrado em matriz de Ti ou de liga Ti-6Al-4V, que é a liga comercialmente mais utilizada. Recentemente, I. Çaha e colaboradores [60] utilizaram a liga Ti-25Nb-5Fe para a produção de TMCs via sinterização convencional. Na prática, a liga da matriz foi produzida junto com a presença de TiN como reforço, pois a sinterização ocorreu com a mistura de pós comerciais de TiH₂, Nb, Fe e TiN. Os resultados obtidos demonstraram que foram produzidos TMCs com matriz do tipo β , que é a fase predominante na liga Ti-25Nb-5Fe, enquanto que a presença de 5 % em volume de TiN promoveu um aumento significativo na resistência ao desgaste, em comparação com a liga sem reforço.

Com relação aos materiais mais utilizados como reforço para TMCs, as cerâmicas termodinamicamente estáveis, como SiC, TiC, TiB e ZrC podem ser adicionadas ao Ti, quando a finalidade é seguir rota de processamento *ex-situ* [6]. Por outro lado, a alta reatividade do Ti com elementos como N, C e B possibilita seguir rotas de produção *in-situ*. Como exemplo, um TMC pode ser desenvolvido através da reação *in-situ* entre o Ti e o carbetto de boro (B₄C), que promove a formação de reforços cerâmicos misto (TiB/TiC), de acordo com a seguinte reação [61]:



Sendo assim, com base na equação (2.1), ao utilizar Ti em excesso pode se obter a matriz de Ti com reforço híbrido de TiB e TiC. De modo geral, seja separados ou seja juntos, TiB e TiC têm sido os componentes mais indicados como reforço para o desenvolvimento de TMCs visando a aplicação biomédica [7], [59]. De fato, ambos

representam boa combinação de propriedades, como resistência ao desgaste, biocompatibilidade e estabilidade termodinâmica.

2.4.5. *TiC como reforço*

Entre os materiais cerâmicos utilizados como agente de reforço em TMCs, o carbetos de titânio (TiC) tem sido amplamente considerado como a principal opção devido sua elevada dureza, baixa densidade ($4,94 \text{ g/cm}^3$) e alta estabilidade térmica e química [62]–[64]. O TiC apresenta o arranjo de rede cristalográfica com o sistema cúbico, seguindo o modelo de estrutura apresentado pelo NaCl (grupo espacial $Fm3m$), ou seja, com os átomos de Ti ocupando as posições de uma estrutura cúbica de face centrada e os átomos de C ocupando os interstícios octaédricos. Isso significa que, teoricamente, cada átomo de C possui 6 átomos de Ti como vizinhos mais próximos. A Figura 2.7 ilustra a estrutura cristalina do TiC com o parâmetro de rede teórico igual a $0,4327 \text{ nm}$ [65].

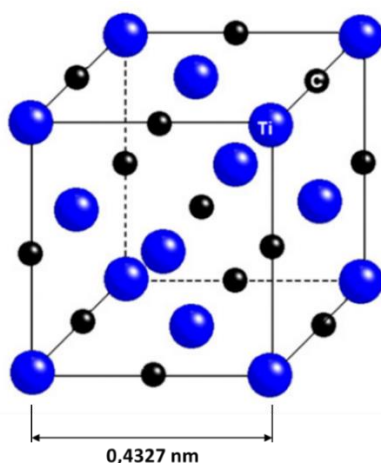


Figura 2.7. Estrutura cristalina do TiC [66] (figura adaptada).

Contudo, como característica inerente aos carbetos de metais de transição, o TiC pertence ao grupo de compostos altamente não estequiométricos, que podem ser representadas por TiC_x , onde x pode assumir valores entre 0,5 e 1,0 [67]. Tais variações podem ocorrer devido leves alterações nos parâmetros, como temperatura e pressão, aplicados durante a síntese de TiC. Desta forma, variações nas propriedades podem ocorrer como consequências das flutuações nas composições não estequiométricas de TiC. De acordo com a literatura, quanto maior o valor de x , maior tende a ser o parâmetro de rede dos cubos de TiC_x , sendo reportado valores de aproximadamente $0,4302 \text{ nm}$ para $x = 0,5$, até chegar ao valor de $0,4327 \text{ nm}$ para $x = 1,0$ [67]. Por outro lado, quanto mais distante da composição estequiométrica de TiC, maior tende a ser a dureza [68], [69]. Além disso, conforme demonstrado por L.V. Zueva e A. I. Gusev [67], a realização de

tratamentos térmicos prolongados em temperaturas elevadas (mas abaixo de 800°C) seguido de resfriamento lento (1 °C/min) com TiC altamente não estequiométrico permite alcançar um grau elevado na ordenação da rede cúbica. De acordo com esse estudo, TiC_x com $x \leq 0,59$ se estabilizou como $\text{TiC}_{0,5}$ após o tratamento térmico, com parâmetro de rede igual a 0,4300 nm, sendo que, essa configuração ordenada também pode ser expressa como Ti_2C , porém, neste caso com o parâmetro de rede igual a 0,8600 nm.

Em geral, as flutuações na estequiometria do TiC são esperadas e, por essa razão, são representadas no diagrama de equilíbrio de fases do sistema Ti-C, conforme pode ser observado na Figura 2.8 [70]. Com base neste diagrama, outros destaques importantes devem ser considerados para o desenvolvimento de TMCs utilizando este tipo de carbeto como reforço. Em primeiro lugar, uma reação eutética ocorre no lado rico em Ti, em aproximadamente 1652 °C, na qual a fase líquida se transforma em fase β de Ti e TiC_x . Para a condição de equilíbrio, o TiC_x eutético é composto por aproximadamente 31,3 % atômica de C, isto é, aproximadamente igual a $\text{TiC}_{0,5}$. Outra informação importante é que o C possui baixa solubilidade tanto na fase β , quanto na fase α do Ti. Para a fase β , a máxima solubilidade é alcançada na reação eutética, com 3,1% de C nesta fase. Já na fase α , a solubilidade máxima de carbono é de 0,4 %. Essas baixas solubilidades contribuem para que TMCs *in-situ* sejam facilmente produzidos, mesmo com baixo teor de C adicionado no Ti ou na liga de Ti.

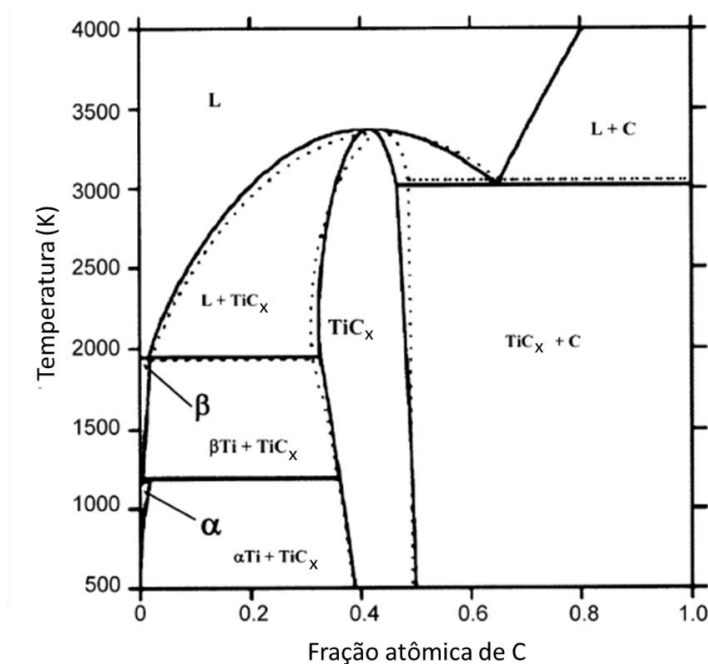


Figura 2.8. Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Ti-C (figura adaptada de [70]).

2.4.6. *TiB como reforço*

Os boretos de metais de transição representam materiais que despertam elevado interesse para se alcançar propriedades específicas, tais como ocorrem com os compostos formados entre Ti e B. De forma mais precisa, os boretos de titânio podem ser formados com diferentes proporções de Ti:B, isto é, variando entre Ti_2B , TiB, Ti_3B_4 e TiB_2 [71]–[76]. Esses boretos de titânio apresentam, de modo geral, o comportamento mecânico típico de materiais cerâmicos, porém acrescidos de significantes condutividades térmica e elétrica. Suas principais propriedades podem ser resumidas em elevadas estabilidades térmica e química, combinadas com a elevada dureza, tornando-os amplamente utilizados pela indústria em componentes abrasivos. A composição mais utilizada é TiB_2 , principalmente na confecção de ferramentas de corte [77]. No entanto, o TiB tem atraído maior atenção para a utilização como agente de reforço em TMCs [78]. Com a adição de baixos teores de B ao Ti, TiB pode ser formado em condição *in-situ* e apresentar uma morfologia de agulhas finas, chamadas também de whiskers, que elevam a resistência mecânica nos compósitos. Além disso, a obtenção de TiB como agente de reforço tem como vantagem adicional a diminuição na probabilidade de se encontrar fases intermediárias entre as fases do Ti e do TiB. Para compreender essas vantagens, uma comparação entre os diferentes boretos de Ti se mostra necessária.

O composto Ti_2B é classificado como um semi-boreto e apresenta estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado, similar à estrutura do tipo Al_2Cu , com grupo espacial $I4/mcm$ ($Z=4$). Entretanto, esse composto é raramente considerado para fins práticos, pois é uma fase metaestável de difícil obtenção [72], [75]. Somente os compostos TiB, Ti_3B_4 e TiB_2 são fases intermetálicas previstas no diagrama binário Ti-B de equilíbrio de fases, conforme pode ser observado na Figura 2.9 [79]. Também de acordo com o diagrama, as fases de TiB e TiB_2 podem ocorrer em faixas estreitas de composições químicas, enquanto a fase Ti_3B_4 consiste em única composição com estequiometria restrita.

Tanto a fase Ti_3B_4 quanto a fase TiB possuem estrutura cristalina ortorrômbica. Por outro lado, o diboreto de titânio (TiB_2) apresenta estrutura cristalina do tipo AlB_2 , que consiste em simetria hexagonal compacta do grupo espacial $P6/mmm$ ($Z=1$). Nesta estrutura, os átomos de Ti seguem um arranjo hexagonal compacto, enquanto os átomos de B se arranjam em hexágonos coplanares similares aos do grafite, posicionados entre planos de átomos de Ti. Assim, cada átomo de Ti está alinhado ao centro de hexágonos de B, de tal modo que, cada átomo de B possui como vizinhos mais próximos 3 átomos

de B (coplanares) e 6 átomos de Ti (3 em plano superior e 3 em plano inferior). Essa configuração espacial resulta em uma forte interação entre as camadas de Ti e B, que culmina em sua elevada temperatura de fusão (3225°C).

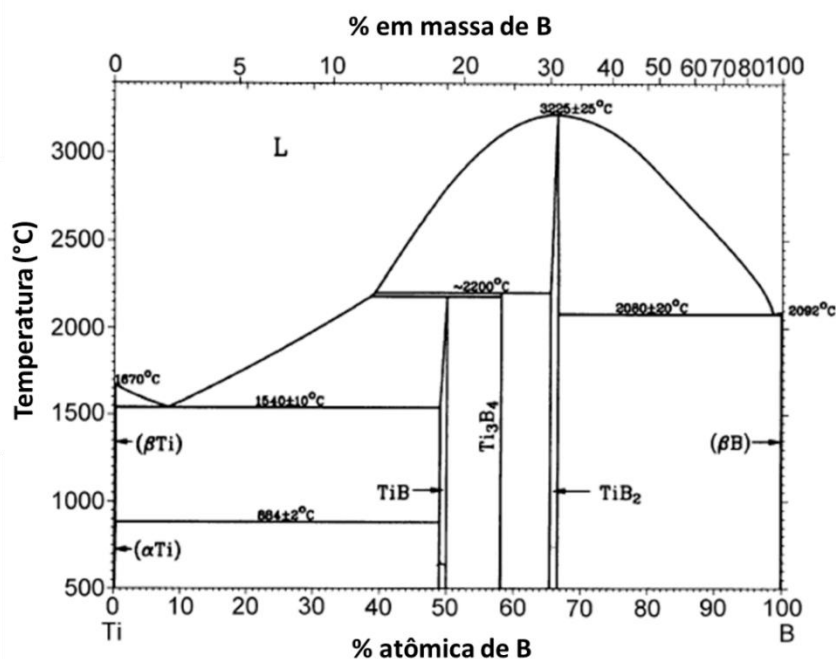


Figura 2.9. Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Ti-B (figura adaptada de [79]).

A fase Ti_3B_4 segue a estrutura cristalina apresentada pelo Ta_3B_4 , do grupo espacial Immm [73], [75]. Os parâmetros de rede da estrutura ortorrômbica de Ti_3B_4 assumem valores em torno de $a = 0,326 \text{ nm}$, $b = 1,373 \text{ nm}$ e $c = 0,304 \text{ nm}$. A fase Ti_3B_4 é resultante de uma reação peritética entre TiB_2 e a fase líquida, que ocorre em aproximadamente 2200°C, em composição química com o B como elemento majoritário (57,1 % at.). Em contrapartida, em aproximadamente 20°C abaixo, outra reação peritética ocorre entre a fase líquida rica em Ti e a fase Ti_3B_4 , que resulta no monoboreto de Ti (TiB). Em resumo, esse tipo de reação dificulta o crescimento de monocristais de Ti_3B_4 ou TiB .

Conforme apresentado no diagrama Ti-B, o lado mais rico em Ti apresenta uma solidificação eutética em aproximadamente 1541°C, onde a fase líquida com 6,9 % at. de B se transforma em fase β (0,2% de B) de Ti e na fase TiB (50% de B) [70]. Além disso, tanto a fase β , quanto a fase α de Ti apresentam solubilidades máximas de B inferiores a 1 % at., contribuindo para a formação da fase TiB mesmo com pequenas adições de B em TMCs. Teoricamente, a composição de TiB pode variar entre 49 e 50 % at. de B, resultando em densidade de aproximadamente 4,54 g/cm³. A estrutura ortorrômbica da fase TiB segue a estrutura típica do FeB e pertence ao grupo espacial Pnma(62). Embora

em décadas passadas tenha sido sugerida a estrutura cúbica do tipo NaCl (grupo espacial Fm3m) para o arranjo cristalino do TiB [80], Liang Sun e colaboradores [81] comprovaram a maior estabilidade do arranjo ortorrômbico para a fase TiB. A Figura 2.10 (a) apresenta a célula unitária da estrutura ortorrômbica, que contém 4 átomos de Ti e 4 átomos de B. Esse arranjo pode ser resumido em prismas de simetria trigonal com os átomos de Ti posicionados nos vértices e um átomo de B posicionado no centro de cada prisma, de modo que o empilhamento destes prismas pode ser feito com as conexões em suas arestas. A Figura 2.10 (b) ilustra esse empilhamento para três células unitárias, onde a orientação de empilhamento seguiu na direção y apresentada na Figura 2.10 (a). Desta forma, um padrão pode ser observado para o alinhamento dos átomos de B, que seguem uma distribuição em “zig-zag” ao longo da direção [0 1 0], conforme destacado pela Figura 2.10 (c). Essa configuração espacial é atribuída à natureza anisotrópica do comportamento de difusão do B e, conseqüentemente, resulta na morfologia de agulhas finas na forma de whiskers para a fase TiB.

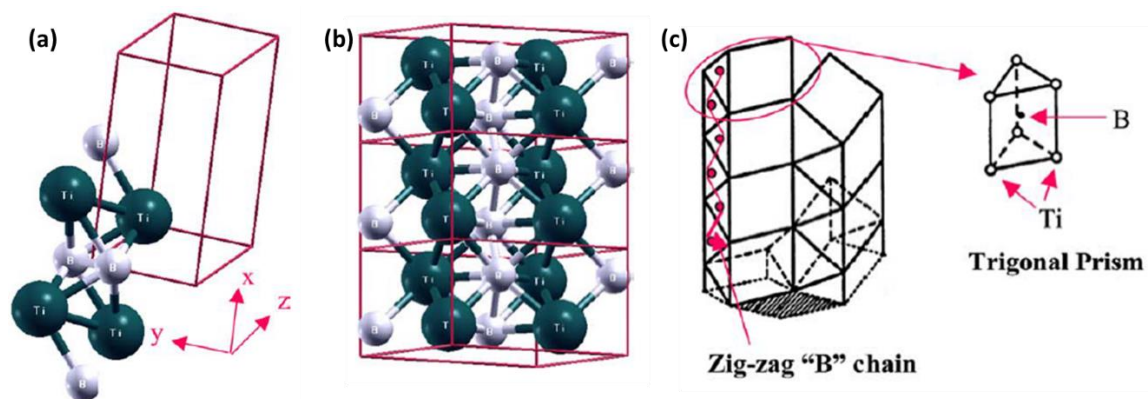


Figura 2.10. Representação do arranjo cristalino de TiB, sendo: (a) célula unitária da estrutura ortorrômbica, (b) empilhamento lateral de três células unitárias e (c) átomos de B alinhados em “zig-zag” (figuras adaptadas de [76]).

2.4.7. Reforço híbrido com TiC e TiB

O reforço híbrido com TiC e TiB em TMCs representa uma abordagem amplamente explorada na literatura, que permite alcançar níveis ainda mais elevados de resistência mecânica e resistência ao desgaste [82]–[88]. De modo geral, a presença de ambos os materiais duros como reforço pode ser resumida na soma dos efeitos obtidos com as adições isoladas de TiC e de TiB. Como exemplo, um estudo recentemente realizado com a adição de TiC e B na liga Ti-6Al-4V demonstrou a produção via sinterização de TMCs com reforço híbrido de TiC e TiB [89]. Os resultados revelaram que o TMC produzido somente com TiC alcançou maiores níveis de resistência mecânica

e resistência à tribocorrosão que a liga sem reforço. Entretanto, o TMC com reforço híbrido foi ainda mais resistente que o TMC reforçado somente com TiC.

Uma possibilidade que tem sido explorada pela comunidade científica para a obtenção desse reforço híbrido consiste na adição de B₄C no Ti. Conforme a equação 2.1, essa mistura tende a resultar em TiB e TiC. Ruinfeng Li e colaboradores [89] demonstraram que, com a adição de 5 % em peso de B₄C na liga Ti-6Al-4V, TMC *in-situ* com reforço híbrido de TiC e TiB foi obtido após sinterização a laser. Este compósito apresentou o limite de resistência à tração 15% acima do valor obtido com a liga sem reforço, ou na liga de Ti. Desta forma, o desenvolvimento de novos TMCs *in-situ* do tipo β com reforço híbrido de TiC e TiB também pode ser explorado com a adição de B₄C em ligas β . Recentemente, V. V. Rielli e colaboradores [90] variaram a % de B₄C adicionada na liga comercial β 21S (composta, em % at., com 84,3Ti+8,0Mo+5,7Al+1,6Nb+0,4Si) durante fusão em arco voltaico. Os resultados demonstraram que TiC e TiB precipitaram na matriz β , sendo que, quanto maior foi a quantidade de B₄C adicionada, maiores foram as %s de TiC e TiB na matriz e, conseqüentemente, maiores foram os valores de dureza e de módulo de elasticidades dos TMCs. Com a máxima adição de 5,7 % em volume de B₄C na liga β 21S, o teor total de reforço no TMC foi de 20,7 %, sendo 15,3% TiB e 5,4% TiC, com a % restante composta pela matriz β . Esse TMC apresentou valores de dureza e módulo de elasticidade, respectivamente, 25% e 40% acima dos valores alcançados com a liga sem reforço.

2.5. Técnicas de produção de TMCs

2.5.1. Definições gerais

As técnicas de processamento utilizadas para produzir TMCs reforçados por partículas podem ser resumidas em duas categorias principais: técnicas de processamento em estado sólido (metalurgia do pó), ou técnicas de processamento em estado líquido (fusão) [51]. No entanto, uma terceira categoria tem ganhado amplo destaque e, de certa forma, representa a combinação entre as outras duas categorias. Em outras palavras, por meio de novas tecnologias, a manufatura aditiva tem evoluído com a aplicação controlado de processamentos de pós e a possível fusão localizada. As três categorias estão detalhadas a seguir.

2.5.2. Metalurgia do pó e sinterização

Com relação aos processamentos em estado sólido, os métodos conhecidos envolvem a metalurgia do pó, em que normalmente consistem em misturar e compactar os pós metálicos (matriz) e cerâmicos (reforço), sendo posteriormente submetidos a sinterização para que se alcance baixa porosidade e alta densidade [91]. No geral, as técnicas de metalurgia do pó possibilitam a produção de peças próximas do formato final, descartando a aplicação de etapas de acabamento [92]. Além disso, essas técnicas possibilitam um maior controle na distribuição do reforço na matriz, quando comparadas com as técnicas no estado líquido. Por outro lado, os métodos em estado sólido envolvem a aplicação de temperaturas mais baixas durante o processamento, o que representa uma cinética mais lenta nas reações que possam ocorrer entre os materiais durante o processamento [93]. Essa menor cinética pode ser favorável para os casos em que se almeja evitar a formação de fases indesejadas nas interfaces reforço/matriz, porém, ao mesmo tempo, pode ser insuficiente para os casos em que se almeja a produção *in-situ* do compósito.

2.5.3. Técnicas de fusão

O processamento em estado líquido envolve a incorporação da fase dispersa (partículas cerâmicas) em uma matriz de metal fundido, seguido por sua solidificação. Desta forma, diferentes técnicas de fundição podem ser aplicadas para a confecção dos TMCs, porém deve ser tomado cuidado com os efeitos que podem surgir decorrentes às elevadas temperaturas envolvidas no processo [94]. Dependendo das combinações metal/cerâmico, reações químicas entre o material fundido e os reforços podem ocorrer em temperatura elevada, promovendo a degradação ou o desaparecimento dos reforços. Por outro lado, a reação pode ser projetada para a produção do compósito *in-situ* [61].

Adicionalmente, a produção de TMCs via processos em estado líquido são especialmente atraentes, pois, em geral, a sua implementação requer poucas alterações dos equipamentos convencionais utilizados em fundição de ligas não reforçadas [94], proporcionando ótima relação custo-benefício. Recentes pesquisas foram desenvolvidas com a produção de TMCs em forno de fusão à arco voltaico, que demonstraram a capacidade de atingir condições *in-situ* junto com a utilização de ligas de Ti não comerciais na matriz metálica, isto é, ligas previamente produzidas no mesmo forno [90], [95], [96]. Desta forma, as altas temperaturas do arco voltaico permitiram reações *in-situ* durante a fusão, promovendo uma combinação de dois efeitos sinérgicos: a precipitação

de reforço na matriz com forte união interfacial; e o aumento de resistência mecânica na matriz metálica devido ao endurecimento por solução sólida.

2.5.4. Manufatura aditiva

Recentemente novas rotas de processamento têm sido propostas, que, de certa forma, envolvem uma combinação dos conceitos atribuídos aos processamentos em estado sólido e em estado líquido. Como resultado desta combinação pode ser destacada a manufatura aditiva, a qual consiste em fabricar componentes por meio da adição do material em camada por camada, seguindo refinado controle computacional que permite replicar modelos tridimensionais com as mais complexas formas [97].

No geral, para a produção dos TMCs, a manufatura aditiva utiliza frequentemente os materiais de partida no formato de pós e o processamento desses pós pode envolver dois tipos de mecanismos metalúrgicos para a consolidação via camada por camada: a fusão parcial ou a fusão total dos pós [98]. Desta forma, para que a consolidação ocorra, se faz necessário uma fonte de energia que, na maioria das vezes, pode ser alcançada com a aplicação de laser, como ocorre com a técnica de fusão seletiva (*selective laser melting* – SLM), ou pode ser alcançada com a aplicação de um feixe de elétrons (*electron beam melting* – EBM) [7]. No caso da técnica SLM, existe a possibilidade de se ajustar o comprimento de onda do feixe de laser, permitindo sua aplicação em uma vasta gama de materiais, incluindo os materiais cerâmicos. Com relação a técnica EBM, sua aplicação é limitada para somente os metais condutores e possibilita uma menor resolução e acabamento superficial, em comparação com a técnica SLM [99]. Tanto a técnica EBM quanto a técnica SLM são conhecidas como técnicas que utilizam “camas de pós” (*powder bed techniques*), ou seja, os pós são posicionados de forma controlada para a aplicação do laser ou do feixe de elétrons.

Uma outra forma de se aplicar a manufatura aditiva consiste nos “pós sendo soprados” (*blown-powder techniques*) juntos com a aplicação da fonte de energia, ou seja, os pós que serão utilizados para a adição em uma dada camada do componente são fornecidos ao feixe de laser (em específico, no caso da técnica *laser engineered net shaping* – LENS) por meio de cabeçotes de deposição dos pós [100]. Desta forma, surge com essas técnicas uma vasta possibilidade de fabricação dos TMCs, permitindo a combinação de diferentes materiais e a produção de componentes com características geométricas complexas, como no caso das próteses, que tendem a variar de acordo com aspectos anatômicos de cada paciente.

2.6. Propriedades dos TMCs

2.6.1. Propriedades mecânicas

Embora elevada resistência mecânica pode ser obtida com TMCs reforçados com partículas, a ductilidade pode ser severamente diminuída. Essa baixa ductilidade se deve, principalmente, a existência de defeitos (como microfissuras) intrínsecos às partículas cerâmicas, que podem contribuir na nucleação de trincas durante a utilização dos compósitos. Neste aspecto, quanto maior for a partícula cerâmica, maior a probabilidade de conter defeitos críticos. Além disso, outros aspectos são cruciais no desempenho mecânico dos TMCs particulados, como a porosidade residual na interface entre a matriz e o reforço, a formação de fases frágeis decorrentes de reação entre matriz e reforço e a diferença entre os coeficientes de expansão térmica da matriz e do reforço, que podem promover nucleação e propagação de trincas durante deformação plástica [101].

O módulo de elasticidade representa a rigidez do material e costuma ser uma propriedade correlacionada com as ligações interatômicas na rede cristalina [48]. Assim, quanto menor é a força de ligação, maior a distância entre os átomos e menor o módulo de elasticidade. Essa relação pode ser aplicada nas ligas de Ti. Por exemplo, a adição de elementos de liga pode promover o aumento no parâmetro de rede da fase β e, conseqüentemente, diminuir o módulo de elasticidade [42], [45], [102], [103]. Entretanto, no caso dos compósitos, outros fatores passam a ser determinantes. Em primeiro lugar, a união entre matriz e reforço tem que ser forte o suficiente para que o esforço externo aplicado no compósito seja compartilhado entre ambos os constituintes. Em segundo lugar, o nível de homogeneidade na distribuição do reforço na matriz também assume papel central, pois caso ocorra aglomeração de partículas, o módulo de elasticidade pode ser drasticamente afetado [56]. Considerando as condições de forte união interfacial matriz/reforço e distribuição homogênea do reforço na matriz, as características morfológicas do reforço (tamanho e geometria), a quantidade de reforço e o grau de anisotropia do reforço resumem os demais fatores que podem influenciar no módulo de elasticidade do compósito [104].

Uma ferramenta teórica amplamente conhecida para a previsão do módulo de elasticidade de compósitos reforçados com fibras contínuas permite estabelecer valores de máximo e de mínimo para limitar a faixa de valores possíveis para o compósito. Nesta teoria, o valor máximo é calculado considerando uma condição na qual a matriz e as fibras se deformam de forma uniforme, obtendo a seguinte equação:

$$E_{m\acute{a}x} = V_r E_r + V_m E_m \quad (2.1)$$

onde V_r e E_r representam, respectivamente, a fração volumétrica e o módulo de elasticidade do reforço, enquanto V_m e E_m representam a fração volumétrica e o módulo de elasticidade da matriz. Por outro lado, ao considerar que a matriz e a fibra estão experimentando a mesma tensão, o valor mínimo pode ser calculado com a seguinte equação:

$$E_{m\acute{i}n} = \frac{E_r E_m}{V_r E_m + V_m E_r} \quad (2.2)$$

Assim, com base nessa teoria, o módulo de elasticidade de um compósito isotrópico reforçado por partículas também deve estar dentro deste intervalo de valores. Essa teoria também é conhecida como regra das misturas [105]. Outra regra das misturas desenvolvida para os compósitos é baseada no teorema de H-S, proposto inicialmente por Hashin e Shtrikman [106]. Basicamente, o teorema propõe o máximo módulo de elasticidade alcançado quando o material mais rígido engloba o material menos rígido, enquanto que o valor de mínimo é obtido com a lógica inversa, que resultaram nas seguintes equações:

$$E_{m\acute{a}x} = \frac{E_r (E_r V_r + E_m (2 - V_r))}{V_r E_m + E_r (2 - V_r)} \quad (2.3)$$

$$E_{m\acute{i}n} = \frac{E_m (E_m V_m + E_r (1 + V_r))}{V_m E_r + E_m (1 + V_r)} \quad (2.4)$$

A Figura 2.11 resume graficamente os dois teoremas. Em geral, o aumento no módulo de elasticidade pode ser esperado devido à dispersão de partículas duras numa matriz metálica dúctil, desde que os esforços mecânicos possam ser transferidos da matriz para o reforço por meio da forte união interfacial [107]. A Tabela 2.1 apresenta o módulo de elasticidade e o coeficiente de dilatação térmica dos materiais amplamente utilizados na produção dos TMCs.

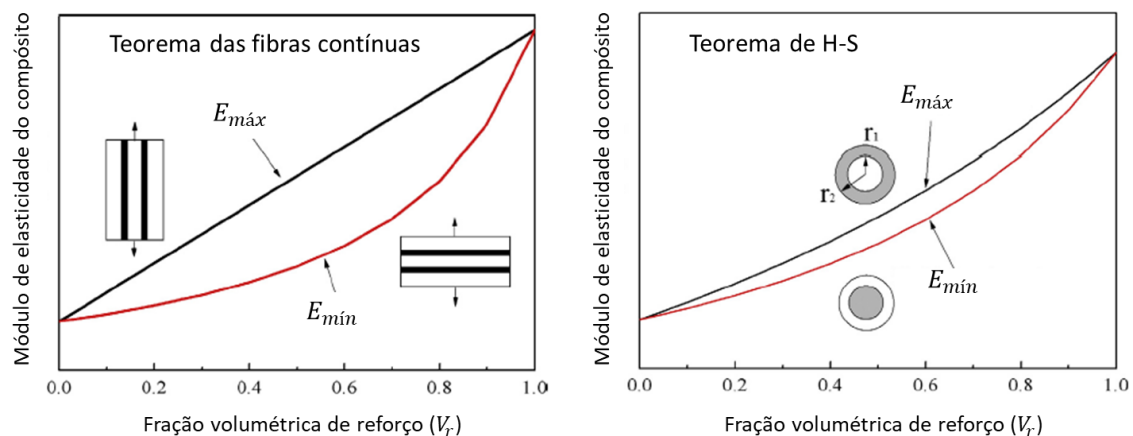


Figura 2.11. Representação gráfica para as regras da mistura (figuras adaptadas de [108]).

Tabela 2.1. Comparação entre valores aproximados para as principais propriedades dos materiais sugeridos como matriz e reforço em TMCs [43], [100], [109]–[112].

Material	Módulo de elasticidade (GPa)	Coefficiente de dilatação térmica ($10^{-6} K^{-1}$)
Ti puro	105	8,8
Liga Ti-6Al-4V	112	8,8
Liga Ti-40Nb	63	10,1
NbC	492	7,8
NbB ₂	637	7,7
TiB	550	8,6
TiC	460	7,4
TiN	250	9,3
B ₄ C	449	4,5

2.6.2. Resistência ao desgaste

O fenômeno de desgaste pode ser definido como a perda progressiva de material, devido ao movimento relativo entre duas superfícies em contato [113]. Com essa definição, fica subentendido que o desgaste deve ser sempre considerado como um comportamento de um sistema, e não somente como uma propriedade do material. Assim, para se estudar os mecanismos de desgaste, deve se considerar os fatores mecânicos e físicos presentes no sistema, como a carga normal aplicada, a velocidade de deslizamento, a presença ou não de fluidos, partículas e/ou gases, a temperatura e o acabamento superficial [114].

De um modo geral, os mecanismos de desgaste mais comuns são o desgaste por adesão e o desgaste por abrasão. O desgaste por adesão ocorre quando, durante o deslizamento, há um processo de soldagem localizada entre as superfícies, promovendo a transferência de material. Já o desgaste por abrasão ocorre quando há a penetração de um material mais duro sobre a superfície do outro material, durante o deslizamento, produzindo sulcos contínuos nas superfícies desgastadas. Outros mecanismos de desgaste podem ocorrer com o sistema, como, por exemplo, o desgaste oxidativo ou triboquímico, o desgaste por delaminação e o desgaste por fadiga [114]. Além disso, quando um contra corpo de elevada dureza desliza sobre um metal monolítico, o contra corpo pode remover partículas metálicas da superfície do metal que, conseqüentemente, são liberadas na zona de contato e podem atuar como corpo extra abrasivo [115]. No caso de metais passivos, como o Ti, o filme óxido frequentemente formado na superfície do metal apresenta alta susceptibilidade para ser desgastado, quando em contato com um contra corpo duro, assim, resultando em partículas duras de óxido liberadas na zona de contato e que atuam como agentes abrasivos representado por um sistema de desgaste de abrasão a três corpos. Esse tipo de sistema costuma aumentar drasticamente o volume de desgaste dos metais.

A mesma possibilidade pode ser considerada com os compósitos de matriz metálica, podendo se encontrar uma situação ainda mais grave quando a união interfacial entre matriz e reforço não é resistente o suficiente e permite que as partículas duras de reforço sejam removidas da matriz durante o deslizamento, conseqüentemente, agravando o efeito extra abrasivo [116]. Por outro lado, se a união interfacial é resistente e o agente de reforço apresenta elevada dureza, o volume de desgaste pode ser reduzido devido ao contato entre o contra corpo e o reforço que, por não se soltar da matriz metálica, consegue proteger o compósito, efeito conhecido como *load-carrying* [116]. Esse efeito explicou, por exemplo, a maior resistência ao desgaste de um TMC *in-situ* produzido com a adição de 1% em peso de C na liga Ti-6Al-4V [117]. Após sinterização, foi obtido matriz do tipo α/β reforçada com 6% em volume de TiC. Em comparação com a liga sem reforço, o TMC apresentou uma redução de 28% na taxa de desgaste, que foi analisada com os testes de desgaste à seco. Os autores elaboraram a ilustração reproduzida na Figura 2.12 para explicar o efeito *load-carrying*, de modo que foi representado o reforço de TiC suportando o contato com o contra corpo e impedindo a prolongação no processo de desgaste da matriz de Ti-6Al-4V.

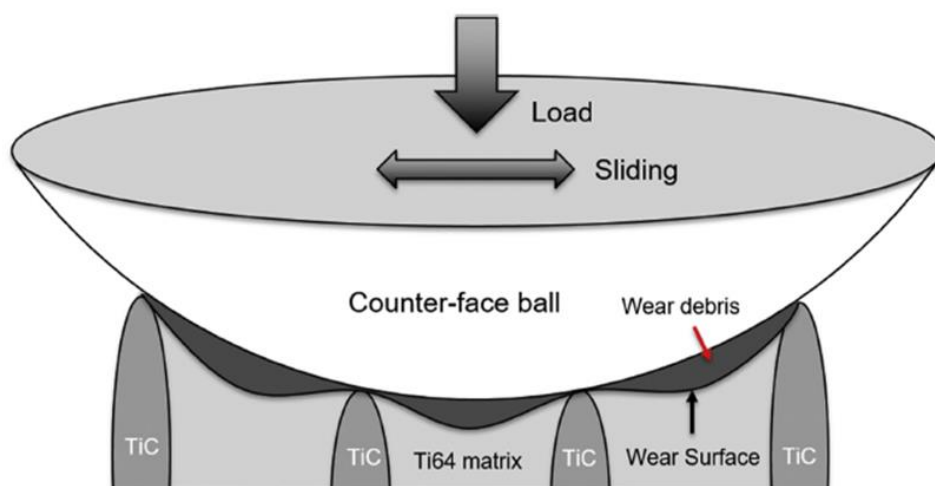


Figura 2.12. Representação ilustrativa do efeito load-carrying promovido pelo reforço de TiC [117].

2.6.3. Resistência à corrosão

O fenômeno de corrosão pode ser definido como a degradação de um material promovida pelo seu ambiente devido a ocorrência de reação química ou eletroquímica [118]. A corrosão eletroquímica, também conhecida como corrosão aquosa, é o tipo de corrosão que ocorre quando metais diferentes são submersos em um líquido condutor (também chamado de eletrólito), de modo a promover um fluxo de elétrons. Neste contexto, o corpo humano pode ser considerado um ambiente inadequado para a utilização de materiais metálicos como implantes, pois os fluidos corporais (plasma sanguíneo e fluido extracelular) são eletrólitos salinos altamente oxigenados com pH em torno de 7.4 e temperatura de 37 °C. A alta concentração de cloreto nos fluidos corporais representa o aspecto mais agressivo em termos de corrosão para os metais, embora a composição iônica e a concentração de proteínas nesses fluidos possam ainda complicar o entendimento da corrosão dos implantes metálicos [119].

Os metais passivos, como o Ti, apresentam boa resistência à corrosão devido à formação quase sempre espontânea de um filme óxido em sua superfície [120]. De modo geral, dois tipos de corrosão podem ser frequentemente experimentados aos metais em aplicação biomédica [121], que são a corrosão uniforme (generalizada) e a corrosão localizada. A corrosão uniforme ocorre em toda a superfície do metal em contato com o eletrólito, enquanto que a corrosão localizada costuma ocorrer em heterogeneidades estruturais ou superficiais do metal. Como exemplo de corrosão localizada, a corrosão por pites pode ocorrer devido ao ataque de íons presentes no eletrólito que promovem o rompimento do filme óxido e a formação de pequenas cavidades na superfície. Outro

exemplo importante de corrosão localizada é a corrosão galvânica, que ocorre quando dois metais, com diferentes potenciais eletroquímicos, estão em contato na presença de um eletrólito, de modo que a diferença de potencial eletroquímico entre os metais promove a transferência de elétrons. Neste caso, a corrosão é localizada, pois os danos costumam ser de profundas perfurações no metal que funciona como anodo, próximas à região de acoplamento dos metais.

No caso dos compósitos de matriz metálica, as descontinuidades na interface matriz/reforço podem proporcionar a corrosão localizada, como a corrosão por par galvânico entre a matriz e o reforço [122]–[127]. No entanto, quando os compósitos são produzidos por processos *in-situ*, a baixa porosidade e as interfaces quimicamente mais compatíveis podem ser alcançadas, sendo assim, reduzindo a probabilidade de ocorrer corrosão localizada devido às interfaces ou aos poros na interface [56], [95], [128].

2.6.4. Tribocorrosão

A tribocorrosão é um fenômeno complexo que envolve a combinação da corrosão e do desgaste em um efeito sinérgico [129]. Esse fenômeno é de grande importância em aplicações industriais, como implantes médicos, válvulas e componentes de aeronaves e navios, onde a combinação de forças mecânicas e condições corrosivas pode resultar em falhas prematuras devido à degradação acelerada dos materiais [130].

Para um metal que possui a camada passiva superficial, como o Ti e suas ligas, o deslizamento de um outro material junto com a aplicação de uma força normal pode promover danos na superfície, expondo o metal à ação corrosiva. A corrosão, por sua vez, acelera o processo de desgaste, principalmente com a liberação de íons e partículas metálicas, que passam a atuar como terceiro corpo no processo de desgaste. Assim, a remoção contínua da camada superficial em combinação com os efeitos de corrosão estabelece um processo cíclico altamente destrutivo.

Com relação aos TMCs, do ponto de vista da tribocorrosão, espera-se menos danos ao filme óxido protetor se o reforço e a matriz tiver uma forte ligação interfacial, pois, assim, o esforço mecânico passa a ser suportado pela fase mais dura (isto é, o efeito *load-carrying*) [56], [124], [126], [128].

Diferentes TMCs *in-situ* reforçados com carbetos, boretos e nitretos têm sido estudados em termos de tribocorrosão, com seus comportamentos investigados em condições biológicas simuladas [7], [126], [128]. Por exemplo, Silva e colaboradores [128] demonstraram a elevada resistência à tribocorrosão de TMCs *in-situ* produzidos por

prensagem a quente de misturas de pós de Ti+BN. Os TMCs sinterizados apresentaram matriz de Ti α com TiB e TiN como fases de reforço. Os resultados dos testes de corrosão revelaram um comportamento eletroquímico neutro dos reforços, em combinação com interfaces matriz/reforço química e fisicamente compatíveis que evitaram a corrosão localizada. Consequentemente, após os experimentos de tribocorrosão com carga normal de 1 N, o volume de material removido nos TMCs foi 100 vezes menor que o volume do Ti sem reforço. Outro TMC do tipo α estudado por Toptan e colaboradores [126] exibiu menor tendência à corrosão e menor cinética de corrosão durante o desgaste, sendo que estes resultados atribuídos ao efeito *load-carrying*. Nesse caso, os TMCs foram produzidos por prensagem a quente de Ti+B₄C, e as reações *in-situ* promoveram uma zona interfacial formada por TiC e TiB, além das partículas de B₄C na matriz α .

Capítulo 3. Procedimentos experimentais

3.1. Introdução ao capítulo

Este capítulo foi desenvolvido para apresentar os materiais e métodos utilizados na pesquisa, visando atingir os objetivos definidos na concepção do projeto (capítulo 1) e amparados pela fundamentação teórica (capítulo 2). Em resumo, duas rotas de processamento foram aplicadas para a produção dos TMCs, sendo uma rota baseada somente no estado sólido da matéria, que foi a sinterização por prensagem a quente, e a outra rota via fusão. No primeiro caso, a sinterização foi realizada com misturas de pós de Ti cp e de NbC, sendo que as amostras sinterizadas foram utilizadas para obter os resultados apresentados no capítulo 4. Em seguida, o mesmo pó de NbC foi utilizado para a produção das amostras utilizadas nos estudos apresentados nos capítulos 5, 6 e 7. Porém, para estes três capítulos, o pó de NbC foi adicionado em lingotes metálicos durante a fusão em forno à arco voltaico. Nos capítulos 5 e 6, o pó de NbC foi adicionando durante a fusão de lingotes de Ti e de liga Ti-40Nb. Ambos os lingotes metálicos foram produzidos via fusão em etapa anterior à adição do NbC, realizada no mesmo forno de fusão. Desta forma, para as fusões dos lingotes metálicos, foram utilizadas barras de Ti cp e barras de Nb. No capítulo 7, somente lingotes da liga Ti-40Nb foram utilizados, de modo a combinar a liga com três pós diferentes. Em outras palavras, no capítulo 7, além de repetir a adição de NbC na liga Ti-40Nb via fusão à arco, outras duas condições foram aplicadas para fusão adicionando pós de NbB₂ e de B₄C na liga.

Com relação aos métodos aplicados para as caracterizações das amostras, os capítulos 4, 5 e 7 incluíram, de modo geral, a realização de difração de raios-X, DRX (*X-ray diffraction* – XRD), microscopia óptica (*optic microscopy* – OM), microscopia eletrônica de varredura, MEV (*scanning electron microscopy* – SEM), medidas de dureza Vickers, medidas de potencial em circuito aberto (*open circuit potential* – OCP), polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica (*electrochemical impedance spectroscopy* – EIS), tribocorrosão e análises das pistas de desgaste após tribocorrosão. Por outro lado, o capítulo 6 foi baseado principalmente na realização de análises de difração retroespalhada de elétrons (*electron backscatter diffraction* – EBSD).

A Tabela 3.1 foi desenvolvida para resumir os materiais e métodos aplicados no desenvolvimento dos estudos apresentados nos capítulos 4, 5, 6 e 7. Os detalhes de cada material e método foram descritos nos tópicos a seguir. Entretanto, algumas diferenças

pontuais foram destacadas na Tabela 3.1 para um mesmo método aplicado de forma específica em cada capítulo. As medidas de dureza Vickers ocorreram com a aplicação de diferentes cargas durante a medição: 0,025, 0,03, 0,05, 0,1, 0,5, 2 e 30 kgf. Os ensaios de corrosão e de tribocorrosão nos capítulos 4 e 5 ocorreram em temperatura corporal (37 ± 2 °C), enquanto no capítulo 7 ocorreram em temperatura ambiente (25 ± 2 °C). Os ensaios de tribocorrosão aplicados no capítulo 4 ocorreram com o método de deslocamento linear recíproco, em movimento de ida e volta, enquanto nos capítulos 5 e 7 ocorreram em movimento circular contínuo. Além disso, a tribocorrosão no estudo do capítulo 4 foi realizada em duas condições diferentes, sendo uma condição com as amostras em OCP, e a outra em condição potencioestática, com a aplicação de potencial anódico (*anodic applied potential* – AAP). Já nos capítulos 5 e 7, a tribocorrosão ocorreu somente em condição de OCP.

Tabela 3.1. Resumo de materiais e métodos aplicados nos estudos dos capítulos 4, 5, 6 e 7.

		Capítulo 4	Capítulo 5	Capítulo 6	Capítulo 7
Materiais	Pó de Ti	X			
	Barras de Ti		X	X	X
	Barras de Nb		X	X	X
	Pó de NbC	X	X	X	X
	Pó de NbB₂				X
	Pó de B₄C				X
Métodos de produção	Sinterização	X			
	Fusão		X	X	X
Métodos de caracterização	XRD	X	X		X
	OM	X	X		X
	SEM	X	X	X	X
	EBSD			X	
	Densidade				X
	Dureza	30 kgf	0,03, 0,05, 0,1, 0,5 e 30 kgf		0,025 e 2 kgf
	Módulo de elasticidade				X
	OCP	X	X		X (25 °C)
	Polarização potenciodinâmica	X	X		X (25 °C)
	EIS	X	X		

	Tribocorrosão	OCP + AAP	OCP (rotativa)		OCP (rotativa) (25 °C)
	Análise das pistas de desgaste	OM + SEM	OM + Confocal		Confocal

3.2. Materiais

Os materiais utilizados foram os pós de Ti, de NbC, de NbB₂ e de B₄C e as barras de Ti e de Nb. O pó de Ti cp (grau 2) foi adquirido da empresa Alfa Aesar com tamanho de partículas inferior a 36 µm, de acordo com as especificações do fornecedor. O pó de NbC (99,8% de pureza) foi adquirido da empresa Goodfellow com tamanho de partículas inferior a 45 µm. O pó de NbB₂ (99% de pureza) também foi adquirido da empresa Goodfellow, com tamanho de partículas inferior a 45 µm. E o pó de B₄C (98% de pureza) foi adquirido da empresa Sigma-Aldrich com tamanho de partículas inferior a 10 µm. Conforme descrito anteriormente, o pó de Ti foi exclusivamente utilizado para o processamento via sinterização. O pó de NbC foi utilizado tanto na sinterização quanto na fusão dos compósitos. Os pós de NbB₂ e de B₄C foram utilizados somente na fusão. Os materiais metálicos utilizados na fusão foram o Ti cp (grau 2 – ASTM F67 – equivalente a 99,7% de pureza), que foi adquirido da Sandinox em formato de barras cilíndricas (diâmetro inferior a 5 mm), e o Nb (99,8% de pureza), que foi fornecido pela Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia (CBMM) em formato de barras de seção retangular (dimensões acima de 10 mm). A Tabela 3.2 apresenta algumas propriedades físicas teóricas dos materiais utilizados.

Tabela 3.2. Propriedades teóricas dos materiais utilizados [48].

Material	Peso atômico/molecular (g/mol)	Densidade (g/cm³)
Ti	47,87	4,51
Nb	92,91	8,57
NbC	104,92	7,60
NbB ₂	114,53	6,97
B ₄ C	55,25	2,52

3.3. Métodos de produção das amostras

3.3.1. Sinterização

Para a sinterização, os pós selecionados para cada amostra foram pesados para resultar nas frações volumétricas desejadas e, em seguida, colocados em um recipiente plástico junto com esferas de alumina e preenchido com argônio (Ar). Os pós foram misturados em moinho de bolas (*ball milling*) a 130 rpm durante 4 horas. Após a mistura, os pós foram colocados em uma matriz de grafite previamente revestida com pasta de zircônia, a fim de evitar reações químicas entre os pós e o molde. Esse molde permitiu a confecção de amostras com o formato de pastilha cilíndrica com 10 mm de diâmetro e 3 mm de altura. A sinterização ocorreu sob vácuo de 10^{-5} mbar, enquanto um sistema hidráulico permitiu a compressão dos pós com a constante aplicação de 40 MPa. O aquecimento da temperatura ambiente até 1000 °C ocorreu com taxa de 8 °C/min e, depois, de 1000 °C até 1100 °C ocorreu com taxa 1 °C/min. Em seguida, foi realizado um patamar de 120 min em 1100 °C. Então, a sinterização foi finalizada com o resfriamento de 10 °C/min até alcançar a temperatura ambiente. Esse método de sinterização por prensagem à quente (*hot-pressing*) foi aplicado para a produção das amostras utilizadas no estudo do capítulo 4. Em outras palavras, a sinterização ocorreu com as misturas de pós de Ti e de NbC, sendo investigadas as diferentes quantidades de NbC na mistura: 5, 12,5 e 20 % em volume. Amostras de Ti também foram sinterizadas sem a adição de NbC para serem utilizadas como grupo controle no estudo do capítulo 4. A Figura 3.1 ilustra as etapas descritas para a realização da sinterização.

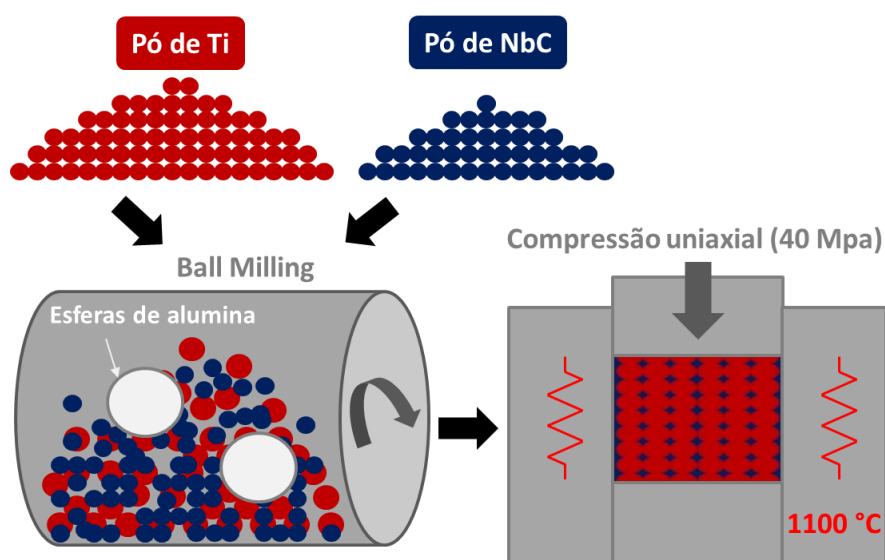


Figura 3.1. Ilustração das etapas envolvidas na sinterização.

3.3.2. Fusão

As amostras produzidas por fusão foram utilizadas nos estudos apresentados nos capítulos 5, 6 e 7. Antes de se produzir os compósitos, foi necessária a produção dos lingotes metálicos. Duas composições foram usadas para os lingotes metálicos: o Ti puro e a liga Ti-40Nb. Para a produção do lingote de Ti, as barras de Ti cp foram utilizadas na quantidade desejada para cada lingote. No caso da liga Ti-40Nb, o número 40 representou a concentração em massa de Nb presente na liga e as massas de Ti e Nb foram mensuradas com o intuito de produzir o lingote com a concentração de interesse (portanto, 60% em massa de Ti e 40% de Nb). As pesagens foram realizadas com uma balança analítica da Ohaus, modelo Explorer. A mesma balança foi utilizada para a pesagem dos pós adicionados nas fusões dos compósitos, isto é, para separar a massa equivalente aos 5 % em volume no compósito final.

Antes de realizar as fusões, os metais foram submetidos a decapagem química para remoção de impurezas superficiais. Foi utilizada uma solução de ácido nítrico (HNO_3) e ácido fluorídrico (HF) na proporção 4:1 para a decapagem do Ti e uma solução de HNO_3 , HF e água (H_2O) na proporção 2:2:1 para a decapagem do Nb. Em seguida, os metais foram submetidos a uma limpeza em lavadora ultrassônica modelo UNIQUE da Marconi, onde foram imersos em acetona por 10 minutos.

As fusões foram realizadas em um forno de fusão à arco voltaico, composto por uma câmara metálica que, em seu interior, contém um cadinho de cobre e um eletrodo não consumível de tungstênio, ambos refrigerados a água. Para cada fusão, os materiais (precursores) foram colocados no cadinho de cobre e, em seguida, foi realizado vácuo da ordem 10^{-2} mBar na câmara de fusão do forno. Após o vácuo inicial, foi adicionado argônio (Ar) no interior da câmara de fusão, de modo a preencher toda a câmara. Em seguida, foi realizado novamente o vácuo na câmara. Este procedimento cíclico de vácuo e injeção de Ar foi realizado cinco vezes antes de cada fusão, para garantir a ausência de gases atmosféricos que podem contaminar os fundidos durante o processo. Após essa limpeza atmosférica da câmara, a câmara foi preenchida com Ar e uma fonte elétrica conectada ao forno foi acionada para permitir a formação do arco voltaico, devido uma diferença de potencial aplicada entre o cadinho e o eletrodo, capaz de promover a ruptura dielétrica do Ar. Assim, esse arco voltaico forneceu energia suficiente para fundir os precursores. Durante as fusões, cada lingote foi girado em 180° ao longo de seu eixo longitudinal e refundido novamente, repetindo esse procedimento no mínimo cinco vezes para proporcionar a homogeneização da composição química no lingote.

No caso da produção dos compósitos, foi desenvolvido um cadinho especial para a fusão com a presença de pó entre os precursores. Como o processo de fusão requer a ausência de gases atmosféricos para que não ocorra a oxidação e a contaminação do fundido, a realização de vácuo na câmara interna do forno é uma etapa fundamental antes de se iniciar a fusão. Entretanto, a realização do vácuo é uma condição de serviço limitante para o uso de pó no cadinho de fusão. Para bloquear a passagem do pó durante a realização do vácuo, foi necessário posicionar sobre o pó o lingote com volume e formato adequados para cobrir todo o pó e impedir que pó escapasse entre o lingote e as paredes do cadinho. Desta forma, foi confeccionado um cadinho especial para a produção dos compósitos, de modo que permitiu trabalhar com volumes menores de materiais, garantindo a diminuição do desperdício de material, além de possibilitar a incorporação de maiores frações de pó em um lingote. Além disso, a reprodutibilidade do processo foi testada e garantida com o novo cadinho, sendo que as massas de pó e de lingote metálico adicionadas antes da fusão de cada compósito, quando somadas resultaram no valor aproximado ao da massa final do compósito mensurada após a fusão.

A Figura 3.2 (a) apresenta uma imagem da vista superior do novo cadinho, onde pode ser observada a existência de uma cavidade menor e outra cavidade maior. As medidas de cada cavidade do cadinho estão apresentadas na ilustração simplificada da Figura 3.2 (b). Conforme a ilustração da Figura 3.2 (c), a fusão inicial de cada compósito foi realizada na cavidade menor, onde o pó foi posicionado abaixo do lingote metálico que, ao passar para o estado fundido, englobou o pó. Após promover a incorporação do pó no metal fundido, a etapa final de fusão do compósito ocorreu na cavidade maior do cadinho, conforme ilustrado na Figura 3.2 (d), onde foi possível realizar o escoamento do fundido ao longo desta cavidade, com o objetivo de promover a homogeneização do compósito. Esse escoamento foi repetido por cinco vezes. Ao final, foi dado o formato do lingote de compósito, que pode ser observado nas imagens da Figura 3.2 (e) (vista superior) e da Figura 3.2 (f) (vista frontal).

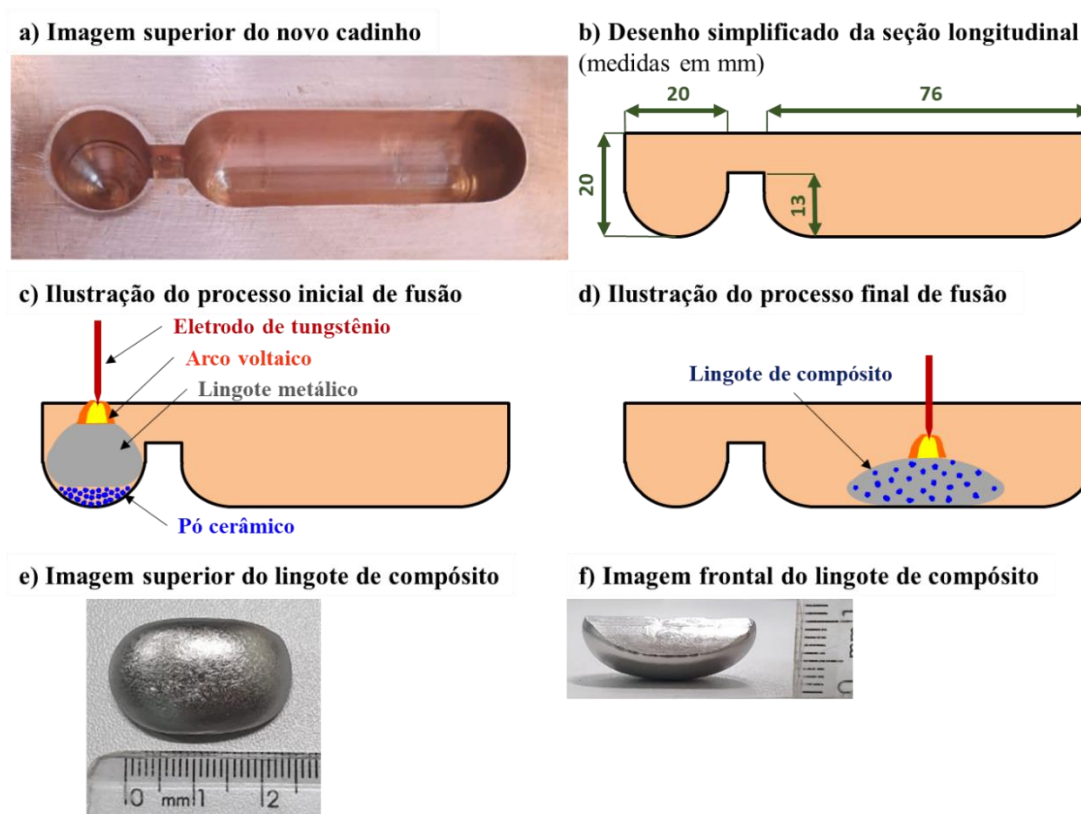


Figura 3.2. (a) Imagem superior do cadinho utilizado na produção dos compósitos; (b) desenho simplificado da seção longitudinal do cadinho (medidas em mm); (c) ilustração do processo inicial de fusão; (d) ilustração do processo final de fusão; (e) imagem superior do lingote de compósito; (f) imagem frontal do lingote de compósito.

3.4. Métodos de caracterização

3.4.1. Preparação de amostras

Previamente à realização de qualquer análise ou experimento, procedimentos de preparação foram aplicados nas amostras produzidas. As amostras sinterizadas apresentaram dimensões adequadas para a realização das caracterizações pretendidas. Por outro lado, as amostras produzidas via fusão foram obtidas após a realização de cortes nos lingotes. Os cortes foram realizados em um equipamento da marca Buehler, modelo IsoMet 1000, no qual foi acoplado um disco de corte diamantado (modelo DIACUT006). Em seguida, as amostras foram lixadas sob fluxo contínuo de água e com a utilização de lixas de SiC nas granulações de 400, 500, 600, 800, 1200 e 1500 MESH. Após lixar as superfícies a serem analisadas, foi realizado o polimento utilizando pano e suspensão de alumina de 1 μm . Após o polimento, foi realizada uma etapa final de limpeza ultrassônica, onde as amostras foram submersas em propanol durante 10 minutos e, em seguida, submersas em água destilada e aplicado o ultrassom por mais 5 minutos.

3.4.2. Difração de raios-X

Para identificar as fases nas amostras produzidas, as análises por difração de raios-X (DRX ou, da sigla em inglês, XRD) foram realizadas utilizando um difratômetro da marca Rigaku, modelo miniflex 600, com alvo de Cu-K α que fornece raios-X com comprimento de onda (λ) de 1,5406 Å. As medidas foram realizadas com a aplicação de tensão de 40 kV, corrente de 15 mA e faixa de observação compreendida entre dez e cem graus ($10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$), com um passo de 0,04°/s. Esses parâmetros foram aplicados tanto nas análises das amostras produzidas via sinterização, quanto para as amostras obtidas via fusão. No entanto, como as amostras sinterizadas foram principalmente caracterizadas durante o estágio na Universidade do Minho, em Portugal, as análises de DRX ocorreram em outro equipamento, que foi um difratômetro da marca Bruker, modelo D8 Discover.

Com a obtenção dos difratogramas, os ângulos de difração (2θ) foram analisados e comparados com fichas cristalográficas da base de dados do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS), a fim de identificar os picos difratados. Desta forma, a porcentagem de cada fase identificada numa amostra foi calculada pelo método de Rietveld usando os padrões das fichas cristalográficas e o software GSAS combinado com a interface EXPGUI. Em resumo, essa análise se baseia na aplicação do método dos mínimos quadrados para a comparação entre os picos identificados no difratograma das amostras com os picos de cada respectiva fase padronizados nas fichas. De acordo com a literatura [131], [132], essa comparação deve ocorrer com o refinamento dos parâmetros físicos e matemáticos do método para alcançar a máxima convergência no ajuste entre os resultados e as fichas. O grau de ajuste pode ser avaliado pelo fator de mérito identificado como χ^2 (*goodness-of-fit*), no qual o ajuste perfeito resulta em valor 1. Portanto, a análise com o método de Rietveld foi realizada no presente trabalho em cada resultado de DRX buscando a minimização de χ^2 até se atingir o valor mais próximo de 1. Além das % de fases, esse método também possibilitou a definição dos parâmetros de rede de cada fase identificada em cada amostra.

Em particular, no capítulo 7, foi aplicada uma estratégia de análise de DRX adicional para estudar a presença da fase ω . Desta forma, uma segunda condição foi aplicada para as análises de DRX aplicando um varrimento mais lento na detecção dos ângulos de difração (2θ) no intervalo de 77° a 81°. Esse varrimento foi realizado com o passo de 0,006° e o tempo de permanência de 1,6 s em cada passo.

3.4.3. Análises microestruturais

As microestruturas das amostras foram inicialmente analisadas em microscópio ótico. Essas análises foram realizadas com o microscópio da marca Leica Microsystems, modelo DM2500, para o capítulo 4 e o microscópio da marca Olympus, modelo BX51M, para os demais capítulos. Em seguida, as microestruturas foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV, ou da sigla em inglês, SEM), com as imagens sendo obtidas nos modos de detecção de elétrons secundários (*secondary electron* – SE) e de elétrons retroespalhados (*backscattered electron* – BSE). No capítulo 4, foi utilizado um MEV da marca FEI, modelo Nova 200, que funciona com o sinal gerado por um canhão de elétrons (*field emission gun scanning electron microscopy* – FEG-SEM) e tem acoplado um sistema de espectroscopia de energia dispersiva (*Energy Dispersive Spectroscopy* – EDS) que permitiu analisar as composições químicas. Nos capítulos 5 e 7, o MEV utilizado também foi do tipo FEG, sendo da marca Philips, modelo XL30, equipado com EDS da marca Oxford, modelo Link Tentafet X-ray. As análises de difração retroespalhada de elétrons (*electron backscatter diffraction* – EBSD) exclusivamente realizadas para o estudo apresentado no capítulo 6 utilizaram um MEV (FEG-SEM) da marca Zeiss, modelo Auriga Compact, equipado com EDS da Oxford e um detector de EBSD, modelo HKL Nordlys. Essas análises de EBSD permitiram o mapeamento de fases, a obtenção dos padrões de Kikuchi e das orientações cristalográficas de cada fase usando um sistema de aquisição de dados do tipo AZtecHKL.

É importante destacar também que a maioria das análises foi realizada sem a prévia aplicação de ataque químico nas superfícies. No entanto, quando necessário, o ataque químico ocorreu com o reagente de Kroll, que teve a composição em volume de 3 % de HF, 6 % HNO₃ e 91 % de água destilada.

3.4.4. Medidas de densidade

As medidas de densidade foram realizadas seguindo o método de Arquimedes, que ao imergir a amostra em um líquido, a massa específica da amostra (densidade, $\rho_{amostra}$) pode ser calculada da seguinte forma:

$$\rho_{amostra} = \frac{m}{(m - m_{liq})} \rho_{liq} \quad (3.1)$$

onde m é a massa da amostra, m_{liq} é a massa da amostra imersa no líquido e ρ_{liq} é a densidade do líquido. Para as medições realizadas no presente estudo, o líquido utilizado foi a água destilada a 23°C, que possui densidade igual a 0,9975 g/cm³.

Durante a realização dos experimentos, foi necessária a comparação de valores experimentais com os valores teóricos de densidade. Neste caso, a densidade teórica ($\rho_{teórica}$) da liga Ti-40Nb foi calculada com a aplicação da seguinte equação:

$$\rho_{teórica} = \frac{\left(\frac{\rho_{Ti}m_{Ti}}{M_{Ti}}\right) + \left(\frac{\rho_{Nb}m_{Nb}}{M_{Nb}}\right)}{\left(\frac{m_{Ti}}{M_{Ti}} + \frac{m_{Nb}}{M_{Nb}}\right)} \quad (3.2)$$

onde ρ_{Ti} é a massa específica teórica do Ti, ρ_{Nb} é a massa específica teórica do Nb, m_{Ti} é a massa de Ti adicionada para compor a liga, m_{Nb} é a massa de Nb adicionada para compor a liga, M_{Ti} é o peso atômico do Ti e M_{Nb} é o peso atômico do Nb.

3.4.5. Medidas de dureza

As medidas de dureza seguiram o método Vickers. Para as medidas de micro dureza Vickers, as cargas aplicadas no presente trabalho foram de 0,025, 0,03, 0,05, 0,1 e 0,5 kgf, enquanto que, para as medidas de macro dureza Vickers, as cargas aplicadas foram de 2 e de 30 kgf. Para todas as medidas, o tempo de aplicação da carga foi de 15 segundos, seguindo as normas técnicas ASTM E92–16 e E384–16. As medições de micro dureza foram realizadas em um durômetro da marca Mitutoyo, modelo Micro Wizard, enquanto que as medições de macro dureza foram realizadas em um durômetro da marca Struers, modelo DURAMIN–40 AC3.

3.4.6. Medidas de módulo de elasticidade

As medidas de módulo de elasticidade foram realizadas para o estudo apresentado no capítulo 7. Assim, as amostras produzidas por fusão foram submetidas em usinagem para conferir geometria de barras com comprimento mínimo de 15 mm e com secção retangular de 4 x 6 mm, aproximadamente. As medições do módulo de elasticidade foram realizadas com a técnica de excitação por impulso, que tem como principais vantagens ser um ensaio rápido e não destrutivo. Essas medições foram realizadas no sistema Sonelastic, desenvolvido pela empresa ATCP Physical Engineering, e seguiram a norma E1876-15, da ASTM [133]. Com este método, cada amostra foi fixada nos pontos nodais de modo a permitir sua vibração. Após a fixação, um atuador mecânico aplicou um impulso pontual no centro da amostra. Então, um captador de vibrações acústicas monitorou o decaimento das vibrações ocorridas em cada amostra após o impulso mecânico, sendo esse decaimento característica intrínseca da resposta acústica na amostra. Em outras palavras, o módulo de elasticidade foi medido com base no som emitido pela amostra após o impulso mecânico, sendo que esse som emitido depende das

propriedades elásticas, dimensões e massa da amostra. O próprio software do equipamento realizou o processamento do som emitido em cada experimento para obter o módulo de elasticidade.

De fato, cada material ao ser golpeado emite um som característico que permite determinar as propriedades elásticas, como o módulo de elasticidade e as frequências naturais de vibração. A Figura 3.3 representa uma ilustração do procedimento descrito acima e do tratamento de sinal detectado em cada medida de módulo de elasticidade. Com esse método, o cálculo do módulo de elasticidade (E) de uma amostra na forma de paralelepípedo foi realizado com a seguinte equação [133]:

$$E = 0,9465 \left(\frac{mf_f^2}{b} \right) \left(\frac{L^3}{t^3} \right) T_1 \quad (3.3)$$

onde m é a massa da amostra, f_f é a frequência de ressonância, b é a largura, L é o comprimento, t é a espessura da amostra e T_1 é um fator para correção que leva em conta a espessura da amostra e a razão de Poisson. Se $L/t \geq 20$, então T_1 é definido por:

$$T_1 = 1 + 6,585(1 + 0,752\mu + 0,8109\mu^2) \left(\frac{t}{L} \right)^2 - 0,868 \left(\frac{t}{L} \right)^4 - \left[\frac{8,340(1 + 0,2023\mu + 2,173\mu^2) \left(\frac{t}{L} \right)^4}{1 + 6,338(1 + 0,1408\mu + 1,536\mu^2) \left(\frac{t}{L} \right)^2} \right] \quad (3.4)$$

Já no caso em que $L/t < 20$, então o cálculo de T_1 passa a ser:

$$T_1 = 1 + 6,585 \left(\frac{t}{L} \right)^2 \quad (3.5)$$

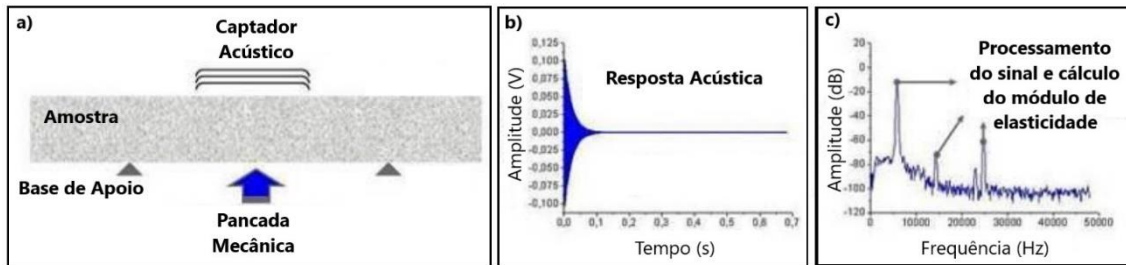


Figura 3.3. Sistema para medição do módulo de elasticidade. a) pancada mecânica na amostra e captação da vibração acústica; b) gráfico característico de registro da resposta acústica; c) sinal processado pelo software para permitir o cálculo do módulo de elasticidade

3.4.7. Testes de corrosão

Os testes de corrosão foram realizados para o estudo do capítulo 4, com as amostras sinterizadas, e os estudos dos capítulos 5 e 7, com as amostras brutas de fusão. No geral, os métodos aplicados em todos os casos foram similares. Inicialmente, antes de

realizar os testes de corrosão, a preparação superficial de cada amostra seguiu o mesmo procedimento descrito no tópico “3.4.1. Preparação de amostras”, sendo que o polimento final e a limpeza ultrassônica foram realizadas no dia anterior de cada teste. Assim, as amostras ficaram mantidas em dessecador durante a noite anterior aos testes. Esses cuidados com a limpeza e o acabamento superficial foram essenciais para viabilizar a comparação dos resultados entre os diferentes materiais. A célula eletroquímica utilizada seguiu a norma ASTM G3–89 com uma combinação de três eletrodos, sendo um eletrodo de referência (no presente trabalho foi utilizado o eletrodo saturado de Ag/AgCl), um contra eletrodo de Pt e a amostra utilizada no teste de corrosão como eletrodo de trabalho. Desta forma, todos os valores de potencial elétrico apresentados no presente trabalho foram estipulados com relação ao eletrodo de referência. Outra importante padronização nos valores obtidos com os testes de corrosão foi aplicada ao considerar a área real da amostra submetida ao teste de corrosão. Assim, foi utilizado um *o-ring* de viton para delimitar uma área equivalente à 0,38 cm² na superfície da amostra.

O eletrólito utilizado foi uma solução tampão de fosfato-salino (*phosphate buffered saline* – PBS), que possui composição de 8 g/L de NaCl, 0,2 g/L de KCl, 1,44 g/L de Na₂HPO₄ e 0,25g/L de KH₂PO₄ misturados em água destilada de modo a garantir um pH de 7,4. A escolha desta solução visou a aplicação biomédica, pois sua composição inclui os principais compostos presentes nos fluidos do corpo humano. Para cada célula eletroquímica, o volume de eletrólito utilizado foi de 100 ml.

Entretanto, enquanto os experimentos do estudo do capítulo 4 ocorreram com a superfície da amostra posicionada na vertical, os experimentos dos capítulos 5 e 7 ocorreram com a superfície da amostra na horizontal, voltada para cima. A Figura 3.4 ilustra os detalhes utilizados nas duas configurações. Além disso, os testes de corrosão foram realizados com controle de temperatura, sendo que no capítulo 4 o controle ocorreu devido aos experimentos serem realizados dentro de uma estufa, enquanto foi utilizado uma manta térmica (anel de aquecimento) nos capítulos 5 e 7. Os estudos apresentados nos capítulos 4 e 5 ocorreram com os testes de corrosão em temperatura corporal (37±2 °C), enquanto os estudos do capítulo 7 ocorreram com temperatura ambiente (25±2 °C).

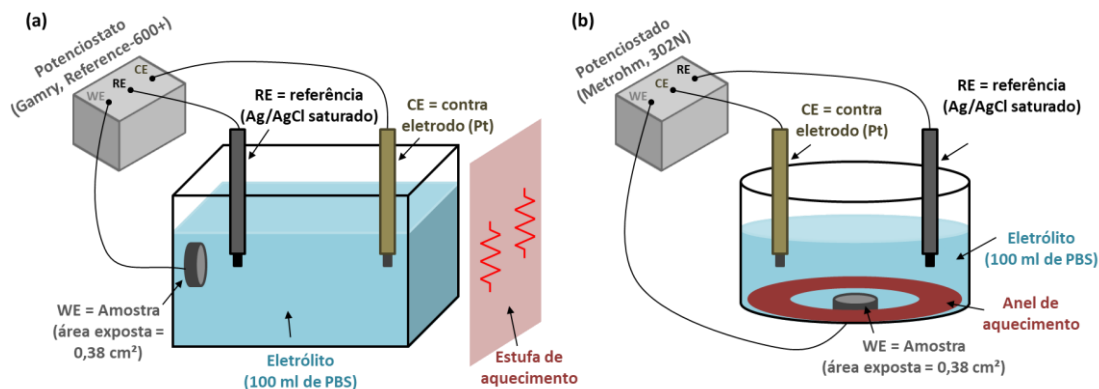


Figura 3.4. Configurações utilizadas nos testes de corrosão para os estudos apresentados nos (a) capítulo 4 e (b) capítulos 5 e 7.

Para iniciar os testes de corrosão, as células eletroquímicas foram conectadas em um potenciostato. No capítulo 4, o potenciostato utilizado foi da marca Gamry, modelo Reference-600+, enquanto nos capítulos 5 e 7 o potenciostato utilizado foi da marca Metrohm, modelo 302N. Ambos os equipamentos permitiram as medições de potencial de circuito aberto (*open circuit potential* – OCP) e as realizações de testes de espectroscopia de impedância eletroquímica (*electrochemical impedance spectroscopy* – EIS) e testes de polarização potenciodinâmica. A sequência aplicada para cada amostra se iniciou com o monitoramento do OCP até se atingir uma estabilização dos valores, isto é, quando a variação de potencial foi inferior a 0,06 V por hora ($\Delta E < 0.06$ V/h). Em seguida, foi realizado o teste de EIS sob condições de OCP estabilizado, de forma que a frequência variou de 10^5 até 10^{-2} Hz, com o registro de dados igual a 7 pontos por década de frequência, e a aplicação de variação senoidal com amplitude de 0,01 V, a fim de garantir a linearidade da resposta do eletrodo. Por fim, após o teste de EIS, foi realizada a polarização potenciodinâmica com início em um valor de potencial equivalente a 0,3 V abaixo do potencial de OCP (ou seja, valor específico para cada amostra) e aumentando o potencial aplicado até 1,5 V com relação ao eletrodo de referência (ou seja, 1,5 V_{Ag/AgCl}) com uma taxa de incremento de 0,001 V/s. Para cada material estudado no presente trabalho, os testes de corrosão foram aplicados para no mínimo três amostras, de modo a garantir confiabilidade e reprodutibilidade dos resultados.

3.4.8. Testes de tribocorrosão

Assim como para os testes de corrosão, os cuidados com a superfície de cada amostra também foram importantes na minimização dos fatores que poderiam inviabilizar a comparação entre os diferentes materiais. Desta forma, o polimento, a limpeza e a

manutenção da amostra em dessecador na noite anterior ao ensaio de tribocorrosão seguiram o mesmo protocolo descrito para os testes de corrosão. Também similar aos testes de corrosão, esses ensaios de tribocorrosão foram realizados para a elaboração dos estudos do capítulo 4 (com as amostras sinterizadas) e dos capítulos 5 e 7 (com as amostras produzidas por fusão). Neste caso, porém, em todas as condições, as amostras foram fixadas com a superfície de teste no plano horizontal, voltadas para cima. O mesmo eletrodo de referência foi utilizado (eletrodo saturado de Ag/AgCl) para os experimentos de tribocorrosão.

No capítulo 4, duas condições foram aplicadas para os experimentos de tribocorrosão. Na primeira condição de teste, o OCP foi monitorado por 180 min para constatar a estabilização e, em seguida, o desgaste foi realizado durante 30 min, com as variações no OCP sendo monitoradas, e, após o desgaste, o OCP também foi monitorado. Na segunda condição de teste, o OCP foi monitorado por 30 min e, na sequência, um potencial anódico igual a $+0,5 V_{Ag/AgCl}$ foi aplicado (*anodic applied potential* – AAP) durante 60 min, antes de se iniciar o desgaste. Após os 30 min de OCP e 60 min de AAP, o desgaste foi realizado durante 30 min sob condição potencioestática anódica. É importante destacar que o potencial anódico foi selecionado de acordo com a região passiva retirada das curvas de polarização potenciodinâmica. Neste teste de tribocorrosão em condição AAP, a corrente foi monitorada durante todo o teste, até 10 min após o desgaste. A célula utilizada nestes experimentos de tribocorrosão foram montadas com três eletrodos, isto é, o eletrodo de referência (*reference electrode* – RE), a Pt como contra eletrodo (*counter electrode* – CE) e a amostra como eletrodo de trabalho (*working electrode* – WE). Os eletrodos foram conectados em um potencioestado da marca Gamry, modelo Reference 600.

Nos capítulos 5 e 7, como os experimentos de tribocorrosão ocorreram somente com a condição em OCP, a célula utilizada foi composta por dois eletrodos, isto é, o eletrodo de referência (RE) e a amostra (WE), que foram conectados no potencioestado da marca Agilent, modelo 34401A. Além disso, os experimentos dos capítulos 4 e 5 ocorreram em $37 \pm 2 ^\circ C$, enquanto no capítulo 7 ocorreram em $25 \pm 2 ^\circ C$.

Assim como foi aplicado para os experimentos de corrosão, também foi utilizado 100 ml de PBS como eletrólito para cada experimento de tribocorrosão. A célula eletroquímica foi posicionada em um tribômetro de deslizamento recíproco de modo *ball-on-plate*, onde o contra corpo utilizado para promover o atrito nas amostras foi uma esfera de alumina. No capítulo 4, a esfera teve diâmetro de 10 mm e foi adquirida da empresa

Ceratec. Nos capítulos 5 e 7, a esfera foi adquirida da empresa Anton Paar, com 6 mm de diâmetro. O sistema de monitoramento da marca CETR-UMT-2 permitiu o cálculo do coeficiente de atrito (*coefficient of friction* – COF) no capítulo 4, enquanto nos capítulos 5 e 7 o COF foi registrado devido à utilização de um sensor de força da marca PASCO conectado em um computador.

Os parâmetros tribológicos utilizados no capítulo 4 foram de força normal aplicada igual a 1 N, com o desgaste ocorrendo em deslocamento linear, em movimento de vai-e-vem, com frequência de 1 Hz e o comprimento total de deslocamento igual a 3 mm. Nos capítulos 5 e 7, o desgaste ocorreu também com a aplicação de 1 N de carga normal, porém com o deslocamento circular de raio igual a 2 mm e velocidade de rotação de 2 rad/s (equivalente à uma frequência de 0,32 Hz). De modo geral, todas as condições aplicadas nos experimentos de tribocorrosão combinaram pressão e velocidade relativa entre as superfícies significativamente mais críticas que às esperadas durante as utilizações das próteses de quadril [134] e de joelho [135]. Para garantir confiabilidade e reprodutibilidade nos resultados, os testes de tribocorrosão foram aplicados para no mínimo três amostras por material. As configurações descritas acima para os testes de tribocorrosão estão ilustradas na Figura 3.5.

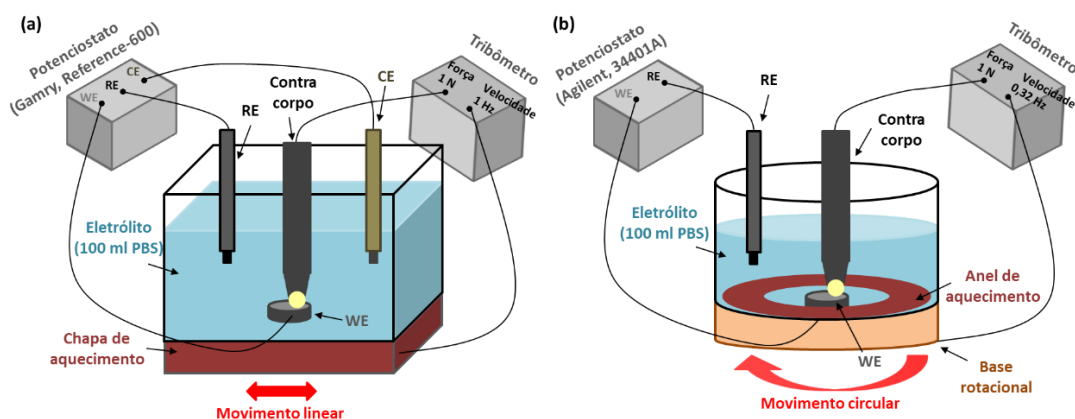


Figura 3.5. Configurações utilizadas nos testes de tribocorrosão realizados para os estudos (a) do capítulo 4 e (b) dos capítulos 5 e 7.

3.4.9. Análises nas pistas de desgaste

Após os experimentos de tribocorrosão, as amostras foram submetidas em banhos ultrassônicos de 10 minutos em propanol e de mais 5 minutos em água destilada. Em seguida, com as amostras limpas e secas, foram realizadas análises das pistas de desgaste em microscópio ótico, que foi o mesmo modelo utilizado, respectivamente, na caracterização estrutural dos capítulos 4, 5 e 7. As amostras do capítulo 4 também foram

analisadas em MEV. Por outro lado, as amostras dos capítulos 5 e 7 foram analisadas em microscópio ótico de laser confocal da marca Leica, modelo DCM 3D, que permitiu a obtenção de imagens em duas e em três dimensões. As análises em confocal também viabilizaram a caracterização topográfica da pista de desgaste, permitindo calcular o volume de material removido devido aos ensaios de tribocorrosão (identificado nos resultados como volume de desgaste).

Capítulo 4. TMCs *in-situ* produzidos por sinterização: diferentes teores de NbC adicionados no Ti

4.1. Introdução ao capítulo

Esse capítulo foi desenvolvido baseado na produção de novos TMCs *in-situ* por meio da prensagem reativa a quente de misturas de pós de Ti e de NbC. De fato, a estratégia deste estudo seguiu o objetivo de produzir compósitos com matriz de liga de Ti-Nb do tipo β , enquanto, ao mesmo tempo, buscou-se obter algum tipo de carbeto metálico como agente de reforço para elevar a resistência ao desgaste. Desta forma, como os pós das ligas de Ti são mais caros que os pós de Ti cp, o estudo teve como objetivo investigar a adição de NbC ao pó de Ti, como uma tentativa de produzir TMCs *in-situ* do tipo β . Embora o NbC seja amplamente aplicado como reforço em aços ferramenta [136]–[138], nenhum estudo havia sido encontrado na literatura seguindo a mesma estratégia (Ti+NbC). Somente o estudo de Chang e colaboradores [95] foi encontrado, onde os autores adicionaram NbC na liga Ti-8Mo-4Co para produzir TMCs *in-situ* via sinterização convencional. Os autores demonstraram que reações químicas ocorreram entre o NbC e a liga de Ti e resultaram na precipitação de TiC como fase de reforço, enquanto o Nb atuou como um β -estabilizador devido à solução sólida na matriz da liga de Ti. Quanto maior foi a adição de NbC, menor foi a quantidade da fase α de Ti remanescente na matriz; assim, a dureza diminuiu devido à predominância da fase β de Ti na matriz, independentemente da maior precipitação de TiC.

Portanto, no estudo do presente capítulo, em vez de usar uma liga de Ti, Ti cp foi escolhido como alternativa para produzir os compósitos *in-situ* de matriz β . Desta forma, foram adicionados ao Ti diferentes quantidades de NbC: 5, 12,5 e 20 % em volume de NbC. As misturas foram submetidas ao processo de prensagem a quente e as amostras produzidas por sinterização foram investigadas em termos de composição de fases, microestrutura, dureza, e os comportamentos de corrosão e tribocorrosão em solução fisiológica. Os resultados apresentados no presente capítulo foram publicados na revista Metals, 2022, 12(6), 908; <https://doi.org/10.3390/met12060908>.

4.2. Resultados e discussões

4.2.1. Composição de fases, microestrutura e dureza

Na Figura 4.1 foi apresentado os picos de DRX das fichas cristalográficas padronizadas pelo “Joint Committee on Powder Diffraction” (JCPD) para as fases α -Ti e NbC, e os difratogramas de DRX dos compósitos produzidos por prensagem a quente (“hot-pressing”). Como pode ser observado, após a prensagem a quente, os picos de NbC desapareceram. Para todas as quantidades de NbC misturadas ao Ti, reações ocorreram entre NbC e Ti em estado sólido e levaram à formação de Ti_2C , α -Ti e β -Ti. Quanto maior foi adição de NbC, as intensidades foram maiores nos picos das fases β -Ti e Ti_2C , enquanto as intensidades dos picos de α -Ti foram menores. Esses resultados indicam que compósitos *in-situ* foram obtidos após a prensagem a quente de Ti e NbC.

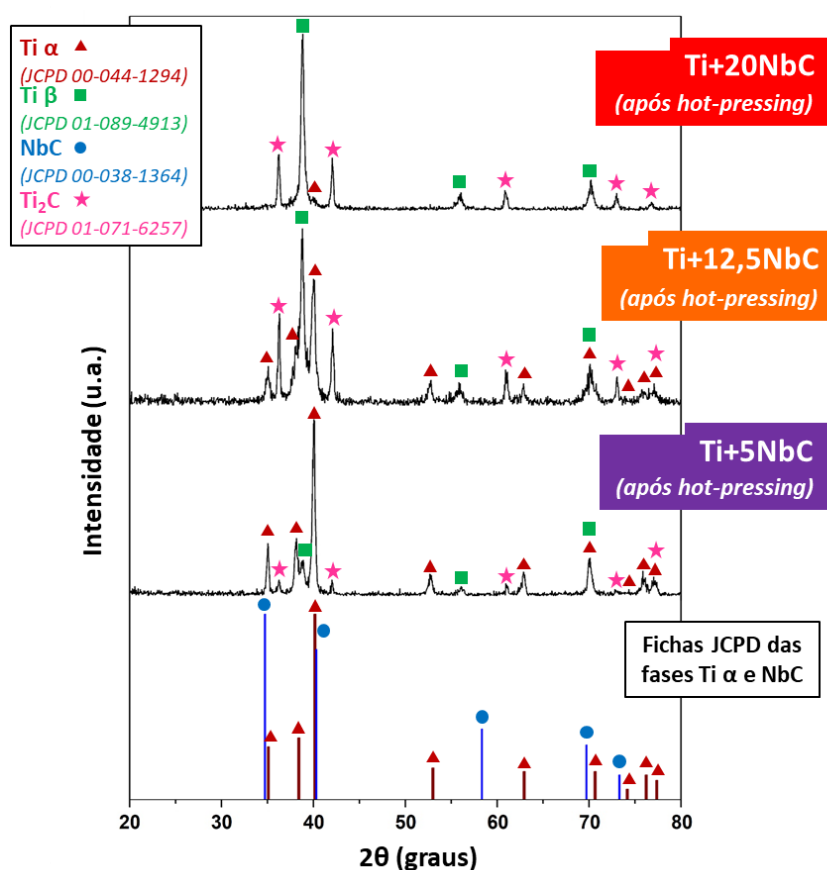


Figura 4.1. Resultados de DRX para as amostras sinterizadas.

O cálculo da porcentagem de fase pelo método de Rietveld resultou na Tabela 4.1 e mostrou que para a maior adição de NbC (20 % em volume), o compósito obtido foi predominantemente composto por β -Ti (48%), juntamente com Ti_2C (42%) e uma baixa quantidade de fase α -Ti (10%). Para o compósito obtido com a menor adição de NbC

(5%), a fase metálica predominante foi α -Ti (84%), juntamente com β -Ti (8%) e Ti_2C (8%). A mistura com teor intermediário de NbC (Ti+12,5NbC) resultou em uma composição de fase bem balanceada das fases α -Ti (39%), β -Ti (29%) e Ti_2C (32%). Em resumo, adaptando as quantidades de reagentes de Ti e NbC, os compósitos *in-situ* puderam ser projetados em termos da composição de fases da matriz, variando entre predominantemente α -Ti e predominantemente β -Ti, combinado com o aumento nas precipitações da fase de reforço. É importante destacar também que não houve variação significativa nos parâmetros de rede das fases ao comparar as quatro amostras.

Tabela 4.1. Composição de fases (% volumétrica) das amostras sinterizadas.

Condição	Ti α	Ti β	Ti_2C
Ti sem reforço	100 %	-	-
Ti+5NbC	84 %	8 %	8 %
Ti+12,5NbC	39 %	29 %	32 %
Ti+20NbC	10 %	48 %	42 %

As microestruturas analisadas por MEV confirmaram as considerações obtidas a partir dos resultados de DRX. A microestrutura de cada compósito analisada após o ataque químico com o reagente de Kroll foi apresentada na Figura 4.2. Conforme indicado pelas setas, a condição Ti+20NbC (Figura 4.2 a) exibiu predominantemente estrutura de fase β na matriz que envolveu as partículas de Ti_2C , enquanto Ti+12,5NbC (Figura 4.2 b) mostrou a presença reduzida de fase β , com a matriz metálica exibindo uma microestrutura lamelar de $\alpha+\beta$. Por fim, Ti+5NbC (Figura 4.2 c) apresentou o menor teor de partículas de Ti_2C , e a matriz composta por microestrutura lamelar $\alpha+\beta$ com a predominância da fase α .

Os espectros de EDS do compósito produzido com Ti+5NbC foram apresentados na Figura 4.2 d. Ti e Nb foram detectados na região mais clara (Z2), enquanto Ti e C foram detectados na região mais escura (Z3) e o maior teor de Ti foi detectado na região em tom intermediário de cinza (Z1). Esses resultados indicaram que a fase Ti_2C pode ser atribuída à microestrutura de partícula englobada na matriz metálica composta por solução sólida de Ti-Nb.

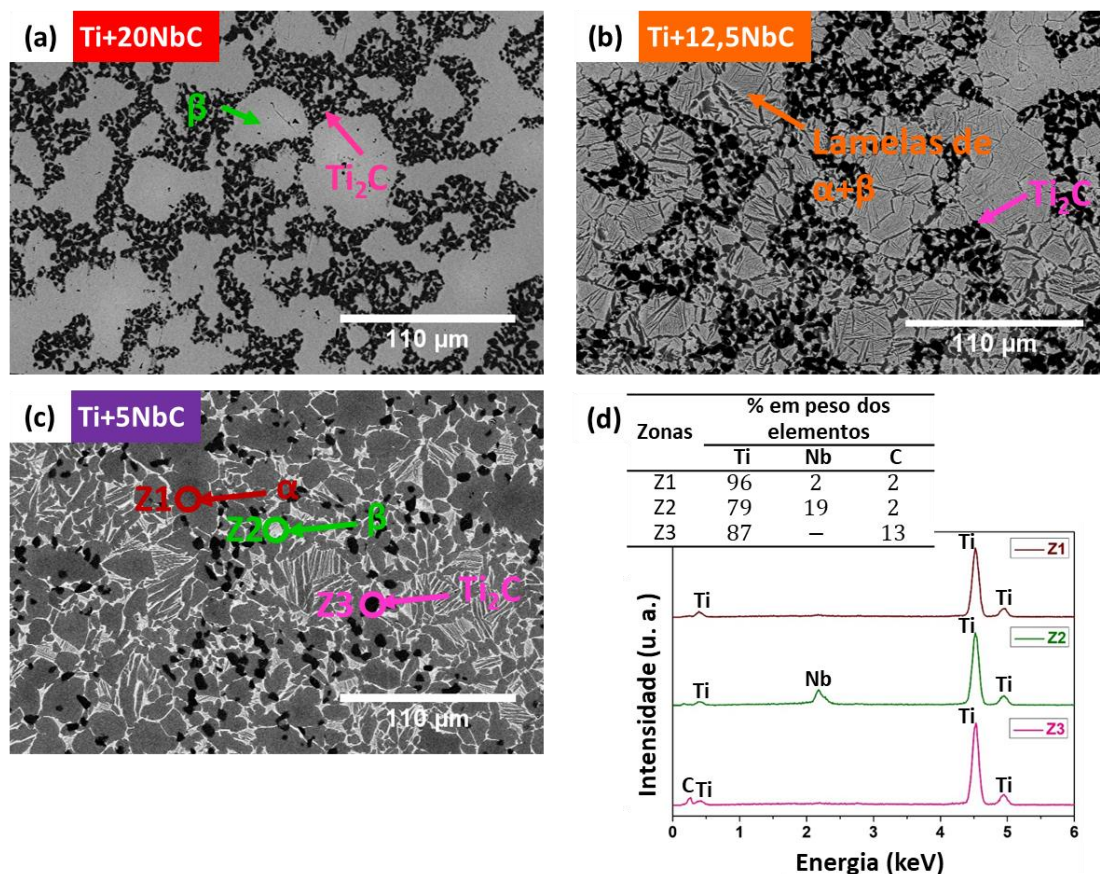


Figura 4.2. Análise microestrutural realizada por MEV (modo BSE): (a) Ti+20NbC; (b) Ti+12,5NbC; (c) Ti+5NbC; e (d) Espectros EDS das zonas representadas em (c).

O aumento na quantidade da fase β obtida com maior adição de NbC influenciou na dureza. Os resultados obtidos com as medições de dureza Vickers foram apresentados na Figura 4.3. Com a menor adição de 5 % de NbC, a dureza aumentou em comparação com o Ti sem reforço. Portanto, como o Ti sem reforço possui estrutura de fase α , pode ser considerado que o reforço aumentou a dureza do compósito. Por outro lado, com a maior adição de NbC, a dureza diminuiu ligeiramente, atingindo $387 \pm 11 \text{ HV}_{30}$ para a condição Ti+20NbC devido ao efeito combinado de uma matriz mais macia (β -Ti) com a fase de reforço [36], [39], [139]–[141].

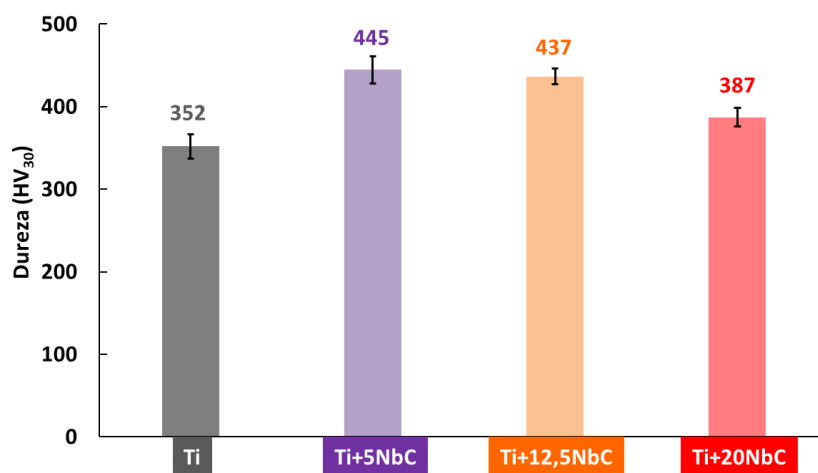


Figura 4.3. Resultados de dureza Vickers para as amostras sinterizadas.

4.2.2. Corrosão

As curvas de polarização potenciodinâmica representativas para o Ti sem reforço e os compósitos produzidos com Ti+NbC foram apresentadas na Figura 4.4. No domínio anódico, todas as curvas de polarização potenciodinâmica exibiram um platô de passivação bem definido, geralmente atribuído à presença de um filme protetor de óxido. No entanto, com a maior adição de NbC, os compósitos obtidos revelaram uma região passiva relativamente mais estreita, pois um aumento nas densidades de corrente ocorreu em altos potenciais, especificamente em torno de 1,2 V_{Ag/AgCl} para Ti+12,5NbC e 1,1 V_{Ag/AgCl} para Ti+20NbC. O aumento da densidade de corrente nesses valores de potencial pode ser atribuído à dissolução parcial do filme de óxido, o que tem sido relatado quando uma composição de fase mais heterogênea é obtida devido ao maior teor de elementos de liga [142]. Kin e colaboradores [143] também obtiveram um comportamento de corrosão semelhante durante a polarização potenciodinâmica de amostras de liga Ti-35Nb na solução de Hank. Um aumento na densidade de corrente em altos valores de potencial anódico foi associado à alta heterogeneidade de composição de fases da liga, que induziu maior teor de defeitos na camada de óxido.

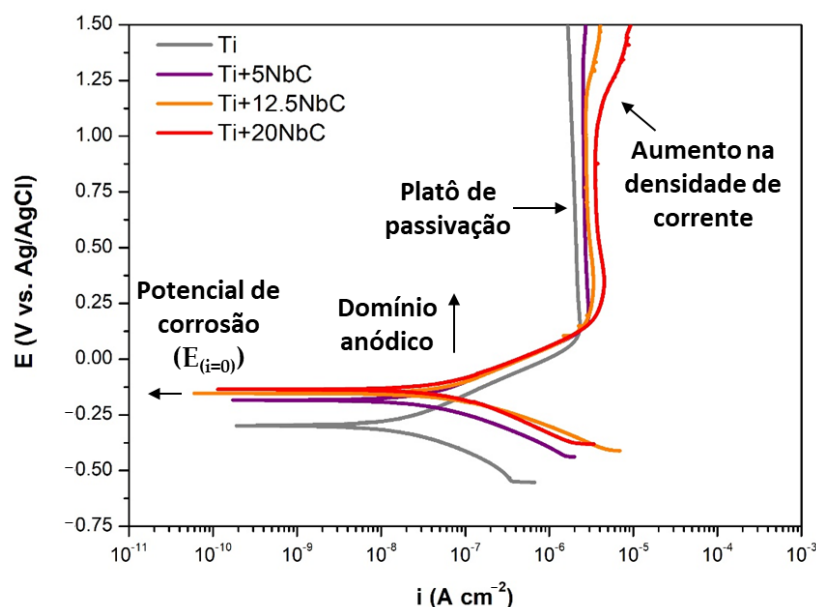


Figura 4.4. Curvas de polarização potenciodinâmica para o Ti sem reforço e todos os compósitos em PBS a 37 °C.

Os valores médios de potencial de corrosão ($E_{(i=0)}$) e de densidade de corrente de passivação (i_{pass}) foram apresentados na Tabela 4.2 para os quatro materiais. Conforme pode ser observado, o menor potencial de corrosão foi alcançado com Ti sem reforço. À medida que o teor de NbC aumentou, o potencial de corrosão avançou para valores mais nobres. Essa variação pode ser associada à um dos efeitos promovidos com a adição de NbC que, de acordo com a caracterização estrutural, promoveu a formação de solução sólida de Ti-Nb do tipo β na matriz metálica. A literatura científica tem apresentado que as ligas de Ti-Nb possuem potencial de corrosão mais positivos do que o Ti puro, uma vez que o Nb é um metal mais nobre que o Ti [141], [144].

Por outro lado, as densidades de corrente de passivação foram maiores para os compósitos em comparação com o Ti sem reforço, mas sem diferenças estatisticamente significativas entre os compósitos. Esta cinética de corrosão ligeiramente superior pode ser atribuída à presença da fase Ti_2C e eventuais modificações do filme passivo. Resultados semelhantes foram relatados para as ligas de Ti-Nb sem reforço [141], [144], onde as camadas de óxido foram compostas de TiO_2 e Nb_2O_5 e, dependendo das condições de formação e processamentos termomecânicos, podem apresentar diferentes mecanismos de formação do filme óxido. Além disso, o par galvânico entre a matriz e o reforço pode ter ocorrido e contribuído para o comprometimento do comportamento corrosivo, como tem sido comumente relatado para MMCs [122], [123], [126], [127].

Nesse cenário, as medições de EIS realizadas em condição de OCP forneceram informações mais precisas sobre os mecanismos de corrosão.

Tabela 4.2. Valores médios de potencial de corrosão ($E_{(i=0)}$) e densidade de corrente de passivação (i_{pass}).

Condição	$E_{(i=0)}$ (V_{Ag/AgCl})	i_{pass} (μA cm⁻²)
Ti sem reforço	-0,296 ± 0,012	1,89 ± 0,28
Ti+5NbC	-0,172 ± 0,041	2,46 ± 0,21
Ti+12,5NbC	-0,132 ± 0,027	2,88 ± 0,65
Ti+20NbC	-0,130 ± 0,034	3,25 ± 0,44

Os diagramas de Nyquist para o Ti sem reforço e os compósitos foram apresentados na Figura 4.5 a. Conforme pode ser observado, uma única constante de tempo permitiu descrever o comportamento de cada material, pois todas as condições apresentaram somente um semicírculo no diagrama de Nyquist. O semicírculo com maior diâmetro foi registrado com Ti sem reforço, o que significa maior resistência à corrosão, enquanto o diâmetro diminuiu com a adição de NbC. As medições do EIS também permitiram a obtenção dos diagramas de Bode, apresentados na Figura 4.5 b. Além disso, os resultados de EIS foram ajustados com base no circuito elétrico equivalente (“*equivalent electric circuit*” – EEC) ilustrado na Figura 4.5 c, onde R_e é a resistência do eletrólito, R_{ox} é a resistência do filme óxido e Q_{ox} é um elemento de fase constante (“*constant phase element*” – CPE) que permite analisar o desvio no comportamento ideal de capacitância do filme óxido.

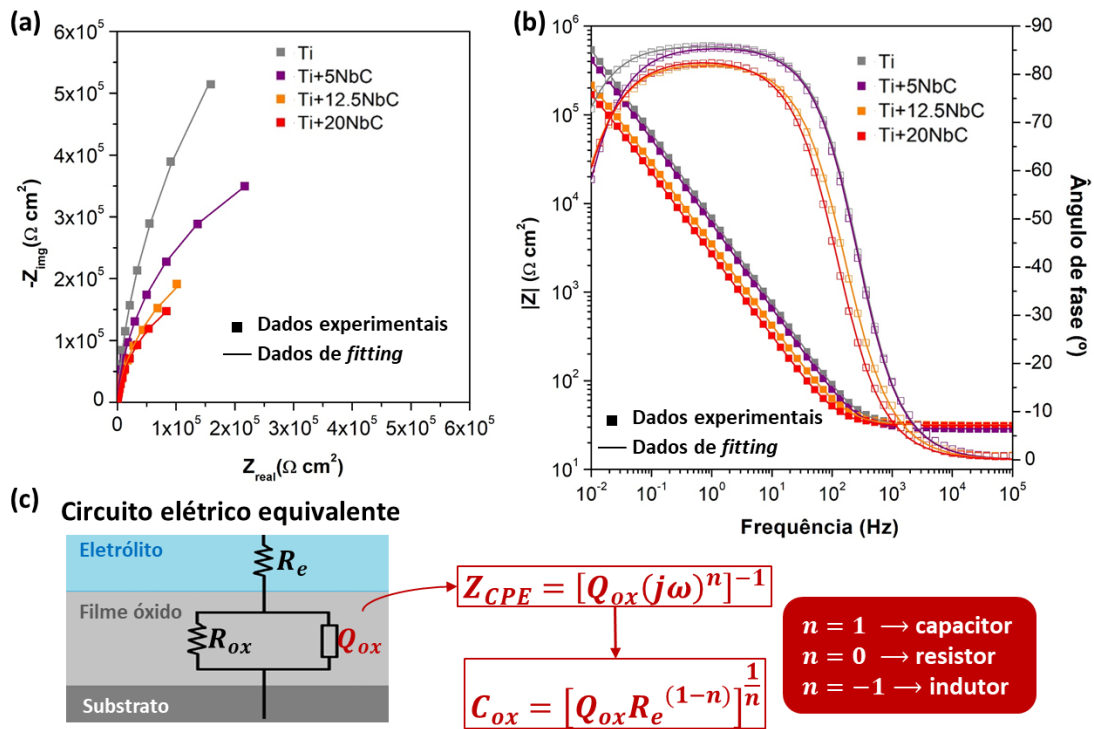


Figura 4.5. (a) Diagrama de Nyquist; (b) Diagrama de Bode; (c) EEC e definições para ajuste dos dados do EIS.

Analisando o diagrama de Bode, os valores constantes de $|Z|$ em altas frequências é a resposta típica da resistência do eletrólito, onde o ângulo de fase é próximo de zero. Na faixa de baixa e média frequência, os valores do ângulo de fase se aproximaram de -90° para todas as condições (em detalhes, -85° para Ti sem reforço e -82° para Ti+20NbC, como valores mais extremos) refletindo o comportamento capacitivo típico de um filme óxido compacto. Os espectros de impedância foram ajustados ao EEC correspondente usando o software Gamry Echem Analyst (versão 5.61, Gamry Instruments, Filadélfia, Pensilvânia, EUA). Conforme apresentado na Figura 4.5 c, ao aplicar o CPE no ajuste do comportamento capacitivo, quanto mais próximo de 1 estiver o valor de n , maior é a característica capacitiva deste elemento. Portanto, como os materiais apresentaram valores de n entre 0,92 e 0,96, o modelo proposto descreve adequadamente o comportamento do filme óxido nativo em contato com o PBS. As diferenças nos valores de n podem estar relacionadas às heterogeneidades e rugosidade da superfície. Além disso, a qualidade do modelo foi avaliada pelos valores de parâmetro de ajuste χ^2 , em que sua minimização representa a maior qualidade. Conforme pode ser observado na Tabela 4.3, todos os materiais apresentaram valores de χ^2 em torno de 10^{-4} . Além disso, os demais parâmetros de cada material obtidos após o ajuste dos dados de EIS com o EEC proposto também foram apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Parâmetros de circuito equivalente obtidos a partir de dados EIS

Condição	R_e (Ωcm^2)	R_{ox} ($10^5 \Omega\text{cm}^2$)	C_{ox} (μFcm^{-2})	n	χ^2 (10^{-4})
Ti sem reforço	$30,2 \pm 1,0$	$25,6 \pm 7,3$	$18,9 \pm 1,4$	$0,958 \pm 0,001$	0,7
Ti+5NbC	$29,7 \pm 0,6$	$5,2 \pm 2,4$	$20,2 \pm 0,5$	$0,954 \pm 0,003$	0,8
Ti+12,5NbC	$31,1 \pm 0,8$	$5,6 \pm 0,6$	$28,4 \pm 2,9$	$0,933 \pm 0,009$	1,0
Ti+20NbC	$29,9 \pm 0,9$	$5,8 \pm 1,2$	$37,6 \pm 5,6$	$0,928 \pm 0,004$	1,2

Para facilitar a interpretação dos resultados, os valores de Q_{ox} foram convertidos para C_{ox} (capacitância) usando a equação apresentada na Figura 4.5 c, derivada da equação de Brugg [145]. Como visto na Tabela 4.3, o menor valor de C_{ox} foi obtido com o Ti sem reforço, enquanto os valores aumentaram conforme o teor de NbC aumentou, indicando a menor qualidade do filme óxido. Os valores de R_{ox} variaram de forma inversa, porém de forma esperada de acordo com os valores de capacitância, confirmando a maior resistência do filme óxido de Ti sem reforço. De fato, como discutido anteriormente, as adições de NbC promoveram a incorporação de Nb na rede cristalina do Ti, estabilizando a fase β na matriz. De acordo com a literatura, para as ligas de Ti-Nb sem a realização de resfriamento rápido ou qualquer condição semelhante de tratamento térmico, a presença da fase β é obtida apenas com teor de Nb superior a 30% em peso [36], [39], [140]. Recentemente, foi relatado que os filmes óxidos de ligas de Ti-Nb se tornam mais finos à medida que o teor de Nb aumenta, resultando em menor resistência à corrosão para a liga Ti-40Nb [144]. Portanto, para os compósitos produzidos no presente trabalho, a diminuição da resistência à corrosão pode ser associada à menor qualidade do filme óxido decorrente da maior composição de fases heterogêneas do bulk, promovida tanto pela dissolução do Nb, que resultou na precipitação da fase β -Ti na matriz metálica, quanto pela precipitação da fase Ti_2C .

Como se sabe, C_{ox} (capacitância do filme óxido) pode ser definida por $C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d}$, onde ϵ_0 é a primitividade do vácuo ($\epsilon_0 \approx 8.9 \times 10^{-14} \text{ Fcm}^{-1}$), ϵ_r é a constante dielétrica do filme óxido, A é a área de exposição e d é a espessura do filme óxido [145]. Portanto, o aumento de C_{ox} ocorrido conforme foi maior a adição de NbC (vide Tabela 4.3) para os compósitos pode estar relacionado com a redução da espessura do filme óxido, juntamente com as variações nos valores de ϵ_r decorrentes de alterações na composição e estrutura do filme óxido, o que culminou na diminuição de sua capacidade protetiva à corrosão.

4.2.3. Tribocorrosão

A evolução do OCP antes, durante e após o desgaste promovido pelo deslizamento do contra corpo (“*sliding*”), bem como a evolução do coeficiente de atrito (“*coefficient of friction*”, COF) durante o desgaste foram apresentados na Figura 4.6, onde foram selecionadas as curvas representativas para o Ti sem reforço e os compósitos. Ao iniciar o desgaste, foi registrada uma queda abrupta nos valores de OCP para todas as amostras devido ao dano mecânico do filme óxido e à exposição da área desgastada ao eletrólito. Após o desgaste, os valores de OCP aumentaram de modo a se aproximar aos valores obtidos antes do desgaste, sendo esse comportamento um indicativo da recuperação do filme óxido nas pistas de desgaste. Uma exceção ocorreu com a condição Ti+5NbC, que se manteve em torno de valores intermediários de potencial, sendo esses valores similares aos registrados para o Ti sem reforço, e só após aproximadamente 500 segundos aumentou até o OCP registrado antes do desgaste. Esse comportamento indica uma cinética de repassivação mais lenta deste compósito.

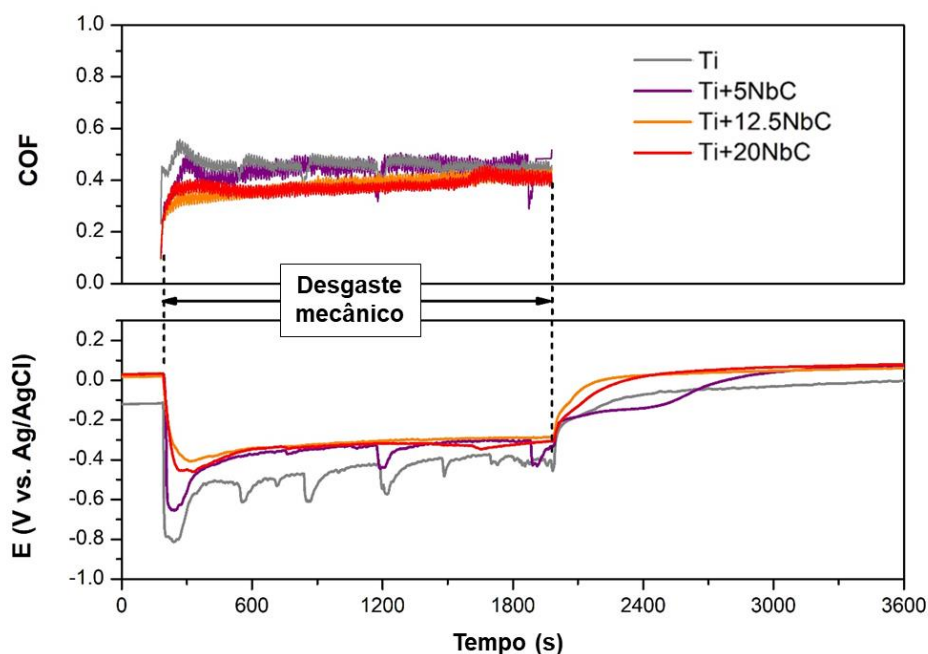


Figura 4.6. Evoluções do COF e dos potenciais durante testes de tribocorrosão realizados sob OCP.

Com relação ao comportamento durante o desgaste, na Tabela 4.4, foram apresentados os valores médios de OCP e COF, que foram estimados a partir de três amostras para cada condição estudada. Os valores de OCP indicaram uma menor tendência à corrosão induzida por desgaste para todos os compósitos, principalmente para as condições Ti+20NbC e Ti+12,5NbC, que registraram valores médios superiores a $-0,4$

$V_{Ag/AgCl}$, enquanto o Ti sem reforço se manteve em torno de $-0,5 V_{Ag/AgCl}$. Além disso, o Ti sem reforço e o compósito produzido com Ti+5NbC apresentaram os decréscimos mais profundos de potencial no início do desgaste e, de forma similar, essas oscilações se repetiram durante o desgaste. Essas oscilações bruscas podem estar relacionadas à formação de incrustações de resíduos do desgaste (também conhecida como tribo camada, ou “tribolayer”, em inglês), que, após atingirem uma espessura crítica, são removidas pelo contra corpo. Os valores médios de COF tenderam a diminuir à medida que o teor de NbC aumentou. Para as condições Ti+12,5NbC e Ti+20NbC, as médias do COF foram inferiores a 0,4, de modo que os valores foram relativamente menores no início do desgaste e aumentaram gradativamente até o final do desgaste, mas sem ultrapassar os valores registrados para o Ti sem reforço. Por outro lado, o Ti sem reforço e o compósito da condição Ti+5NbC registraram as maiores médias de COF, embora tenham ocorrido oscilações bruscas no COF simultâneas às oscilações em OCP.

De um modo geral, o fenômeno cíclico de espessamento e quebra das tribo camadas tem sido frequentemente reportado com o Ti sem reforço [126], [128]. Por outro lado, para os compósitos, quanto maior a quantidade de reforço, menor é a tendência desse comportamento aparecer devido aos esforços mecânicos promovidos pelo contra corpo serem aplicados nas partículas duras, conhecido como efeito “load-carrying” [146]. Em outras palavras, com a maior presença do agente de reforço, menor é a área metálica exposta e sujeita ao desgaste adesivo. Essas considerações coincidem com a evolução mais suave do COF registrada no presente estudo para os compósitos com as maiores quantidades de reforço.

Tabela 4.4. Valores médios de COF e de potencial durante o desgaste realizado sob OCP

Condição	COF	$E_{during\ sliding} (V_{Ag/AgCl})$
Ti sem reforço	$0,460 \pm 0,002$	$-0,499 \pm 0,044$
Ti+5NbC	$0,414 \pm 0,048$	$-0,438 \pm 0,076$
Ti+12,5NbC	$0,390 \pm 0,047$	$-0,320 \pm 0,016$
Ti+20NbC	$0,366 \pm 0,013$	$-0,350 \pm 0,027$

Os experimentos de tribocorrosão realizados sob potencial anódico permitiram uma investigação mais aprofundada das interações entre desgaste e corrosão. Na Figura 4.7, foi apresentada a evolução da densidade de corrente elétrica antes, durante e após o desgaste, sendo todo esse processo ocorrido com a aplicação de $+0,5 V_{Ag/AgCl}$. Também

na Figura 4.7, foi apresentada a evolução do COF durante o desgaste. Conforme pode ser observado, antes de iniciar o desgaste, os valores de densidade de corrente foram estáveis devido à presença do filme de óxido formado nas superfícies das amostras. Durante o desgaste, comportamentos diferentes foram apresentados entre os materiais estudados. Ao iniciar o desgaste, o Ti sem reforço apresentou um aumento acentuado na densidade de corrente, enquanto os compósitos, em geral, apresentaram um menor aumento na densidade de corrente, que se manteve relativamente estável no prolongamento do desgaste. Por outro lado, aumentos acentuados na densidade de corrente ocorreram com o Ti sem reforço durante o desgaste, que também foram observados com menor frequência para o compósito da condição Ti+5NbC. Com o encerramento do desgaste, os valores de densidade de corrente dos quatro materiais estudados retornaram aproximadamente para os valores registrados antes do desgaste, indicando a repassivação da área desgastada. Com relação à evolução do COF, oscilações agudas foram registradas de modo simultâneo aos aumentos acentuados nos valores de densidade de corrente para o Ti sem reforço e o compósito de Ti+5NbC, enquanto o COF permaneceu mais estável para os compósitos de Ti+12,5NbC e de Ti+20NbC.

Conforme apresentado na Tabela 4.5, os valores médios de COF dos quatro materiais com o desgaste realizado sob potencial anódico foram maiores do que os valores obtidos com o desgaste realizado sob OCP (Tabela 4.4). Este aumento pode ser associado ao espessamento do filme óxido devido ao potencial aplicado no domínio anódico. Neste caso, a camada de óxido mais espessa corresponde a uma superfície relativamente mais rugosa e, quando um contra corpo realiza o deslizamento cíclico, pode resultar no aumento da formação de partículas de desgaste, que representam um terceiro corpo durante o desgaste [126]. Da mesma forma, a condição Ti+20NbC registrou um aumento progressivo da densidade de corrente ao longo da evolução do desgaste, culminando em valores elevados nos segundos finais de desgaste (em torno de $10 \mu\text{A cm}^{-2}$). Este comportamento pode ser relacionado com a menor resistência à corrosão deste compósito em comparação com os demais materiais estudados, conforme os resultados de EIS e polarização potenciodinâmica demonstraram a diminuição na capacidade protetiva do filme óxido dos compósitos quanto maior foi a adição de NbC. Portanto, o efeito do desgaste de terceiro corpo deve ter sido acentuado para as amostras de Ti+20NbC com o deslizamento realizado sob potencial anódico. Por outro lado, quanto maior a quantidade de reforço nos compósitos, menor a influência do desgaste adesivo, o que explica a variação dos valores de COF entre os compósitos, já que os menores valores de COF

foram alcançados com as maiores adições de NbC. O teor intermediário de NbC (Ti+12,5NbC) não promoveu o aumento progressivo nos valores de densidade de corrente como ocorrido na condição Ti+20NbC, enquanto seus valores de COF foram menores do que os registrados para a condição Ti+5NbC.

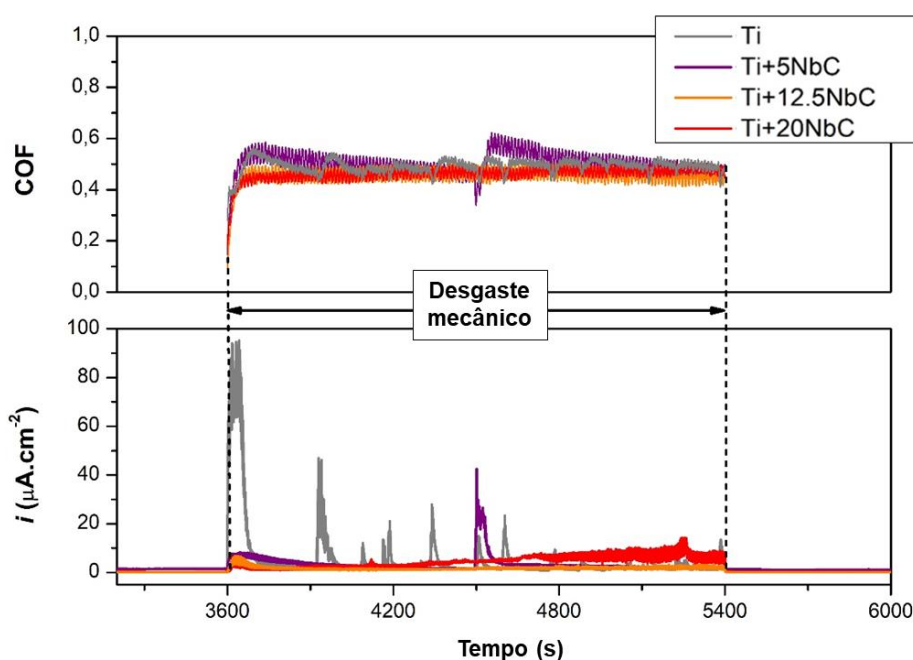


Figura 4.7. Evoluções de COF e de densidade de corrente durante ensaios de tribocorrosão realizados sob potencial anódico aplicado.

Tabela 4.5. Valores médios de COF e de carga anódica (Q_A) estimados durante o desgaste realizado sob +0,5 V vs. Ag/AgCl.

Condição	COF	Q_A (mC)
Ti sem reforço	$0,487 \pm 0,009$	$8,5 \pm 2,3$
Ti+5NbC	$0,570 \pm 0,057$	$6,8 \pm 5,4$
Ti+12,5NbC	$0,520 \pm 0,084$	$4,3 \pm 1,8$
Ti+20NbC	$0,498 \pm 0,048$	$8,4 \pm 2,1$

Como o valor do potencial aplicado (+0,5 V_{Ag/AgCl}) corresponde à zona passiva para os quatro materiais estudados, então, pode ser assumido que a degradação nestas condições ocorra combinando dois mecanismos: desgaste mecânico (W_{mec}) e corrosão acelerada por desgaste (W_{wac}) [147]. Por meio dessa abordagem, a perda total de volume de material devido à tribocorrosão (W_{tot}) se resume na soma de ambos os componentes de degradação. Individualmente para cada material estudado, a contribuição de W_{wac} é proporcional à carga anódica (Q_a) calculada com a área abaixo das curvas de densidade de corrente ao longo do tempo de desgaste (ou seja, a integral da curva no intervalo entre

o início e o final do desgaste). Embora Q_a também seja influenciado pelo peso molecular e número de elétrons de valência, seu valor reflete diretamente a passagem de corrente por área, portanto, quanto menor for Q_a , menor tende a ser a cinética de corrosão durante o desgaste mecânico. Para os compósitos e o Ti sem reforço, os valores médios de Q_a obtidos com três amostras por condição foram apresentados na Tabela 4.5. Uma diferença estatisticamente significativa pode ser observada para a condição Ti+12,5NbC, que apresentou o menor valor de Q_a (cerca de 50% do valor obtido com o Ti sem reforço).

As análises microscópicas realizadas em OM e SEM nas superfícies desgastadas após a tribocorrosão sob OCP foram apresentadas na Figura 4.8. Essas imagens demonstraram poucos danos superficiais nos compósitos, de tais formas que inviabilizaram as medições para os volumes de materiais perdidos por desgaste. Além disso, não houve sinais macroscópicos ou alterações significativas na cor do contra corpo (esferas de alumina) após os experimentos, sendo descartada a análise microscópica de sua superfície. Comparando as imagens de OM, o Ti sem reforço (Figura 4.8 a) apresentou uma pista de desgaste mais larga do que as dos compósitos. Ranhuras paralelas e riscos de abrasão foram observadas na pista do Ti sem reforço, juntamente com a tribo camada descontínua, que ficaram evidentes nas imagens de SEM obtidas em modo BSE (Figura 4.8 b). Esta característica superficial de desgaste tem sido relatada na literatura para o Ti e as ligas de Ti [128], [148]. Na Figura 4.8 c, foram apresentados os espectros de EDS (Z1 e Z2) obtidos na amostra de Ti sem reforço. Como pode ser observado, Z2 se referiu à composição do bulk (somente Ti), enquanto Z1 (tribo camada) apresentou K, O, P e Na, sugerindo uma oxidação ocorrida com a incorporação de elementos do eletrólito (PBS). Essa tribo camada pode oferecer proteção contra o desgaste e a corrosão até atingir uma certa espessura que facilita sua remoção pelo contra corpo, conseqüentemente, acelerando a degradação da amostra, conforme discutido anteriormente. De um modo geral, tribo camada também foi detectada nos compósitos (espectros Z1 para cada amostra).

Ao comparar os compósitos, as imagens de OM demonstraram que a pista de desgaste mais fina foi alcançada com a condição Ti+12,5NbC (Figura 4.8 g), o que pode ser atribuído ao efeito *load-carrying* obtido com o alto teor de reforço. No entanto, acima deste teor de reforço atribuído à condição Ti+12,5NbC, um efeito deletério tende a surgir, conforme indicado pela pista de desgaste mais larga da condição Ti+20NbC (Figura 4.8 j). Em outras palavras, o aumento excessivo no teor de reforço pode contribuir para que

as partículas duras se concentrem de forma aglomerada facilitando suas remoções da matriz metálica e, assim, passando a agir como terceiro corpo durante o desgaste.

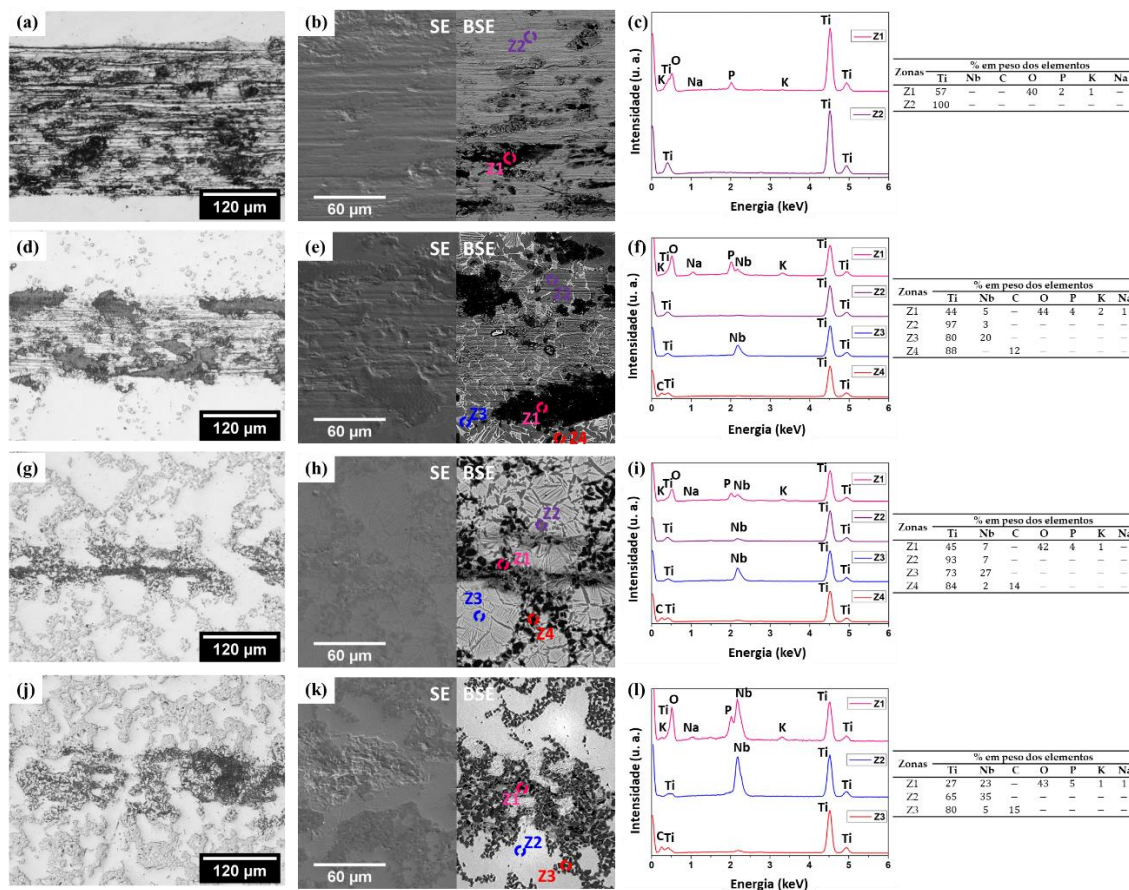


Figura 4.8. Imagens de microscopia ótica, análises de MEV e espectros de EDS nas superfícies desgastadas após tribocorrosão realizada sob OCP, respectivamente para: Ti sem reforço (a, b e c), Ti+5NbC (d, e e f), Ti+12,5NbC (g, h e i) e Ti+20NbC (j, k e l).

As micrografias (obtidas com OM e SEM) e os espectros de EDS obtidos nas superfícies desgastadas devido à tribocorrosão sob potencial anódico foram apresentados na Figura 4.9. As imagens obtidas em OM demonstraram que as pistas de desgaste do Ti sem reforço e do compósito de Ti+5NbC (Figura 4.9 a e d) foram mais fina do que suas pistas resultantes dos experimentos realizados sob OCP. Por outro lado, uma tendência oposta foi observada para o compósito de Ti+20NbC (Figura 4.9 j).

Como foi discutido anteriormente, a adição de NbC promoveu uma diminuição na resistência à corrosão, aumentando a densidade da corrente de passivação e diminuindo a resistência do filme óxido nos compósitos. Ao mesmo tempo, à medida que a adição de NbC foi maior, a porcentagem da fase Ti_2C também aumentou, o que pode ter promovido de forma eficaz o efeito *load-carrying* durante a tribocorrosão. Porém, com a máxima adição de NbC investigada no presente estudo (Ti+20NbC), foi observada uma tendência

para a distribuição aglomerada das partículas de Ti_2C , que pode ter facilitado suas que fossem removidas pelo contra corpo. Essas considerações foram evidenciadas com os sinais de remoção de partículas de Ti_2C na pista de desgaste da amostra de $Ti+20NbC$, conforme pode ser observado nas Figura 4.9 k e l ao redor da tribo camada.

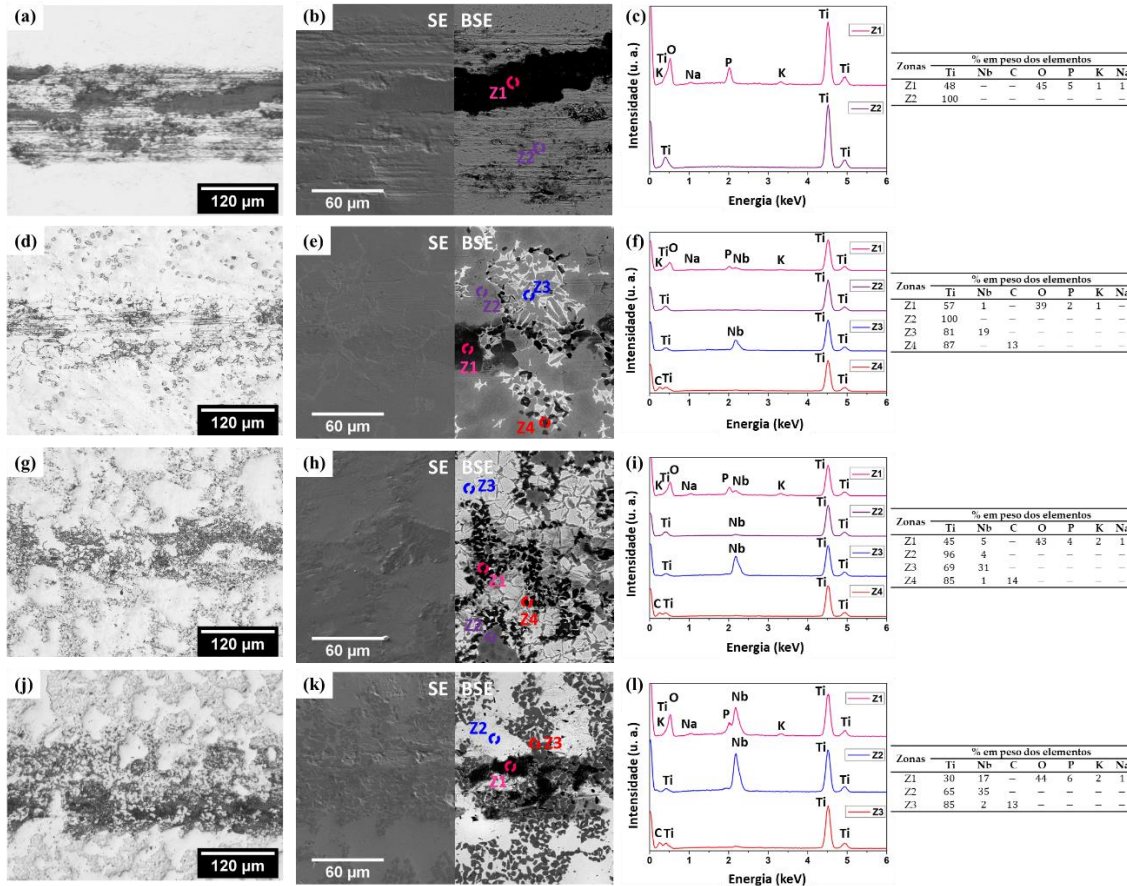


Figura 4.9. Imagens de microscopia ótica, análises de MEV e espectros de EDS nas superfícies desgastadas após tribocorrosão realizada sob potencial aplicado anódico, respectivamente para: Ti sem reforço (a, b e c), Ti+5NbC (d, e e f), Ti+12,5NbC (g, h e i) e Ti+20NbC (j, k e l).

4.2.4. Limitações do presente estudo

Uma investigação preliminar sobre o comportamento de tribocorrosão de novos TMCs *in-situ* foi elaborada no presente estudo. As limitações deste estudo devem ser destacadas em relação aos fatores combinados que podem desempenhar um papel importante na resistência à tribocorrosão dos compósitos, sendo que novas direções para futuras pesquisas surgiram devido aos resultados obtidos.

Em primeiro lugar, como discutido anteriormente, a adição de NbC resultou na formação *in-situ* da fase de reforço (Ti_2C), bem como na modificação da estrutura e composição da matriz (surgimento de $Ti-\beta$). Consequentemente, a formação de novas fases pode promover interações eletroquímicas complexas em diferentes escalas (por

exemplo, o par galvânico em escala micro ou nanométrica), que não foram investigadas no presente estudo.

Além disso, a composição química e as propriedades físicas do filme óxido podem ser influenciadas pela composição do bulk, pelas condições de processamento e pelas interações com os meios externos (gases e líquidos em contato). Portanto, novos experimentos devem ser conduzidos para a investigação sobre os filmes óxidos dos novos compósitos.

4.3. Conclusões do capítulo

O presente estudo evidenciou as seguintes conclusões:

- Compósitos in-situ podem ser produzidos com misturas de pós de Ti e de NbC. Ao aplicar pressão de 40 MPa em 1100 °C por 120 min, o pó de Ti reagiu no estado sólido com o pó de NbC, resultando na dissolução do Nb na matriz metálica e precipitando o Ti₂C como reforço. Quanto maior a quantidade de NbC aplicada na mistura inicial, maior foi a quantidade de reforço e a quantidade da fase β -Ti na matriz. Com 20 % em vol. de NbC, o compósito final teve uma matriz predominantemente β reforçada com 42% de Ti₂C.
- A resistência à corrosão dos compósitos foi menor que a do Ti sem reforço. Quanto maior foi a adição de NbC, menor foi a capacidade de proteção à corrosão do filme óxido. Por outro lado, como a condição in-situ permite a produção de compósitos com baixa porosidade e interfaces matriz/reforço com maior compatibilidade química, nenhum efeito de corrosão localizada foi detectado nos resultados de EIS e de polarização potenciodinâmica.
- Os compósitos apresentaram maiores resistências à tribocorrosão do que o Ti sem reforço. A maior resistência foi alcançada com matriz metálica do tipo α - β e elevado teor de reforço, isto é, a condição Ti+12,5NbC, que exibiu a menor tendência e cinética de corrosão durante o desgaste, consequentemente, atingindo os menores níveis de degradação (pistas de desgaste mais finas). Além disso, a baixa tendência à corrosão sob desgaste alcançada com o compósito de matriz predominantemente β (Ti+20NbC) demonstrou que o desgaste não é totalmente dependente da dureza do material.

Capítulo 5. TMCs *in-situ* produzidos por fusão: 5 % de NbC adicionado no Ti e na liga Ti-40Nb

5.1. Introdução ao capítulo

O estudo do presente capítulo ocorreu como continuidade ao estudo do capítulo anterior. De fato, como o Capítulo 4 demonstrou a alta reatividade do Ti com o NbC em estado sólido, possibilitando a produção de TMCs *in-situ*, o sistema Ti+NbC foi utilizado para produzir novas amostras via fusão à arco voltaico. Desta forma, por envolver maiores temperaturas no processo via fusão em comparação com a sinterização, a ocorrência de reações químicas foi esperada em intensidade igual ou maior, possibilitando alcançar as vantagens previstas na literatura para os compósitos *in-situ* frente aos *ex-situ*.

Além disso, pela técnica via fusão, uma liga de Ti-Nb pode ser facilmente utilizada no lugar do Ti cp como o reagente metálico (material metálico utilizado para a fusão do compósito). No caso da metalurgia do pó, a manufatura de pós de ligas de Ti ainda envolve técnicas que encarecem o produto [100], dificultando a obtenção desses materiais para estudo. Já com o método de fusão, as ligas puderam ser previamente desenvolvidas no próprio laboratório sede do doutorado. Desta forma, foi possível utilizar uma liga do tipo β como reagente metálico, que foi a liga Ti-40Nb.

Ao mesmo tempo, os resultados apresentados no Capítulo 4 demonstraram que quanto maior foi o teor de reforço presente no compósito, maior foi a tendência de se obter um resultado indesejado para a resistência à tribocorrosão. Esta tendência foi evidenciada principalmente com o comportamento do compósito produzido com a adição de 20 % em volume de NbC, onde as partículas de reforço se distribuíram de forma aglomerada na matriz, o que facilitou que as partículas fossem arrancadas durante o desgaste e intensificasse os danos de tribocorrosão. Desta forma, para o estudo do presente capítulo, foi adicionado somente 5 % em volume de NbC na liga Ti-40Nb. A adição de 5 % de NbC ao Ti cp também foi processada via fusão. Assim, esses dois compósitos foram comparados com o Ti sem reforço e com a liga Ti-40Nb sem reforço. Conforme apresentado e discutido nos tópicos a seguir, os dois compósitos apresentaram elevada resistência à tribocorrosão, sendo, assim, novas alternativas de materiais resistentes ao desgaste para aplicação biomédica. Em especial, a condição Ti-40Nb+5NbC representou uma nova estratégia de produção de TMCs *in-situ* do tipo β . Os

resultados deste estudo também foram recentemente publicados na revista *Materials Chemistry and Physics*, 301 (2023), 127597; doi: [10.1016/j.matchemphys.2023.127597](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127597).

5.2. Resultados e discussões

5.2.1. Composição de fases e microestrutura

Cinco gráficos alinhados verticalmente estão apresentados na Figura 5.1, que permitem analisar os resultados de DRX. No primeiro gráfico (no canto inferior da Figura), estão apresentadas as fichas cristalográficas utilizadas nas análises dos demais gráficos. Na sequência, do canto inferior para o canto superior, têm-se os gráficos representando os resultados de DRX obtidos após fusão para o Ti, para o compósito produzido com Ti+5NbC, para a liga Ti-40Nb e, por fim, para o compósito produzido com Ti-40Nb+5NbC. Conforme pode se observar, após a fusão, nenhum difratograma indicou a presença dos picos de NbC.

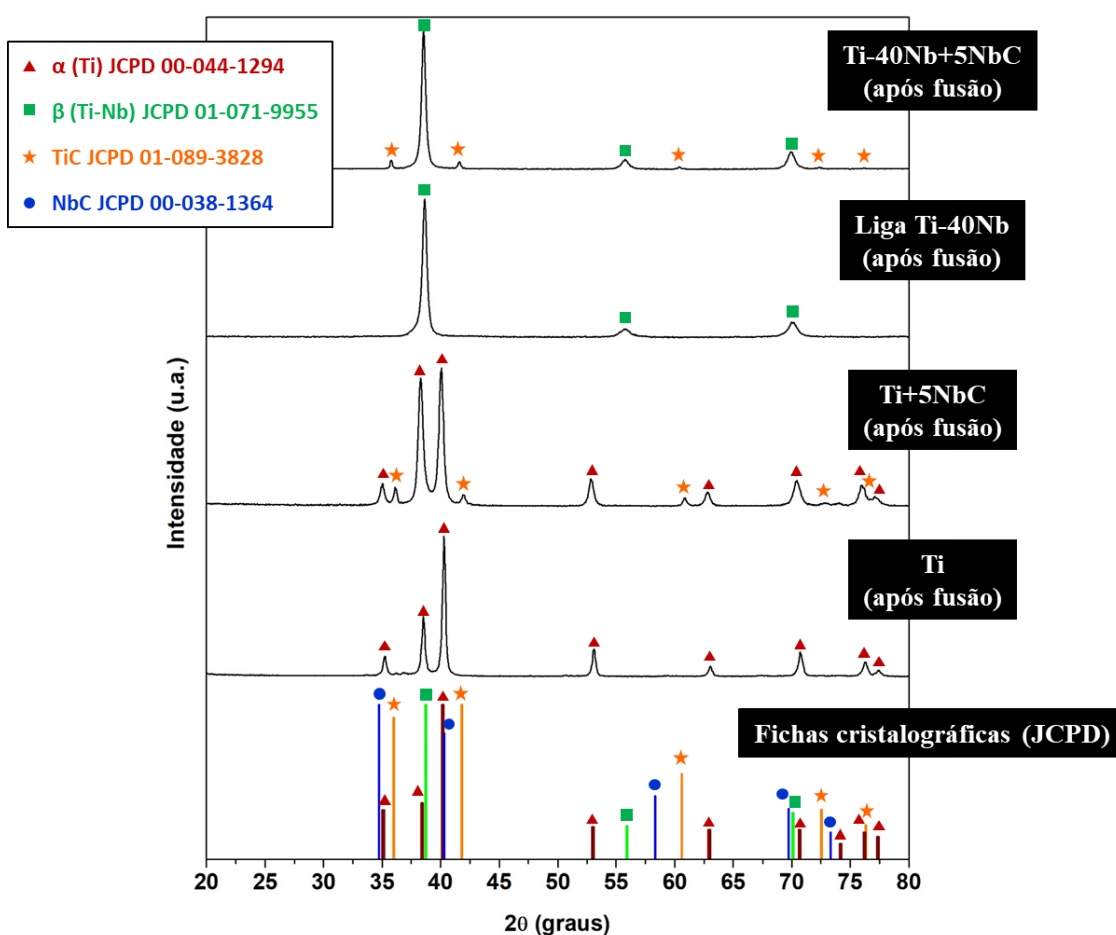


Figura 5.1. Resultados de DRX para as amostras produzidas via fusão: Ti sem reforço, Ti+5NbC, liga Ti-40Nb sem reforço e Ti-40Nb+5NbC.

O difratograma do Ti após a fusão apresentou somente a fase α do Ti, resultado que era esperado, pois essa é a fase do Ti puro (ausente de qualquer outro elemento de liga) em temperatura ambiente. Picos similares desta fase também foram observados nos compósitos produzidos com a mistura de Ti e NbC (Ti+5NbC). Entretanto, outra fase também foi identificada para a condição Ti+5NbC, que foi a fase TiC. Desta forma, a ausência dos picos de NbC em combinação com o surgimento dos picos de TiC sugerem que reações químicas ocorreram durante o processo de fusão e promoveram a precipitação de TiC como agente de reforço *in-situ*.

Com relação aos resultados obtidos com a liga Ti-40Nb, o difratograma obtido sem a adição de NbC revelou a presença somente da fase β de Ti-Nb, resultado esperado de acordo com a literatura [36], [39], [141]. Ao mesmo tempo, assim como ocorreu com o Ti, ao adicionar NbC na liga Ti-40Nb, os picos de TiC surgiram no difratograma ao lado dos picos da fase β . Desta forma, reações similares às que ocorreram com Ti+5NbC também podem ter ocorrido com a condição Ti-40Nb+5NbC, tais quais contribuíram para a precipitação de TiC. Esses resultados estão de acordo com a literatura. Chang e colaboradores [95] adicionaram NbC à liga Ti-8Mo-4Co com técnicas de metalurgia do pó e, após a sinterização, NbC não foi detectado por DRX, enquanto os picos de TiC apareceram. Considerando a teoria da energia livre de Gibbs, a substituição do NbC pelo TiC foi resultado de uma reação espontânea, pois o TiC tem menor energia livre de Gibbs do que o NbC [149].

A Tabela 5.1 apresenta as porcentagens de fases calculadas com base nos difratogramas da Figura 5.1 e aplicando o método de Rietveld. Conforme pode ser observado, ambos os compósitos apresentaram quantidades similares no teor de reforço, principalmente considerando a resolução desta técnica de medição, em torno $8,5 \pm 0,5$ % em volume da fase TiC, enquanto que o restante se refere a fase da matriz metálica, ou seja, a fase α para o compósito Ti+5NbC e a fase β para o compósito Ti-40Nb+5NbC.

Tabela 5.1. Porcentagens das fases resultantes para os materiais estudados.

Condição	Ti α	Ti-Nb β	TiC
Ti	100 %	—	—
Ti+5NbC	91 %	—	9 %
Ti-40Nb	—	100 %	—
Ti-40Nb+5NbC	—	92 %	8 %

Em resumo, ao mesmo tempo que o elemento C do NbC reagiu com o Ti, o elemento Nb também reagiu com Ti formando solução sólida de Ti-Nb. A formação desta solução sólida de Ti-Nb não provocou transformação de fase metálica. Em outras palavras, a fase α do Ti puro também foi identificada no compósito produzido com Ti+5NbC, da mesma forma que a fase β da liga Ti-40Nb esteve presente no compósito produzido com Ti-40Nb+5NbC. Entretanto, a incorporação de Nb nessas fases promoveu um aumento nos parâmetros de rede. A fase α do Ti sem reforço apresentou os parâmetros da estrutura HCP de $a = 2,952 \pm 0,001 \text{ \AA}$ e $c = 4,682 \pm 0,002 \text{ \AA}$, enquanto a fase α da condição Ti+5NbC apresentou $a = 2,962 \pm 0,001 \text{ \AA}$ e $c = 4,702 \pm 0,001 \text{ \AA}$. A fase β da liga Ti-40Nb sem reforço apresentou o parâmetro da estrutura BCC de $a = 3,288 \pm 0,001 \text{ \AA}$, enquanto a fase β da condição Ti-40Nb+5NbC apresentou $a = 3,291 \pm 0,001 \text{ \AA}$. Esses aumentos correspondem a incorporação de Nb na estrutura cristalina, pois, segundo a literatura, quanto maior o teor de Nb na fase, maiores tendem a ser os parâmetros de rede da fase [45].

As características microestruturais dos compósitos foram analisadas e estão resumidas na Figura 5.2. A microestrutura observada no microscópio óptico para o compósito produzido com Ti+5NbC está apresentada na Figura 5.2 a, enquanto que a Figura 5.2 b apresenta a microestrutura do compósito produzido com Ti-40Nb+5NbC. Conforme pode ser observado nestas imagens obtidas com baixa ampliação, para ambos os compósitos, o agente de reforço aparentou ter se precipitado nas matrizes metálicas com um certo alinhamento, similar ao formato de agulhas. Além disso, no caso da condição Ti-40Nb+5NbC, conforme as setas estão indicando na imagem, os contornos de grãos foram claramente observados mesmo sem a realização de qualquer ataque químico, indicando que os reforços tenham se precipitado nessa região intergranular, além da precipitação no interior dos grãos.

Com as análises microestruturais realizadas em MEV com maiores ampliações, pode se constatar que os precipitados não possuem o formato de agulhas, mas sim o formato de partículas. Essa constatação pode ser observada com as Figura 5.2 (c) e (e), para o compósito do Ti+5NbC, e as Figura 5.2 (d) e (f), para o compósito do Ti-40Nb+5NbC. Além disso, com as análises realizadas em diferentes regiões de cada amostra, foram calculados os tamanhos médios das partículas: $6,2 \pm 3,4 \text{ \mu m}$ para a condição Ti+5NbC; e $4,7 \pm 2,8 \text{ \mu m}$ para a condição Ti-40Nb+5NbC. Esses valores demonstraram que ambos os compósitos possuem como agente de reforço as partículas com tamanho inferior à $10 \text{ \mu m}$, sendo que o pequeno tamanho desses precipitados é

comumente considerado como uma característica do processo *in-situ* de produção dos compósitos [56], [128], [150], [151].

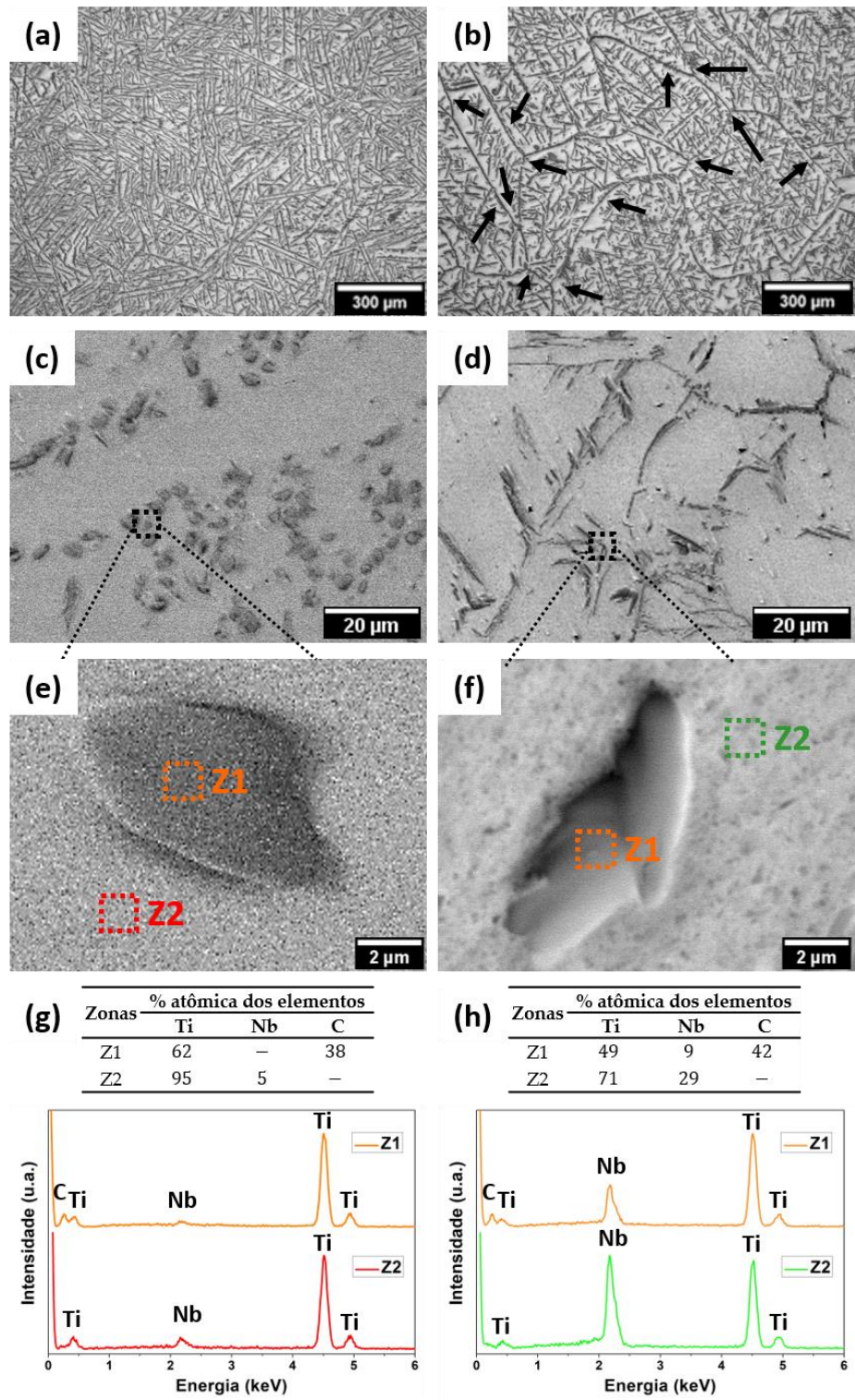


Figura 5.2. Análises microestruturais, sendo os itens (a), (c), (e) e (g) referentes ao compósito produzido com Ti+5NbC, enquanto que os itens (b), (d), (f) e (h) são referentes ao compósito produzido com Ti-40Nb+5NbC, tais quais: (a) e (b) são imagens obtidas em microscópio óptico; (c), (d), (e) e (f) são imagens obtidas em MEV, no modo retroespalhado; (g) e (h) são os resultados de EDS para as zonas representadas em (e) e (f).

As Figura 5.2 (g) e (h) apresentam os resultados obtidos com as análises de EDS realizadas nas regiões destacadas nas Figura 5.2 (e) e (f), respectivamente, para o compósito produzido com Ti+5NbC e para o compósito produzido com Ti-40Nb+5NbC. Conforme pode ser observado, o elemento C foi detectado somente nas partículas, enquanto que o elemento Nb foi detectado principalmente na fase contínua, associada à matriz metálica, e o elemento Ti se mostrou presente tanto nas partículas quanto na matriz. Desta forma, essas análises reforçaram os resultados obtidos com as análises DRX, indicando que o agente de reforço consiste em partículas de TiC, enquanto que o elemento Nb oriundo do NbC se difundiu para a matriz metálica em ambas as condições, ou seja, tanto para Ti+5NbC, quanto para Ti-40Nb+5NbC. Estudos recentes com a adição de NbC demonstraram a difusão durante a sinterização (ou seja, no estado sólido) de Nb em Ti cp [151] e na liga Ti-8Mo-Co [95], produzindo o efeito β -estabilizador.

A Figura 5.3 apresenta as caracterizações microestruturais do Ti sem reforço e da liga Ti-40Nb sem reforço. Conforme pode ser observado, nenhuma partícula foi encontrada nestes materiais, ou seja, uma única característica microestrutural contínua é observada em cada material, considerando que essas análises foram realizadas sem ataque químico. Além disso, as composições químicas esperadas foram registradas com os resultados semiquantitativos de EDS: 100 % de Ti para a condição de Ti sem reforço; e 75 % at. de Ti e 25 % at. de Nb para a liga Ti-40Nb sem reforço.

5.2.2. Dureza

Os resultados obtidos com as medidas de dureza realizadas com 30 kgf estão apresentados na Figura 5.4. Para este valor de carga mecânica, os resultados revelam o comportamento de macro dureza do material, pois as penetrações ocorridas durante os testes envolvem regiões do material que ultrapassam a escala micrométrica. Conforme os resultados apresentados, o compósito produzido com Ti+5NbC apresentou um valor de macro dureza superior ao Ti sem reforço. Esse aumento na dureza é frequentemente esperado para os compósitos [5], pois, ao adicionar partículas duras de reforço, a macro dureza tende a ser superior a do material sem reforço. Contudo, o compósito produzido com Ti-40Nb+5NbC apresentou uma menor macro dureza em comparação com a liga Ti-40Nb sem reforço. Como em ambos os compósitos o agente de reforço foi o mesmo, o TiC, e com teores de reforço similares, em torno de 8,5 %, as tendências opostas observadas com a macro dureza podem ser associadas com a principal diferença estrutural dos compósitos: matriz α para a condição Ti+5NbC e matriz β para a condição Ti-

40Nb+5NbC. A literatura sugere que as ligas de Ti-Nb do tipo β tendem a apresentar menor dureza que as ligas de Ti-Nb do tipo α [36], [39], [140], [141], [144], [152]. Essa pode ser a principal razão para a menor dureza do compósito de Ti-40Nb+5NbC em comparação com o compósito de Ti+5NbC.

Por outro lado, é importante destacar que a dureza da liga Ti-40Nb, que é predominantemente β , foi superior ao Ti sem reforço, que tem somente a fase α . Neste caso, como a comparação é entre uma liga e um metal puro, o aumento na dureza pode ser associado ao endurecimento por solução sólida. Esse mesmo efeito também deve ser considerado no aumento de dureza do compósito Ti+5NbC em comparação com o Ti sem reforço, pois a fase α da matriz do compósito possui Nb em sua composição, conforme constado na análise microestrutural, sendo assim, essa fase α é resultante de uma solução sólida de Ti-Nb.

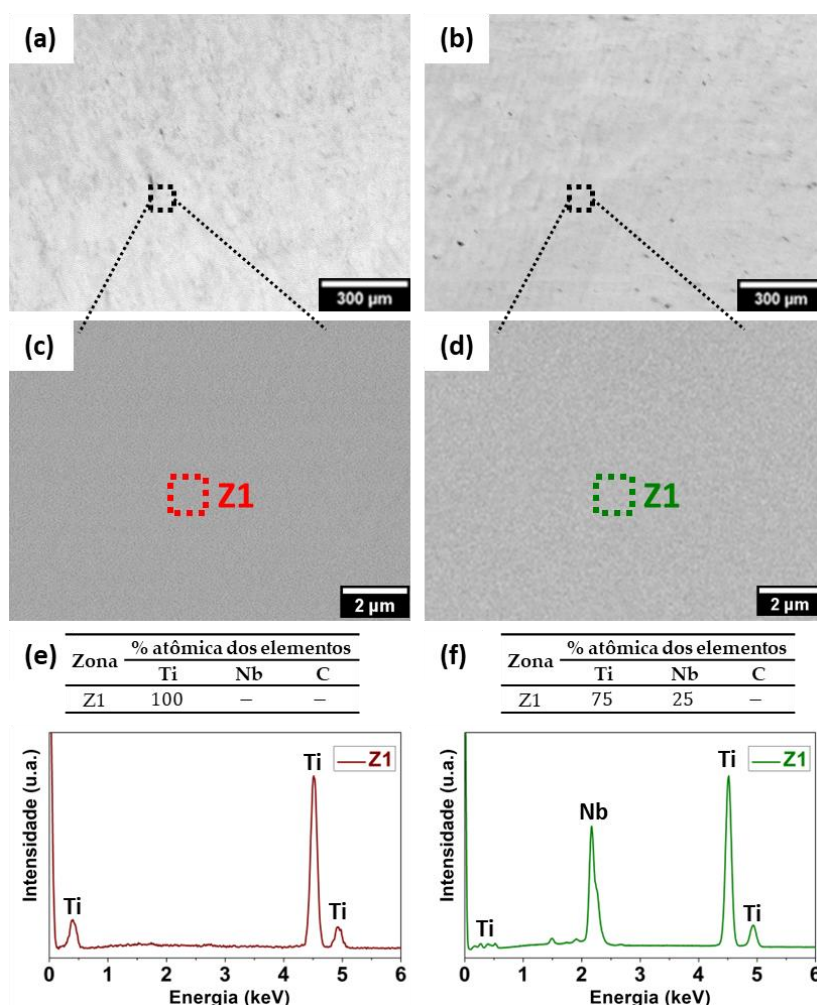


Figura 5.3. Análises microestruturais, sendo os itens (a), (c) e (e) referentes ao Ti sem reforço, enquanto os itens (b), (d) e (f) se referem à liga Ti-40Nb sem reforço, onde: (a) e (b) são imagens obtidas em microscópio óptico; (c) e (d) são imagens obtidas em MEV; (e) e (f) são os resultados EDS para as zonas representadas em (c) e (d), respectivamente.

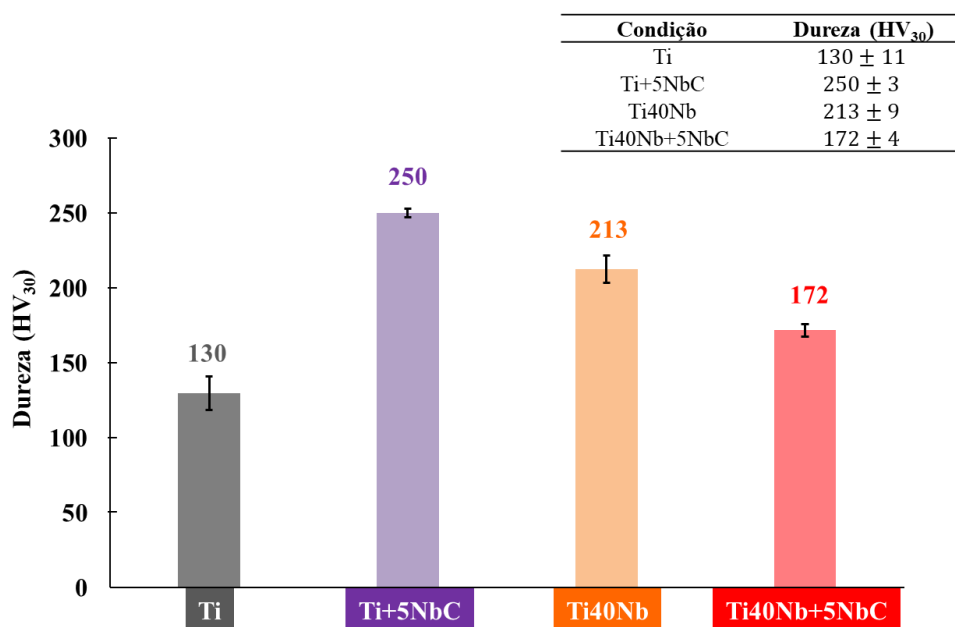


Figura 5.4. Resultados de macro dureza Vickers.

A menor dureza do compósito produzido com Ti-40Nb+5NbC em comparação com a liga Ti-40Nb pode ser associada com o aumento no teor de Nb presente na matriz metálica do compósito. Conforme a análise de EDS revelou (Figura 5.2), o teor de Nb na matriz metálica foi de 29 % at., que equivale a aproximadamente 45 % em peso de Nb, ou seja, 5 % a mais que na liga sem a adição de NbC. Com esse acréscimo, pode ser esperado uma diminuição na ocorrência de fases metaestáveis distintas da fase β , como, por exemplo, a fase ω , que tem sido reportada na literatura para ligas com teores intermediários de Nb e que, apesar de dificilmente serem detectadas em análises de DRX, podem aumentar consideravelmente a dureza da liga [21], [42], [102], [103], [153]. Outro fator que pode influenciar na dureza é a porosidade, contudo, com as análises microestruturais, não foi constatada uma porosidade significativa do compósito em comparação à liga no estado bruto de fusão.

Para aprofundar a investigação dos comportamentos mecânicos dos compósitos, os resultados de dureza obtidos com os experimentos realizados utilizando cargas inferiores a 30 kgf foram essenciais para analisar a dureza variando a escala de macro para micrométrica. Com a menor carga aplicada, que foi igual a 0,03 kgf, as penetrações ocorridas durante os ensaios de dureza possibilitaram selecionar regiões microestruturais distintas nos compósitos, ou seja, permitiram realizar medidas em regiões onde há o reforço e em regiões mais distantes do reforço. Assim, os valores obtidos com as medidas realizadas em regiões onde se encontram os precipitados de TiC foram atribuídos à dureza do reforço, enquanto os valores obtidos com as medidas realizadas em regiões mais

distantes dos precipitados de TiC, foram atribuídos à dureza da matriz. A mesma lógica espacial foi utilizada com o aumento progressivo da carga aplicada na medida de dureza. Desta forma, a Figura 5.5 apresenta os resultados de dureza obtidos com as medidas realizadas aplicando 0,03, 0,05, 0,1 e 0,5 kgf para as diferentes regiões (reforço e matriz) nos compósitos de Ti+5NbC e Ti-40Nb+5NbC. Conforme pode ser observado com as linhas de tendências traçadas no gráfico, com o aumento da carga aplicada, o resultado de dureza tende para um valor único resultante tanto para as medidas realizadas sobre as partículas, quanto para as medidas realizadas sobre a matriz. Além disso, com o aumento da carga aplicada até 0,5 kgf, os valores obtidos para dureza foram similares aos valores obtidos com a carga aplicada de 30 kgf para os dois compósitos (vide resultados apresentados na Figura 5.4).

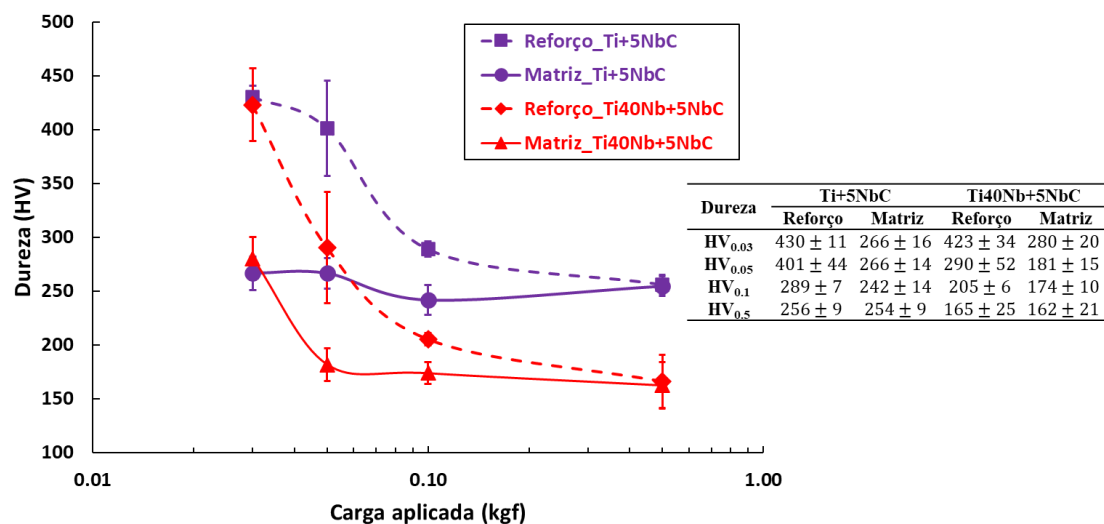


Figura 5.5. Resultados de micro dureza Vickers para as diferentes regiões microestruturais dos compósitos.

Outra observação importante que pode ser destacada com a Figura 5.5 consiste na elevada dureza registrada com as medidas realizadas com 0,03 kgf na região do reforço, onde valores similares foram registrados para ambos os compósitos, acima de 400 HV_{0.03}. Essa similaridade nos valores está de acordo com a caracterização estrutural dos compósitos apresentada no tópico anterior, pois ambos os compósitos apresentaram a mesma fase como agente de reforço, o TiC, e com teores similares de reforço, em torno de 8,5 % em volume. Essa elevada dureza em escala micrométrica obtida com o reforço pode influenciar no comportamento dos compósitos durante o desgaste mecânico. Por outro lado, com relação à diminuição nos valores de dureza do reforço com o aumento da carga aplicada, esse efeito pode ser associado com o pequeno tamanho de partícula

conforme descrito na caracterização estrutural. Com relação às medidas realizadas na matriz, vale ressaltar que essas medidas podem ter sofrido influência de precipitados que estejam com alta proximidade sub superficial à região onde a pirâmide de diamante realizou a penetração, de tal modo que o reforço tenha influenciado no valor de dureza, mas não foi observado no microscópio óptico durante a medida.

5.2.3. Corrosão

A Figura 5.6 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica representativas das condições estudadas (Ti, liga Ti-40Nb e seus respectivos compósitos produzidos com a adição de NbC). No geral, os comportamentos dos quatro materiais estudados foram similares. Na região de potencial mais negativo, uma diminuição da densidade de corrente ocorreu conforme maiores foram os valores de potencial aplicado, seguindo uma tendência ao valor zero para a densidade de corrente. De acordo com as setas indicadas na Figura 5.6, nesta região da curva onde a densidade de corrente tende a zero, o valor de potencial pode ser chamado de potencial de corrosão ($E_{(i=0)}$). Para o comportamento estudado em valores de potencial aplicado abaixo do potencial de corrosão, tem-se o domínio catódico, enquanto, para a região da curva de polarização onde os valores de potencial são superiores ao potencial de corrosão, tem-se o domínio anódico.

Na região de domínio anódico, com o aumento do potencial aplicado, inicialmente se observa um aumento na densidade de corrente, até se atingir uma estabilização destes valores, frequentemente denominada de platô de passivação. Esse comportamento é tipicamente esperado para os metais que apresentam passivação, como o Ti e as suas ligas, devido a formação de um filme óxido em suas superfícies que promove uma proteção à corrosão (ou seja, evita que a densidade de corrente continue aumentando com a elevação do potencial aplicado). No entanto, para as condições Ti+5NbC, Ti-40Nb e Ti-40Nb+5NbC, pode ser observado um aumento nos valores de densidade de corrente ocorrido em potenciais mais elevados, respectivamente, em torno de 1,14, 1,12 e 1,05 $V_{Ag/AgCl}$. Esse aumento na densidade de corrente pode ser associado com uma dissolução do filme óxido que tem sido observada para os metais passivos quando há alto teor de elementos de liga, sendo a ocorrência em potenciais mais baixo quanto maior for a heterogeneidade química [103], [142], [143]. Essa tendência reportada na literatura é a mesma observada com a Figura 5.6, de modo que, para a curva de Ti sem reforço, o comportamento passivo se mantém até o máximo potencial aplicado durante o ensaio,

enquanto o compósito de Ti-40Nb+5NbC, que foi o material estudado que possui a maior complexidade em sua composição química, seu comportamento passivo foi o mais curto.

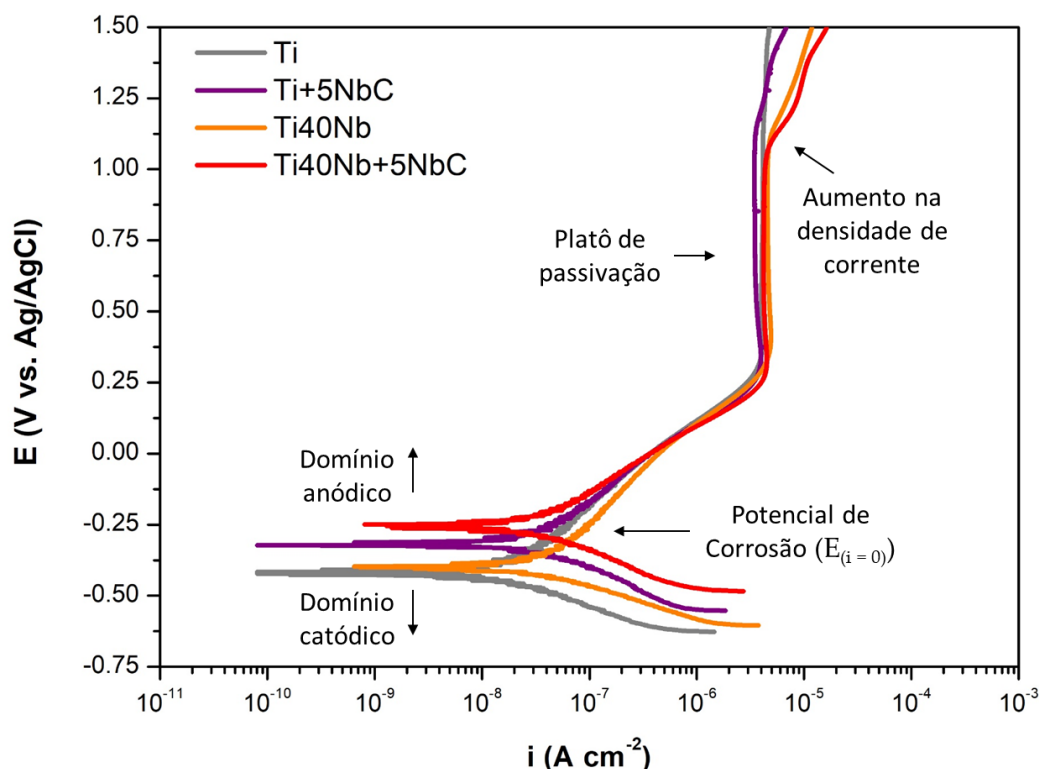


Figura 5.6. Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas com os ensaios realizados em PBS a 37 ± 2 °C.

Com os ensaios de polarização potenciodinâmica realizados em três amostras para cada condição de material estudada, a Tabela 5.2 foi obtida e apresenta os valores de média e de desvio padrão para o potencial de corrosão ($E_{(i=0)}$) e para a densidade de corrente de passivação (i_{pass} , valor da densidade de corrente quando o potencial aplicado foi de + 0,5 V_{Ag/AgCl}). Os valores obtidos revelaram que a adição de NbC promoveu um aumento no potencial de corrosão, tanto para o Ti, quanto para a liga Ti-40Nb. Esse resultado indica que os compósitos produzidos possuem menores tendências à corrosão do que o Ti e a liga sem reforço. Com relação à densidade de corrente de passivação, os valores obtidos foram aproximadamente iguais para os quatro materiais estudados, de modo que, ao considerar os desvios padrões, as faixas de valores ficaram sobrepostas, com exceção do compósito produzido com Ti+5NbC, que apresentou uma densidade de corrente de passivação significativamente menor. Esses resultados demonstraram que o compósito de Ti+5NbC possui uma cinética de corrosão mais lenta, ou seja, uma maior resistência à corrosão, enquanto que os demais materiais apresentaram cinéticas de corrosão similares.

Em resumo, a adição de NbC para a produção dos compósitos não provocou deterioração nas propriedades de corrosão do Ti e da liga Ti-40Nb, ao contrário, foi observado um aumento na resistência à corrosão. Este efeito positivo, quando atingido com os compósitos, tem sido atribuído na literatura para diferentes causas possíveis, entre elas, o efeito de barreira física inerte promovido pela presença do reforço [128], [150]. Outra possível causa pode estar associada com uma maior estabilidade do filme óxido promovida pelo refinamento de grão da matriz metálica do compósito [154]. Estudos recentes realizados com compósitos que apresentavam o mesmo reforço que os compósitos desenvolvidos no presente trabalho, ou seja, os precipitados de TiC, demonstraram que essa fase não prejudica a resistência à corrosão do Ti [155], [156]. De um modo geral, o comportamento eletroquímico de compósitos exige estudos aprofundados para a consideração de características microestruturais, em regiões pontuais, como na interface matriz/reforço. Para tentar elucidar maiores detalhes dos comportamentos de corrosão dos materiais estudados, os resultados de corrosão obtidos com a espectroscopia de impedância eletroquímica foram discutidos a seguir.

Tabela 5.2. Resultados de potencial de corrosão ($E_{(i=0)}$) e de densidade de corrente de passivação (i_{pass}) obtidos com a polarização potenciodinâmica.

Condição	$E_{(i=0)}$ (V)	i_{pass} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)
Ti	$-0,38 \pm 0,04$	$3,9 \pm 0,3$
Ti+5NbC	$-0,29 \pm 0,03$	$2,9 \pm 0,6$
Ti-40Nb	$-0,40 \pm 0,04$	$4,2 \pm 0,6$
Ti-40Nb+5NbC	$-0,27 \pm 0,03$	$4,4 \pm 0,4$

O diagrama de Nyquist apresentado na Figura 5.7(a) e o diagrama de Bode apresentado na Figura 5.7(b) foram gerados com os resultados de EIS. No diagrama de Nyquist, quanto mais largo é o diâmetro do semicírculo formado pela curva, maior é a resistência à corrosão. Desta forma, pode se observar que os maiores diâmetros foram registrados para os compósitos, sendo o maior diâmetro do compósito da condição Ti+5NbC, enquanto que o menor diâmetro entre todas as condições estudadas ficou com a liga Ti-40Nb sem reforço.

Já para o diagrama de Bode, quanto maior é o valor da frequência, o ângulo de fase tende à 0° e o valor do módulo da impedância tende a ficar constante, sendo este valor frequentemente associado à resistência elétrica promovida pelo eletrólito durante o ensaio de EIS. Com relação à faixa de valores intermediários de frequência, o ângulo de

fase tende a se aproximar a -90° , de modo a indicar um comportamento passivo comumente encontrado para filmes óxidos compactos. Quanto mais distante estiver o ângulo de fase de -90° , menor é a qualidade do filme óxido. Conforme pode ser observado, as curvas do Ti sem reforço e do Ti+5NbC foram as que se aproximaram mais de -90° (atingiram aproximadamente -80°), enquanto a curva da liga Ti-40Nb sem reforço foi a que ficou mais distante (atingiu em torno de -70°). Além disso, outra informação importante que pode ser observada no diagrama de Bode está relacionada aos valores da impedância quando a frequência tende à zero ($|Z|_{f \rightarrow 0}$), normalmente associada com a resistência à corrosão. Desta forma, de acordo com as curvas apresentadas, a maior resistência à corrosão foi registrada para o compósito produzido com Ti+5NbC, enquanto que a menor resistência foi registrada para a liga Ti-40Nb sem reforço.

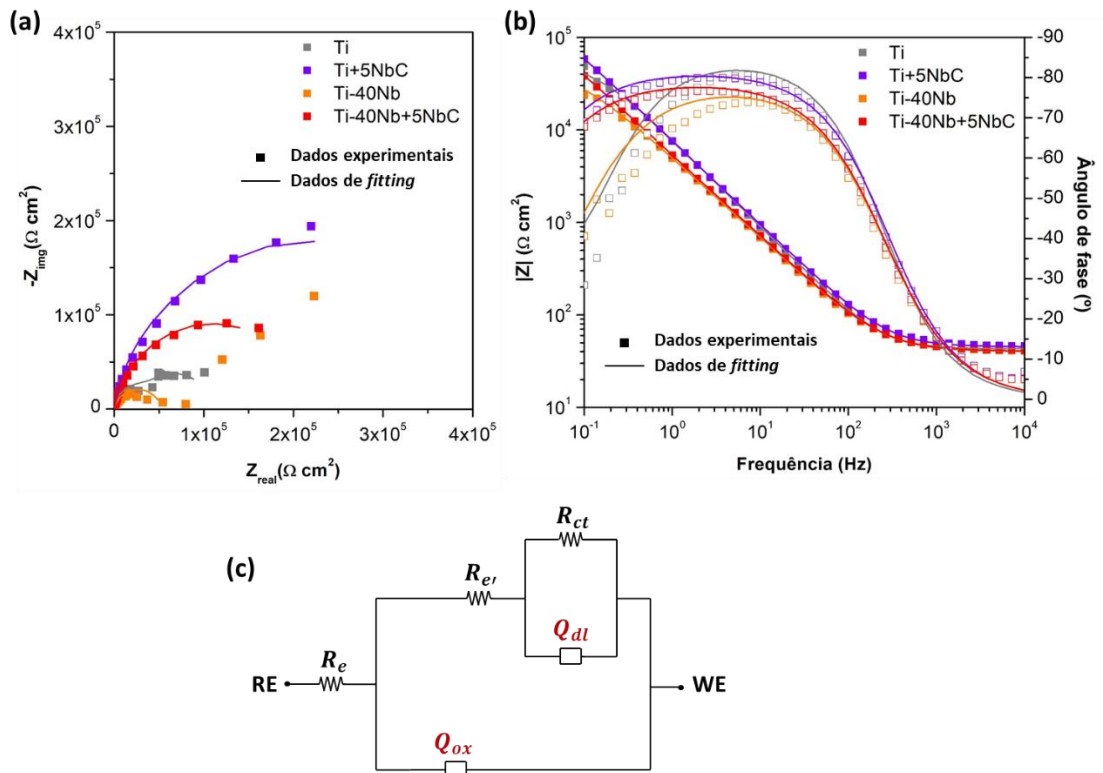


Figura 5.7. Resultados de EIS: (a) diagrama de Nyquist; (b) diagrama de Bode.

Os dados experimentais obtidos com os experimentos de EIS foram tratados com o software Nova da Metrohm (versão 2.1.3), que permitiu simular o comportamento de corrosão comparando com o comportamento típico de elementos de um circuito elétrico. Esse procedimento resultou nas curvas de *fitting* apresentadas nas Figura 5.7 (a) e (b), de modo que, para tanto, foi aplicado o circuito elétrico equivalente detalhado na Figura 5.7 (c). Conforme ilustrado, esse circuito equivalente foi composto por uma resistência associada ao eletrólito (R_e), uma resistência associada ao filme óxido (R_{ox}) em paralelo

com um elemento de fase constante (Q_{ox}) que permite analisar o comportamento capacitivo do filme óxido. Além disso, como o experimento foi realizado com as superfícies das amostras posicionadas na horizontal, o efeito de poros e outras descontinuidades superficiais pode ser acentuado com a gravidade impulsionando a penetração do eletrólito e, portanto, precisa ser considerado [125], [126], [157]–[159]. Desta forma, uma outra resistência foi adicionada ao circuito para representar o eletrólito no interior do defeito superficial (R_{el}), seguido por uma resistência associada ao fenômeno de transferência de carga resultante da corrosão localizada no defeito (R_{ct}), junto com o componente capacitivo (Q_{dl}) adicionado para representar a dupla camada de cargas que pode ser esperada para este fenômeno.

Com o circuito elétrico equivalente aplicado aos resultados de EIS, foi possível avaliar a qualidade dos filmes óxidos formados nas superfícies do Ti, da liga Ti-40Nb e dos compósitos. A avaliação do desvio em relação ao comportamento ideal de um capacitor é realizada com a impedância do elemento de fase constante (*constant phase element* – CPE), que é definida como $Z_{CPE} = [Y_0(jw)^n]^{-1}$. Neste caso, j é o número imaginário, w é a frequência angular, e n é o parâmetro de classificação do CPE, tal qual, n pode assumir um valor de -1 até $+1$. Quando $n = +1$, o CPE consiste em um capacitor, porém se $n = -1$, o CPE consiste em um indutor e, por fim, se $n = 0$, o CPE consiste em um resistor. Assim, para os casos em que $n \approx +1$, o CPE pode ser classificado como um capacitor não-ideal e o valor de Y_0 pode ser atribuído à capacitância do elemento (por exemplo, Q_{ox} do filme óxido).

Conforme os valores apresentados na Tabela 5.3, que foram obtidos com três amostras para cada condição, os valores de n do filme óxido estiverem próximos de $+1$ para as quatro condições estudadas, porém com uma diminuição nos valores conforme foi maior a adição de outros elementos químicos ao Ti, ou seja, n variou com a seguinte ordem: Ti > Ti+5NbC > Ti-40Nb > Ti-40Nb+5NbC. No geral, o valor de n é diretamente influenciado por características da superfície, como rugosidade e outros defeitos superficiais que podem influenciar na distribuição de cargas [160]. Desta forma, com o resultado alcançado, a diminuição no valor de n pode ser associada com o aumento da heterogeneidade microestrutural do substrato que, por sua vez, pode ter influenciado significativamente na qualidade do filme óxido.

A diminuição na qualidade do filme óxido ficou evidenciada com os valores obtidos para a capacitância do filme (Q_{ox}), que seguiu a mesma lógica, porém com a

tendência inversa à apresentada para os valores de n , pois quanto maior o valor da capacitância, menor é a proteção contra corrosão promovida pelo filme óxido. Assim, pode se assumir que a qualidade do filme óxido diminuiu com o aumento da complexidade da composição química do substrato, de tal forma que os valores de Q_{ox} apresentaram a seguinte tendência: $Ti < Ti+5NbC < Ti-40Nb < Ti-40Nb+5NbC$. Contudo, para uma análise estatisticamente rigorosa dos valores de Q_{ox} e de n_{ox} , ao considerar os desvios padrões, pode se constatar que não houve influência significativa promovida pela adição de NbC. Em outras palavras, as médias do Ti sem reforço não foram estatisticamente diferentes das médias do compósito de Ti+5NbC, bem como as médias da liga Ti-40Nb sem reforço também não foram estatisticamente diferentes das médias do compósito de Ti-40Nb+5NbC. Portanto, a diminuição na qualidade do filme óxido ocorreu com a liga Ti-40Nb em comparação com o Ti puro, independentemente da adição de NbC.

Tabela 5.3. Resultados obtidos com o fitting para os dados de EIS, indicando a capacitância e o parâmetro n do filme óxido.

Condição	Q_{ox} ($10^{-5} \text{ S s}^{-n} \text{ cm}^{-2}$)	n_{ox}
Ti	$2,3 \pm 0,2$	$0,937 \pm 0,007$
Ti+5NbC	$2,4 \pm 0,2$	$0,904 \pm 0,002$
Ti-40Nb	$3,5 \pm 0,3$	$0,879 \pm 0,010$
Ti-40Nb+5NbC	$4,2 \pm 0,7$	$0,851 \pm 0,016$

5.2.4. Tribocorrosão

As curvas representativas de cada condição estudada (Ti, liga Ti-40Nb e os respectivos compósitos) obtidas com os ensaios de tribocorrosão estão apresentadas na Figura 5.8. No gráfico superior da Figura 5.8 está a evolução do coeficiente de atrito (*coefficient of friction* – COF) durante a realização do desgaste mecânico, enquanto no gráfico inferior está a evolução do potencial elétrico antes, durante e depois do desgaste mecânico. Conforme descrito na sessão de materiais e métodos, o ensaio só foi realizado após se atingir a estabilização do potencial da amostra submersa no eletrólito em circuito aberto ($\Delta E < 0,06 \text{ V/h}$). Essa estabilização está representada na Figura 5.8 com os três minutos que antecederam o início do desgaste mecânico, em cada experimento, conforme pode ser observado o patamar inicial em cada curva de evolução do potencial. Ao iniciar o desgaste mecânico, conforme sinalizado no gráfico, ocorreu uma queda brusca no

potencial de todas as condições estudadas, que indica a quebra do filme óxido na superfície da amostra. Conforme pode ser observado, a maior queda no valor de potencial ocorreu com a liga Ti-40Nb, a qual se manteve com os menores valores durante toda a realização do desgaste, em comparação com os demais materiais. Um comportamento similar foi obtido com o Ti sem reforço, porém registrando valores de potencial ligeiramente mais elevados que os da liga Ti-40Nb.

Com relação aos compósitos, foi observada uma tendência diferente dos materiais sem reforço, que foi o aumento gradual no valor de potencial ocorrido durante a realização do desgaste mecânico. O compósito da condição Ti-40Nb+5NbC, inicialmente, apresentou uma queda no valor de potencial semelhante à ocorrida com a liga Ti-40Nb (atingindo valores próximos de $-0,9 V_{Ag/AgCl}$), mas, logo em seguida, o potencial começou a subir, ultrapassando os valores de potencial do Ti sem reforço, e chegando próximo de $-0,5 V_{Ag/AgCl}$. O aumento gradual no potencial também ocorreu com o compósito da condição Ti+5NbC, que atingiu, ao final do desgaste mecânico, os valores mais nobres entre todas as condições estudadas, próximos de $-0,4 V_{Ag/AgCl}$. Esses resultados significaram uma menor tendência à corrosão durante o desgaste mecânico para os compósitos, em comparação com o Ti e a liga Ti-40Nb.

Desta forma, o efeito promovido pela adição de NbC pode ser diretamente relacionado com o aumento no potencial durante o desgaste nos compósitos. Conforme a adição de NbC promoveu a precipitação de TiC como agente de reforço, de acordo com a literatura, esse tipo de precipitado nos compósitos tem promovido um efeito conhecido como *load-carrying* [126], [146], [150], [157], [159]. Em resumo, esse efeito se baseia na diferença de dureza entre o reforço e a matriz metálica, de modo que, como o precipitado possui a maior dureza, o reforço passa a suportar o contato do contra corpo durante o desgaste mecânico. Desta forma, o comportamento de desgaste dos compósitos na Figura 5.8 pode ser compreendida, sendo que, após ocorrer a quebra do filme óxido no início do desgaste, o reforço passou a suportar gradativamente em maior intensidade o contato estabelecido com o contra corpo, protegendo a matriz metálica e viabilizando a reconstituição do filme óxido sem que esse seja novamente danificado pelo contra corpo.

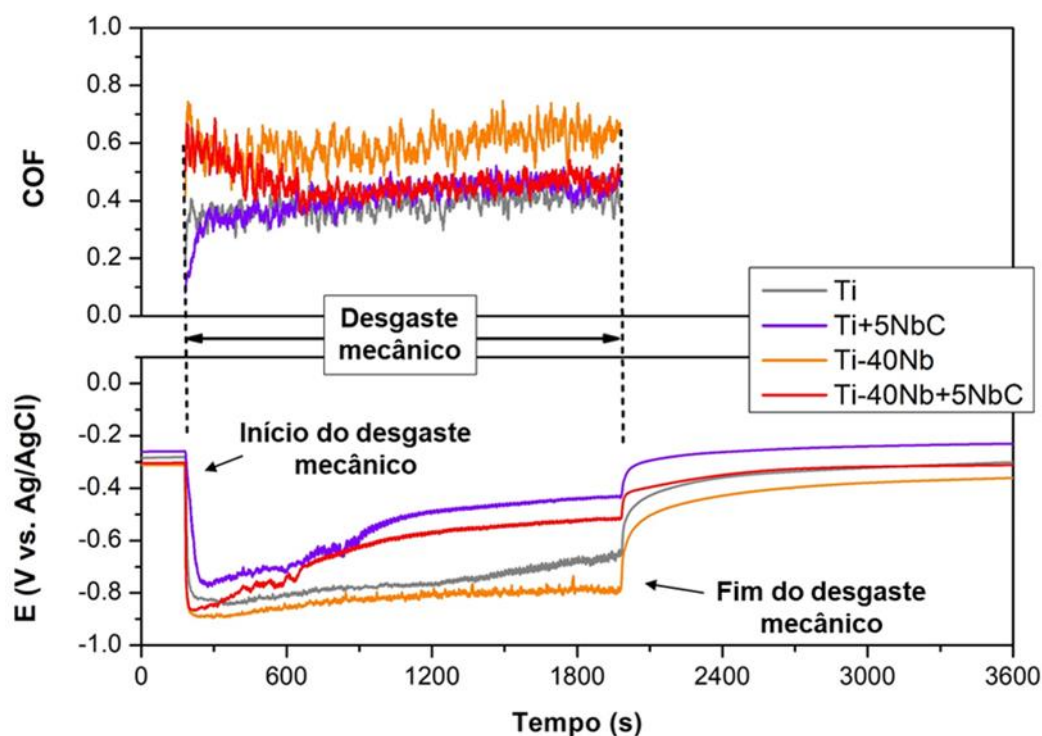


Figura 5.8. Evolução do COF durante o desgaste mecânico e evolução do potencial antes, durante e depois do desgaste mecânico.

Outra característica importante que pode ser destacada com as curvas de evolução do potencial durante os ensaios de tribocorrosão se refere ao comportamento logo após o final do desgaste mecânico. Conforme pode ser observado na Figura 5.8, os compósitos retornaram de forma mais rápida para os valores de potencial apresentados antes do início do desgaste mecânico, indicando que esses compósitos possuem maior capacidade de repassivação (ou seja, capacidade de recuperação do filme óxido) do que o Ti e a liga Ti-40Nb sem reforço. Essa repassivação acelerada está de acordo com o efeito de *load-carrying* discutido anteriormente, ou seja, a recuperação do filme óxido pode ter iniciado antes de ter cessado o deslizamento do contra corpo, pois o reforço possibilitou essa recuperação durante o desgaste.

Com relação às curvas de evolução do COF, os maiores valores foram registrados com a liga Ti-40Nb sem reforço, enquanto que os menores valores foram registrados com o Ti e com o compósito da condição Ti+5NbC. Uma característica exclusiva do compósito da condição Ti-40Nb+5NbC ocorreu em sua evolução do COF, pois seus valores se iniciaram em torno dos mesmos valores apresentados pela liga Ti-40Nb sem reforço. Porém, logo após os primeiros minutos de desgaste mecânico, os valores de COF deste compósito começaram a diminuir até se aproximar aos valores apresentados pelo Ti e pelo compósito de Ti+5NbC. Assim, com os experimentos realizados com três amostras

por condição, os valores de média e de desvio padrão foram estabelecidos para o COF e para o potencial durante o desgaste mecânico ($E_{\text{durante atrito}}$) e estão apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4. Resultados de COF e potencial durante o desgaste mecânico ($E_{\text{durante atrito}}$) obtidos com os ensaios de tribocorrosão.

Condição	COF	$E_{\text{durante atrito}}$ ($\mu\text{A cm}^{-2}$)
Ti	$0,39 \pm 0,05$	$-0,81 \pm 0,06$
Ti+5NbC	$0,39 \pm 0,09$	$-0,60 \pm 0,11$
Ti-40Nb	$0,60 \pm 0,05$	$-0,82 \pm 0,04$
Ti-40Nb+5NbC	$0,45 \pm 0,09$	$-0,63 \pm 0,11$

Conforme pode ser observado na Tabela 5.4, a liga Ti-40Nb sem reforço apresentou os valores de COF mais elevados. Desta forma, esse resultado revelou que a adição de NbC na liga promoveu uma redução no COF, pois o compósito produzido com Ti-40Nb+5NbC apresentou valores de COF inferiores aos da liga. Quanto menor é o COF, menor tende a ser o volume de removido por desgaste durante o ensaio. Com relação aos valores médios de potencial durante o desgaste mecânico ($E_{\text{durante atrito}}$), os compósitos apresentaram potenciais significativamente mais nobres que os registrados com o Ti e a liga Ti-40Nb sem a adição de NbC. Portanto, uma maior resistência à tribocorrosão pode ser atribuída aos compósitos desenvolvidos no presente estudo.

5.2.5. Volume de desgaste

Para cada amostra submetida ao teste de tribocorrosão, a pista de desgaste resultante foi analisada em microscópio óptico e em microscópio óptico Confocal. As imagens representativas para cada condição estudada (Ti, Ti+5NbC, Ti-40Nb e Ti-40Nb+5NbC) estão apresentadas na Figura 5.9. Comparando as imagens de microscopia óptica entre as diferentes condições, pode ser observado que as pistas de desgaste dos compósitos foram mais estreitas que as pistas de desgaste do Ti e da liga Ti-40Nb. Em destaque, a liga Ti-40Nb foi a condição que apresentou a pista de desgaste mais larga. Ao analisar as imagens obtidas em Confocal, os aspectos topográficos das pistas de desgaste foram comparados entre os diferentes materiais e, nitidamente, o Ti e a liga Ti-40Nb apresentaram pistas de desgaste mais profundas que seus respectivos compósitos produzidos com a adição de NbC.

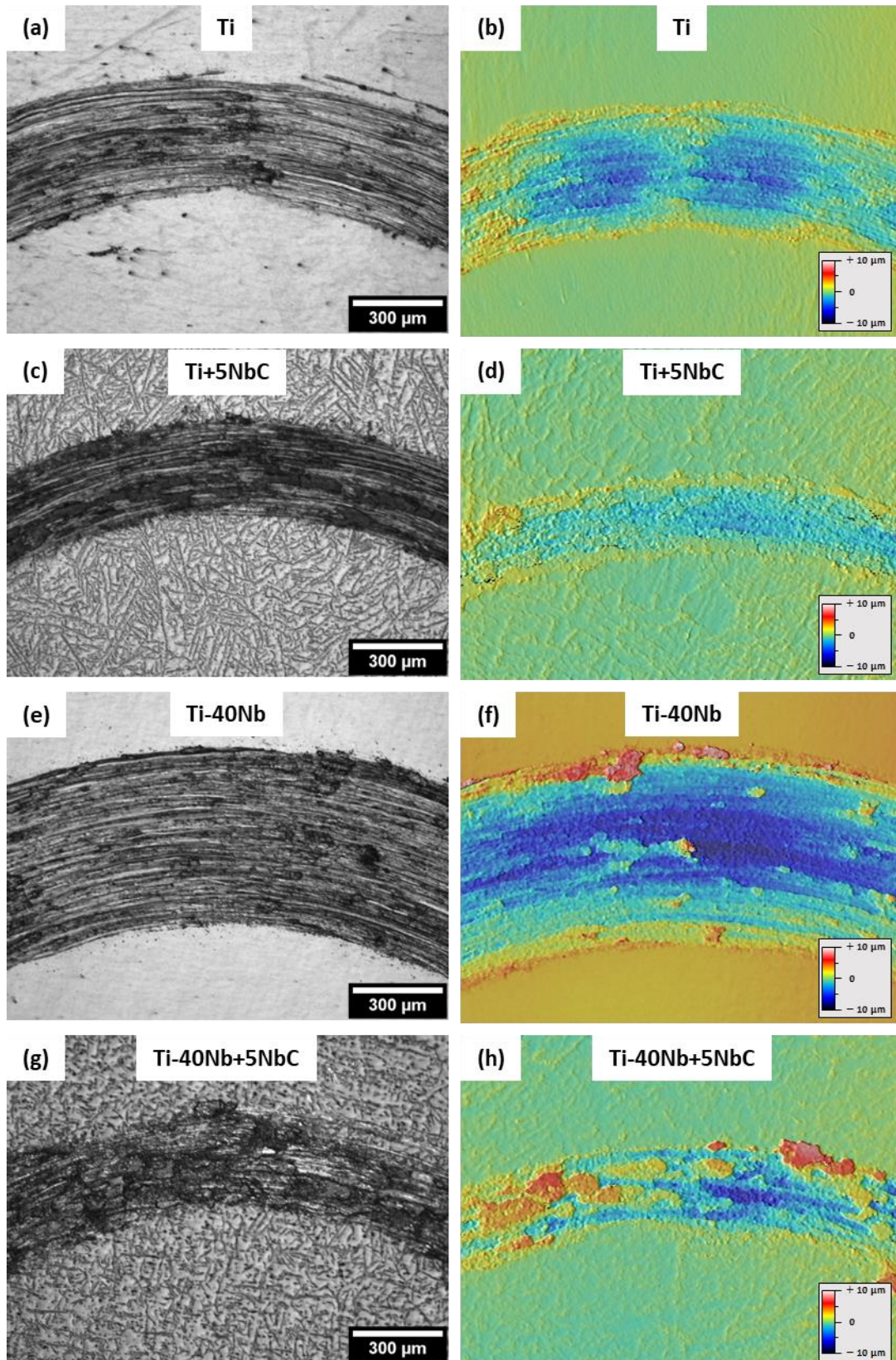


Figura 5.9. Imagens obtidas em microscópio óptico e em microscópio óptico Confocal, respectivamente para: (a) e (b), Ti sem reforço; (c) e (d), Ti+5NbC; (e) e (f), Ti40Nb; (g) e (h), Ti40Nb+5NbC.

As análises topográficas em microscopia óptica confocal permitiram estimar os valores de média e de desvio padrão para o volume de desgaste de cada material, a partir dos resultados obtidos com três amostras por cada material estudado. Os resultados de volume de desgaste estão apresentados na Tabela 5.5 e revelaram que o compósito produzido com Ti+5NbC teve o menor volume de material removido devido ao desgaste. Em comparação com o Ti sem reforço, a adição de NbC reduziu o volume de desgaste em mais de 50%. Uma redução similar também ocorreu com a liga Ti-40Nb, pois o compósito produzido com Ti-40Nb+5NbC registrou aproximadamente a metade do valor de volume de desgaste apresentado pela liga sem reforço. Em resumo, devido a adição de 5 % em volume de NbC durante a fusão, os compósitos produzidos se demonstraram mais resistentes à tribocorrosão do que o Ti e a liga Ti-40Nb sem a adição de NbC.

Tabela 5.5. Resultados de volume de desgaste após ensaios de tribocorrosão.

Condição	Volume de desgaste (mm³)
Ti	0,008 ± 0,001
Ti+5NbC	0,003 ± 0,001
Ti-40Nb	0,015 ± 0,001
Ti-40Nb+5NbC	0,008 ± 0,002

Para compreender o comportamento de tribocorrosão dos compósitos, todos os resultados obtidos neste estudo podem ser conectados e discutidos em conjunto. Em primeiro lugar, existe uma correlação bem conhecida entre dureza e resistência ao desgaste estabelecida com a lei de Archard para materiais monolíticos, a qual sugere que o volume de desgaste tende a ser inversamente proporcional à dureza [47]. Assim, considerando os resultados de tribocorrosão apresentados na Figura 5.8, o efeito *load-carrying* foi atribuído à diminuição do COF e ao aumento do potencial durante o desgaste. Este efeito *load-carrying* pode ser relacionado com os resultados de dureza, que demonstraram a elevada micro dureza ao redor das partículas de TiC para ambos os compósitos. Por outro lado, o compósito produzido com Ti-40Nb+5NbC apresentou baixa macro dureza que foi atribuída à fase β mais rica em Nb. Portanto, observando a Figura 5.9 e a Tabela 5.5, a menor remoção de material nos compósitos em comparação aos materiais metálicos sem reforço foi obtida com a proteção promovida pelas partículas duras de TiC presentes na microestrutura dos compósitos.

No estudo apresentado no capítulo anterior e recentemente publicado [151], pistas de desgaste mais finas foram alcançadas com os TMCs produzidos em condição *in-situ* em comparação com Ti sem reforço. Esse estudo também demonstrou que, quanto maior a adição de NbC, maior foi a estabilização da fase β , diminuindo a macro dureza dos TMCs mesmo com o aumento no teor de reforço (fase dura). Esses resultados estão de acordo com o estudo do presente capítulo, reiterando a cautela necessária para correlacionar a resistência ao desgaste com a dureza no caso de materiais compósitos. Por fim, embora os compósitos produzidos com Ti+5NbC e Ti-40Nb+5NbC tenham demonstrado promissores comportamentos contra a tribocorrosão, a realização de diferentes experimentos podem viabilizar uma investigação mais profunda sobre o sinergismo entre corrosão e desgaste. Por exemplo, investigar o desgaste mecânico realizado sob condições potencioestáticas, tanto com aplicação de potenciais anódicos (permitindo avaliar a resistência dos filmes óxidos), quanto potenciais catódicos (para o comportamento mais relacionado ao bulk). De fato, novas direções de pesquisa foram criadas com o presente estudo, onde dois TMCs *in-situ* analisados na condição bruta de fusão se revelaram como potenciais candidatos para serem futuramente considerados na confecção de próteses resistentes à tribocorrosão.

5.3. Conclusões do capítulo

Dois TMCs *in-situ* reforçados com a fase TiC foram produzidos pelo processo de fusão a arco adicionando, de forma inovadora, 5 % em vol. de NbC durante a fusão do Ti cp e da liga β de Ti-40Nb. Assim, a condição Ti+5NbC resultou em um compósito de matriz de Ti- α , enquanto a condição Ti-40Nb+5NbC resultou em um compósito de matriz de Ti- β . Para ambos os compósitos, o reforço de TiC apresentou uma distribuição de tamanho de partícula inferior a 10 μm . A dureza, a corrosão e a tribocorrosão foram investigadas neste capítulo e proporcionaram as seguintes conclusões:

- As partículas de TiC apresentaram elevada micro dureza, com valores superiores a 400 HV_{0,03}. No entanto, a dissolução de Nb na matriz metálica contribuiu para uma menor macro dureza no compósito devido à adição de NbC na liga Ti-40Nb (aproximadamente 172 HV₃₀ para o compósito e 213 HV₃₀ para a liga sem reforço).
- Os compósitos apresentaram menores tendências à corrosão do que os materiais metálicos. Em especial, o compósito de matriz α teve a menor taxa de corrosão representada pela menor densidade de corrente de passivação ($2,9 \pm 0,6 \mu\text{A cm}^{-2}$).

- A adição de NbC diminuiu as tendências de corrosão durante o desgaste mecânico, pois houve um aumento no OCP durante o desgaste indicando o efeito *load-carrying* nos compósitos. Em outras palavras, a carga mecânica aplicada pelo contra corpo foi gradativamente carregada pelas partículas duras de TiC, protegendo as matrizes metálicas e permitindo a reconstituição do filme óxido.
- A maior resistência à tribocorrosão dos compósitos proporcionou uma diminuição no volume de material removido durante o desgaste em comparação com o Ti e a liga β de Ti-40Nb sem reforço. Portanto, os TMCs *in-situ* desenvolvidos no presente estudo podem ser classificados como candidatos promissores para aplicações biomédicas resistentes ao desgaste.

Capítulo 6. Investigação sobre a fase TiC obtida nos TMCs *in-situ* após fusão

6.1. Introdução ao capítulo

Os estudos apresentados nos capítulos anteriores demonstraram de forma inovador o desenvolvimento de compósitos com elevadas resistências à tribocorrosão visando a aplicação biomédica. O principal fator que contribuiu para aumentar a resistência ao desgaste sem afetar a resistência à corrosão do Ti e das ligas de Ti-Nb foi a condição *in-situ* obtida com a adição de NbC para a produção dos compósitos. Em outras palavras, os átomos de Nb e de C provenientes do NbC durante a sinterização [151] ou a fusão [161] desempenharam rotas de reação *in-situ* semelhantes, isto é, ambos os elementos reagiram com o Ti. A reação do C com o Ti resultou em TiC, enquanto a reação do Nb com o Ti resultou em solução sólida formando uma liga de Ti-Nb. Para os compósitos produzidos por fusão, a condição Ti+5NbC resultou em matriz metálica com cerca de 7% em peso de Nb (ou seja, uma liga de Ti-Nb), enquanto a condição Ti-40Nb+5NbC resultou em aproximadamente 45% em peso de Nb (portanto, a liga inicial ficou 5% mais rica em Nb). Consequentemente, a difusão do Nb promoveu o endurecimento por solução sólida na matriz metálica no primeiro caso (condição Ti+5NbC) e a estabilização da fase β no segundo caso (Ti-40Nb+5NbC). Esses efeitos foram investigados e discutidos nos capítulos anteriores, correlacionando os resultados de dureza, de corrosão e de tribocorrosão. No entanto, após explorar os comportamentos mecânicos, eletroquímicos e tribológicos, uma profunda investigação microestrutural sobre a fase TiC precipitada nos compósitos se mostrou necessária para complementar a compreensão sobre os estudos anteriores.

Desta forma, a técnica de difração retroespalhada de elétrons (EBSD) foi aplicada para analisar os compósitos produzidos via fusão com as misturas de Ti+5NbC e Ti-40Nb+5NbC. Essas análises permitiram discutir as características morfológicas do TiC precipitado *in-situ* em cada compósito, investigando a composição química e os parâmetros de rede desta fase, além de ratificar os cálculos de porcentagens de fases. Esse estudo foi recentemente publicado na Materials Letters, 349 (2023) 134794; doi: [10.1016/j.matlet.2023.134794](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.134794). Além disso, os esclarecimentos obtidos com esse estudo foram essenciais para a continuação da pesquisa de doutorado e motivaram a criação do presente capítulo.

6.2. Resultados e discussões

As micrografias representativas do compósito produzido por fusão da mistura de Ti+5NbC estão apresentadas na Figura 6.1. Na imagem obtida em MEV com o modo de elétrons retroespalhado (BSE), Figura 6.1 (a), pode ser observado o contraste nos tons de cinza sugerindo a existência de duas fases diferentes. O resultado da análise de EBSD para a identificação das fases, Figura 6.1 (b), comprovou a fase Ti- α para a região contínua na microestrutura e a fase TiC para as regiões descontínuas. Ao repetir as análises microscópicas em quatro regiões diferentes da amostra, foram estimados os valores de média e de desvio padrão para as porcentagens de fases. Desta forma, a fase TiC representou $9,1 \pm 1,9$ % em volume, enquanto o restante foi associado à fase α . Esses resultados concordaram com as porcentagens de fases apresentadas no capítulo anterior, que foram calculadas com o método de Rietveld aplicado aos resultados de DRX para o mesmo compósito (que indicou 9 % de TiC).

O mapa de contraste de banda (*band contrast* – BC) apresentado na Figura 6.1 (c) demonstrou a qualidade de ajuste nos padrões de Kikuchi para a região analisada, enquanto o mapa colorido de polo inverso (*inverse pole figure* – IPF) apresentado na Figura 6.1 (d) revelou a distribuição aleatória das diferentes orientações cristalográficas na micrografia. Por outro lado, essas análises comprovaram uma morfologia alongada para os pequenos grãos da fase TiC. Assim, essa característica morfológica foi utilizada para obter detalhes da fase TiC a partir de correlações bem estabelecidas na literatura. Ao considerar o diagrama binário Ti-C de equilíbrio de fases, uma reação eutética ocorre entre Ti e TiC no lado mais rico em Ti no diagrama [162]. Os pequenos grãos com forma alongada e fina é a morfologia típica do TiC eutético [96], [163]. Desta forma, de acordo com as imagens obtidos no presente estudo, a mistura Ti+5NbC aplicada na fusão resultou em compósito de matriz de Ti- α reforçada com a predominância de TiC eutético. Além disso, esse TiC eutético surge em condições de equilíbrio com a proporção atômica de Ti:C aproximadamente igual a 2:1, ou seja, uma composição altamente não estequiométrica. As análises de mapeamento realizadas por EDS indicaram que o elemento Ti ficou distribuído quase de forma homogênea ao longo de toda a amostra, conforme apresentado na Figura 6.1 (e), enquanto o C ficou concentrado exatamente onde foi detectada a fase TiC, conforme apresentado na Figura 6.1 (f), e o Nb ficou mais concentrado na região contínua associada à matriz de fase α , conforme apresentado na Figura 6.1 (g).

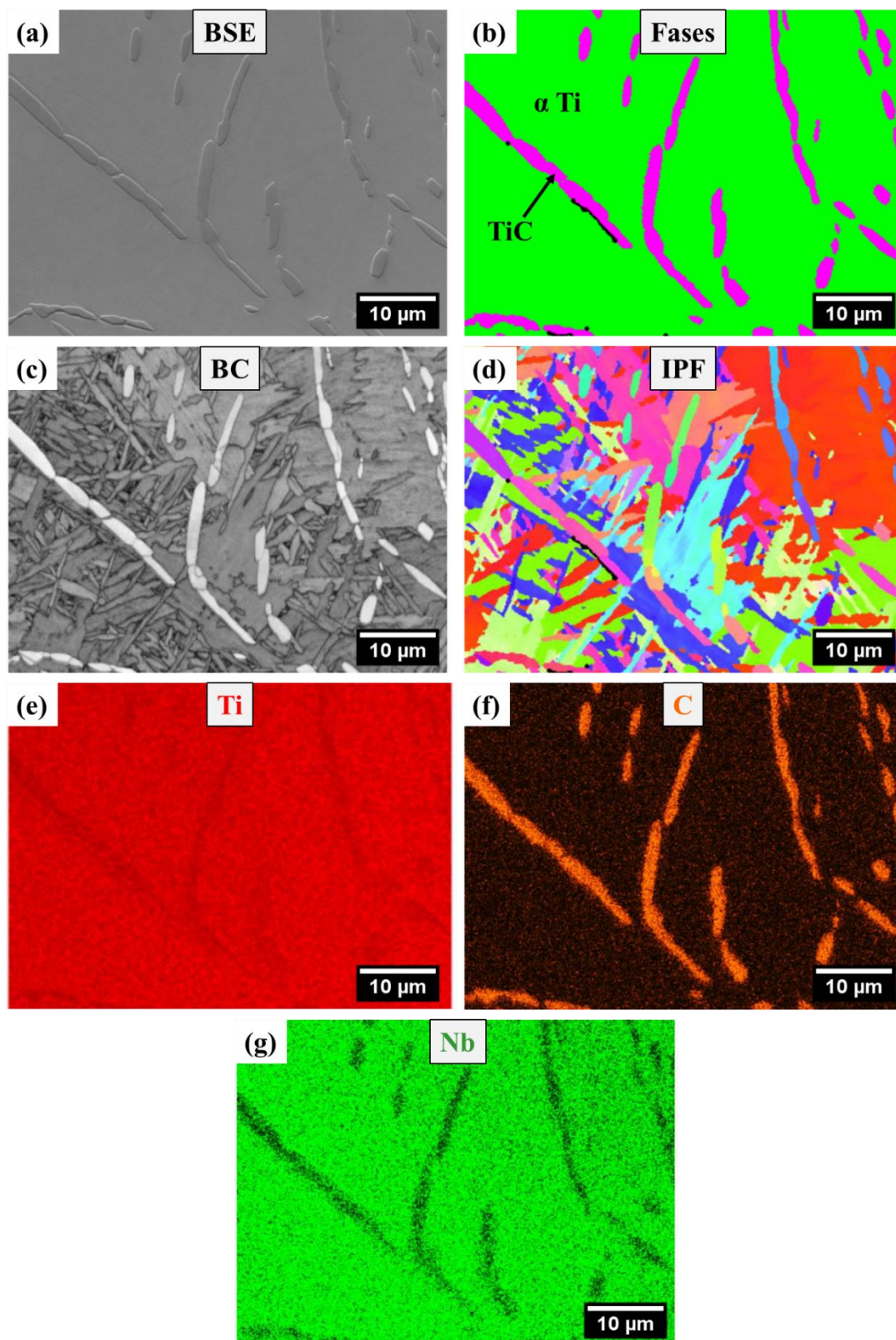


Figura 6.1. (a) Micrografia obtida em MEV no modo BSE para o compósito produzido com Ti+5NbC, junto com os respectivos mapas obtidos com as análises de EBSD para (b) as fases, (c) o contraste de banda (BC) e (d) a figura de polo inverso (IPF). Em seguida, também estão os mapas obtidos com as análises de EDS para os elementos (e) Ti, (f) C e (g) Nb.

As micrografias representativas do compósito obtido após a fusão de Ti-40Nb+5NbC estão apresentadas na Figura 6.2. De forma similar à microestrutura resultante da condição Ti+5NbC, a imagem obtida em MEV no modo BSE também demonstrou um contraste indicando a existência de duas fases, conforme pode ser observado na Figura 6.2 (a). Porém, para este compósito, a análise de EBSD, apresentada na Figura 6.2 (b), identificou a fase descontínua de TiC cercada pela fase de Ti- β , ao invés da fase de Ti- α . Ao analisar quatro regiões diferentes na microestrutura deste compósito, a fase TiC representou $9,8 \pm 2,0$ % em volume, sendo a porcentagem restante composta pela fase β . Esses resultados também foram convergentes com as porcentagens de fases calculadas com as análises de DRX apresentadas no capítulo anterior (8% de TiC).

Os mapas BC e IPF apresentados, respectivamente, nas Figura 6.2 (c) e (d) comprovaram a característica policristalina típica da condição bruta de solidificação. Entretanto, a condição Ti-40Nb+5NbC resultou em matriz β com tamanho de grão nitidamente maior do que a matriz α resultante da condição Ti+5NbC. Os grãos maiores da fase β eram esperados devido à sua maior taxa de crescimento de grãos do que a da fase α [164]. Paralelamente, o TiC na matriz β apresentou uma forma granular equiaxial, sendo essa morfologia nitidamente diferente do TiC presente na matriz α . De acordo com a literatura [96], [162], [163], essa morfologia quase simétrica do TiC obtida na condição Ti-40Nb+5NbC é a morfologia típica de TiC primário resultante de composições hipereutéticas de Ti:C. Em outras palavras, quando a proporção de Ti:C tem teor de C acima da composição eutética, a fase TiC pode se solidificar acima da temperatura eutética, sendo este o TiC primário. Como a linha liquidus na região hipereutética é maior que na hipoeutética, o TiC primário surge na forma de dendritas que ficam cada vez mais grossas no decorrer da solidificação, culminando na forma granular equiaxial ao final da solidificação. De fato, a proporção de Ti:C presente na composição química do compósito pode influenciar diretamente na formação da fase TiC. J. Zhang e colaboradores [96] estudaram a microestrutura de compósitos *in-situ* produzidos por fusão a arco com diferentes quantidades de Cr_3C_2 adicionadas ao Ti. Com os teores de 3 e 6% em peso de Cr_3C_2 , o compósito final apresentou o TiC eutético. Porém, ao adicionar 9 e 12% em peso de Cr_3C_2 , a proporção de Ti:C passou a ser hipereutética e, conseqüentemente, foi detectada na microestrutura do compósito o TiC granular equiaxial.

Desta forma, de acordo com a caracterização morfológica realizada no presente estudo, a fusão de Ti-40Nb+5NbC promoveu a precipitação de TiC hipereutético como agente de reforço na matriz de Ti- β .

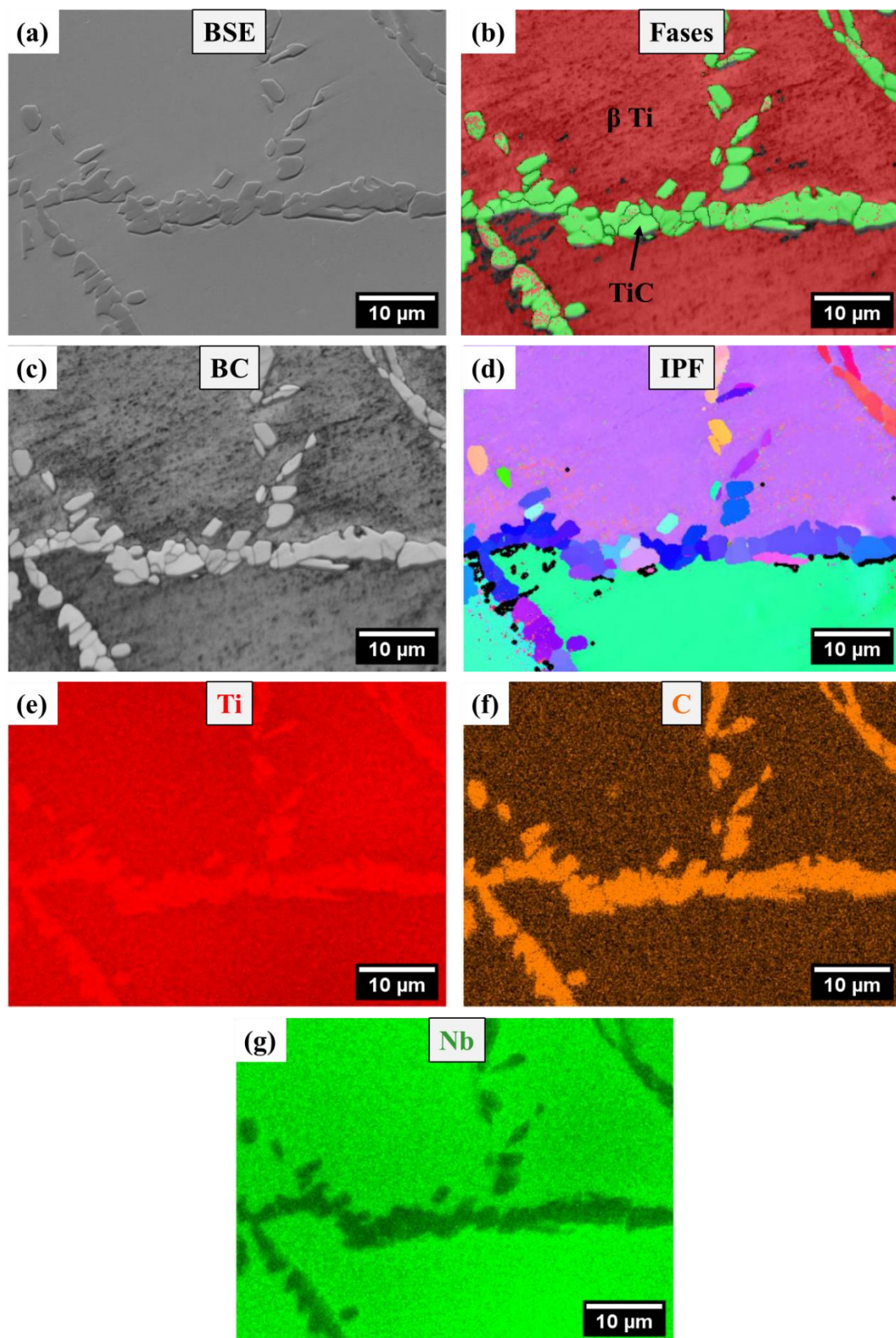


Figura 6.2. (a) Micrografia obtida em MEV no modo BSE para o compósito produzido com Ti-40Nb+5NbC, junto com os respectivos mapas obtidos com as análises de EBSD para (b) as fases, (c) o contraste de banda (BC) e (d) a figura de polo inverso (IPF). Em seguida, também estão os mapas obtidos com as análises de EDS para os elementos (e) Ti, (f) C e (g) Nb.

Os mapeamentos de EDS apresentados nas Figura 6.2 (e), (f) e (g) revelaram, respectivamente, que o elemento Ti foi detectado em todas as regiões da microestrutura do compósito produzido com Ti-40Nb+5NbC, enquanto o C ficou concentrado nas regiões de TiC e o Nb ficou concentrado na matriz.

Com a caracterização microestrutural proporcionada pelas análises de EBSD, as novas considerações discutidas no presente capítulo motivaram a reutilização dos resultados apresentados no capítulo anterior, que foram obtidos com o método de Rietveld aplicado nas análises de DRX. Em outras palavras, a partir das diferentes morfologias de TiC constatadas para as condições Ti+5NbC e Ti-40Nb+5NbC, os parâmetros de rede desta fase (TiC) foram analisados novamente e correlacionados com as novas descobertas.

De fato, ambos os compósitos apresentaram a estrutura cristalina esperada para o TiC, que se assemelha à estrutura do tipo NaCl (grupo espacial $Fm\bar{3}m$), onde os átomos de Ti se distribuem com arranjo cúbico de face centrada e os átomos de C ocupam os interstícios octaédricos. Teoricamente, essa estrutura tem o parâmetro de rede igual a 0,4327 nm [65]. No entanto, o TiC resultante da condição Ti+5NbC apresentou o parâmetro de rede de $0,4311 \pm 0,0001$ nm, enquanto a condição Ti-40Nb+5NbC resultou em TiC com o parâmetro de rede de $0,4322 \pm 0,0001$ nm. De acordo com a literatura científica, a variação no parâmetro de rede pode ser diretamente relacionada com a composição não estequiométrica do TiC. Em geral, os carbeto de metais de transição são altamente não estequiométricos e, por essa razão, TiC é frequentemente representado por TiC_x com x podendo assumir valores entre 0,5 e 1,0 [67]. Quanto maior for o valor de x, maior tende a ser o parâmetro de rede, sendo o parâmetro de rede teórico alcançado com a composição estequiométrica (ou seja, com $x = 1,0$). Por outro lado, a diminuição do parâmetro de rede ocorre com a diminuição de C presente na estrutura cristalina, podendo atribuir o menor parâmetro de rede para o TiC eutético (ou seja, $x = 0,5$).

Desta forma, ao comparar os valores de parâmetro de rede de TiC_x bem estabelecidos na literatura com os valores obtidos com os novos compósitos, o menor parâmetro de rede resultante da condição Ti+5NbC indica $x \leq 0,6$, enquanto o maior parâmetro da condição Ti-40Nb+5NbC indica $x \geq 0,7$ [67]. Essas considerações feitas a partir dos parâmetros de rede confirmaram as considerações feitas sobre a caracterização morfológica. Em resumo, Ti+5NbC resultou em TiC hipoeutético ou quase eutético (TiC_x com $x \leq 0,6$), que tem formato alongado, enquanto Ti-40Nb+5NbC resultou em TiC hipereutético (TiC_x com $x \geq 0,7$), que tem formato granular equiaxial.

Esses resultados devem ser considerados no desenvolvimento de novos TMCs com TiC como reforço, pois as propriedades da fase TiC podem variar drasticamente. Como exemplo, Hui Li e colaboradores [69] demonstraram recentemente que quanto menor o valor de x , maior tende a ser a dureza em TiC_x devido ao endurecimento promovido pelas vacâncias de C. Além disso, estudos passados demonstraram que os menores parâmetros de rede da estrutura TiC_x podem culminar em dureza acima de 2000 HV, enquanto que os maiores valores de parâmetro de rede podem reduzir pela metade o valor de dureza [68]. Portanto, os diferentes tipos de TiC comprovados no presente capítulo para os dois compósitos estudados podem contribuir para a compreensão dos resultados de dureza e de tribocorrosão apresentados no capítulo anterior. O compósito produzido com Ti+5NbC apresentou maior macro dureza e maior resistência à tribocorrosão do que o compósito produzido com Ti-40Nb+5NbC. Essa diferença entre os compósitos coincide com a discussão anterior, pois Ti+5NbC resultou em TiC quase eutético que tem maior dureza que o TiC hipereutético resultante na condição Ti-40Nb+5NbC.

6.3. Conclusões do capítulo

O estudo do presente capítulo investigou com análises de EBSD as microestruturas dos compósitos *in-situ* reforçados com TiC, que foram produzidos com 5 % em vol. de NbC adicionado durante a fusão a arco do Ti cp e da liga β de Ti-40Nb. Ambas as condições resultaram em compósitos bifásicos: Ti+5NbC resultou em matriz α reforçada com $9,1 \pm 1,9$ vol.% de TiC; Ti-40Nb+5NbC resultou em matriz β reforçada com $9,8 \pm 2,0$ vol.% de TiC. Além disso, embora a precipitação do TiC tenha ocorrido com distribuição macroscópica uniforme nas matrizes α e β , diferentes aspectos morfológicos do TiC foram identificados entre os dois compósitos. Na matriz α , o TiC exibiu a forma de pequenos grãos alongados, enquanto TiC exibiu a forma granular equiaxial na matriz β . Com base na literatura, essas morfologias foram diretamente relacionadas com as diferenças nas composições químicas dos compósitos. Portanto, quando o NbC foi adicionado ao Ti cp, a fração de Ti:C ficou na região hipoeutética ou quase eutética, mas quando o NbC foi adicionado na liga Ti-40Nb, TiC teve composição hipereutética. Como o TiC eutético pode alcançar o dobro da dureza de um TiC hipereutético, o presente estudo permitiu destacar os cuidados necessários a serem aplicados nas caracterizações de compósitos reforçados com TiC.

Capítulo 7. TMCs *in-situ* do tipo β produzidos por fusão: adições de NbC, NbB₂ e B₄C na liga Ti-40Nb

7.1. Introdução ao capítulo

Os estudos apresentados nos capítulos anteriores revelaram diferentes alternativas de TMCs que superaram os níveis de resistências à tribocorrosão do Ti e suas ligas visando a aplicação biomédica. Na verdade, o projeto de pesquisa do doutorado surgiu com o objetivo de desenvolver materiais altamente resistentes ao desgaste e à corrosão, em combinação com as propriedades mecânicas adequadas para a substituição parcial do tecido ósseo como, por exemplo, é esperado para a haste femoral da prótese de quadril. Como estratégia aplicada, a condição *in-situ* obtida durante a produção dos compósitos teve papel fundamental na obtenção dos elevados níveis de resistência ao desgaste, pois essa condição permite alcançar forte união interfacial entre a matriz e o reforço, impedindo que o reforço seja removido durante o deslizamento do contra corpo. Além disso, como a condição *in-situ* também pode promover alterações na matriz e no reforço, esperava-se manter os elevados níveis de resistência à corrosão do Ti e suas ligas por meio de maior compatibilidade eletroquímica entre as fases resultantes.

Contudo, para além da condição *in-situ*, a escolha do elemento Nb foi a base do projeto de pesquisa, desde sua concepção. Essa escolha ocorreu de acordo com os contemporâneos esforços realizados pela comunidade científica na busca de ligas de Ti que tenham baixo módulo de elasticidade, a fim de se aproximar dos valores apresentados pelo tecido ósseo para evitar o efeito de blindagem mecânica (ou *stress shielding*, que foi detalhado no capítulo 2). Baixos valores de módulo de elasticidade podem ser alcançados com as ligas de Ti do tipo β e, portanto, o Nb foi escolhido devido ao seu comportamento β -estabilizador. Assim, para obter elevada resistência à tribocorrosão sem comprometer as demais propriedades necessárias para a aplicação biomédica, a ideia de adicionar partículas duras (e de elevado módulo de elasticidade) em matriz do tipo β se mostra mais pertinente ao principal objetivo do doutorado.

Desta forma, o presente capítulo foi escrito para apresentar um estudo realizado com a adição de diferentes pós cerâmicos na liga Ti-40Nb, com o objetivo de produzir novos TMC *in-situ* do tipo β . Assim, ao final deste estudo, buscou-se apresentar novas alternativas promissoras para serem consideradas na confecção de implantes ósseos de longa duração. Uma dessas alternativas pode ser representada pelo compósito produzido com Ti-40Nb+5NbC, que foi caracterizado nos estudos apresentados nos dois capítulos

anteriores. O compósito resultante apresentou TiC como reforço precipitado de forma in-situ na matriz β e, conseqüentemente, elevada resistência à tribocorrosão foi alcançada, principalmente, devido às propriedades típicas dos carbeto metálicos.

Porém, além dos carbeto, os boretos metálicos também são amplamente indicados como materiais de elevada resistência ao desgaste. Portanto, para o presente estudo, 5% em volume de NbB₂ foi adicionado na liga Ti-40Nb durante a fusão, para comparar com o compósito anterior. Adicionalmente, a presença simultânea de boretos e carbeto como reforço em matriz metálica também tem sido indicada na literatura, conforme apresentado no Capítulo 2. Assim, um terceiro compósito foi produzido no presente estudo com a adição de 5% em volume de B₄C na liga Ti-40Nb. Os três compósitos foram comparados entre si e com a liga Ti-40Nb sem reforço aplicando caracterizações de fases, microestrutura, dureza, módulo de elasticidade, resistência à corrosão e resistência à tribocorrosão. Os tópicos a seguir apresentam os resultados e discussões, bem como as novas conclusões alcançadas neste estudo.

7.2. Resultados e discussões

7.2.1. Composição de fases, microestrutura e densidade

Na Figura 7.1 podem ser observados os difratogramas obtidos com as análises de DRX realizadas com a liga Ti-40Nb sem reforço e os três compósitos produzidos com NbC, NbB₂ e B₄C adicionados à liga Ti-40Nb. Os difratogramas alinhados verticalmente no canto esquerdo da Figura 7.1 representam os resultados para os ângulos de difração (2θ) obtidos com o varrimento realizado com passo de 0,04°, no intervalo de 20° até 80°, sendo o tempo de permanência de 1s em cada passo. Com relação aos difratogramas alinhados verticalmente no canto direito da Figura 7.1, esses resultados foram obtidos com o varrimento mais lento, ou seja, com o passo de 0,006° e o tempo de permanência de 1,6s varrendo o intervalo de 77° a 81°. Desta forma, os difratogramas da esquerda permitiram analisar as principais fases presentes nas amostras, enquanto os difratogramas da direita visaram investigar minuciosamente a presença da fase ω .

Conforme pode ser observado nos difratogramas da esquerda, a fase β foi predominante na liga Ti-40Nb, como esperado. Com a adição de NbC, a fase TiC resultou juntamente com a fase β , enquanto, com a adição de NbB₂, a fase TiB foi a fase resultante ao lado da fase β e, não obstante, a adição de B₄C promoveu a presença tanto da fase TiC quanto da fase TiB, juntamente com a fase β . Além disso, analisando os difratogramas da

direita, somente a liga Ti-40Nb sem reforço apresentou um pico entre 79° e 80°, que sugere a presença da fase ω .

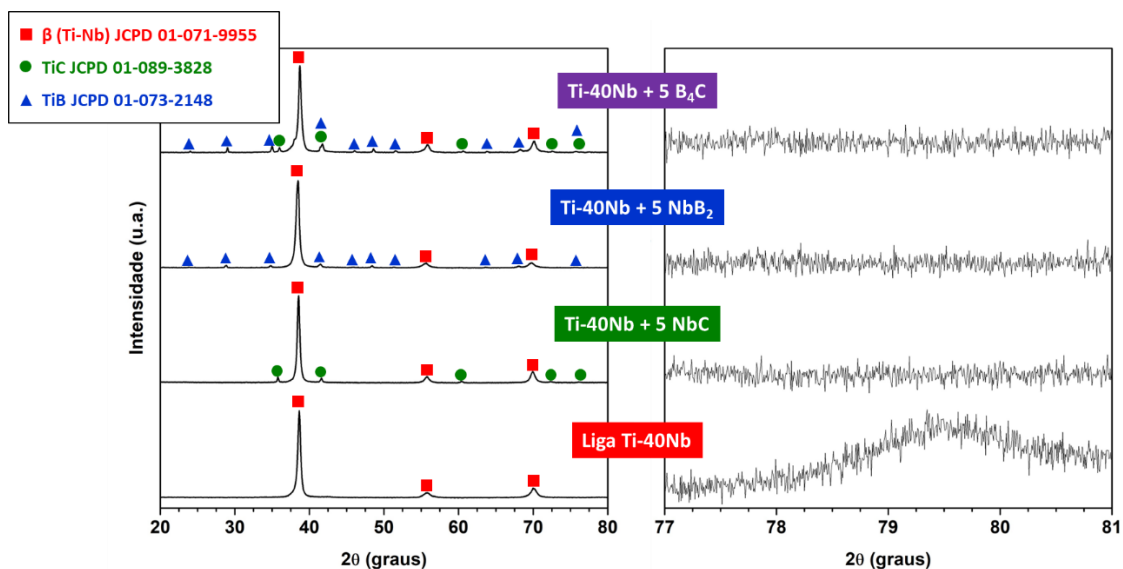


Figura 7.1. Resultados de DRX obtidos com as amostras brutas de fusão da liga Ti-40Nb sem reforço e da mesma liga, porém com NbC, NbB₂ e B₄C adicionados antes da fusão; à esquerda, DRX realizado com o passo de 0,04°/s e o tempo de permanência de 1,0s; à direita, passo de 0,006°/s e o tempo de permanência de 1,6s.

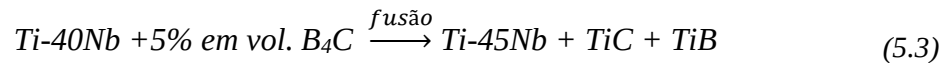
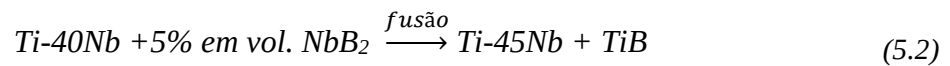
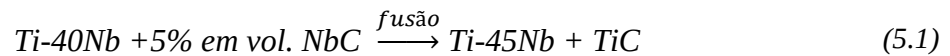
De modo geral, os resultados de DRX apresentam dois fatores importantes para serem discutidos no presente estudo e que devem ser considerados nas análises das caracterizações a seguir. Em primeiro lugar, as presenças dos picos de TiC e TiB em detrimento das ausências dos picos de NbC, NbB₂ e B₄C sugerem que reações *in-situ* ocorreram durante a fusão. Em outras palavras, as adições de NbC, NbB₂ e B₄C permitiram a produção de compósitos *in-situ*. Particularmente, a adição de B₄C promoveu a precipitação simultânea de TiC e TiB, que pode representar um compósito *in-situ* de matriz β com reforço híbrido de TiC e TiB.

Em segundo lugar, as adições de NbC, NbB₂ e B₄C também promoveram a supressão da fase ω . Este efeito deve ser atrelado ao enriquecimento de Nb promovido na fase β devido a adição de NbC, NbB₂ e B₄C. Na literatura científica, diversos trabalhos têm demonstrado a presença da fase ω em ligas de Ti-Nb para composições com teores intermediários de Nb, incluindo até a composição com 40% em peso de Nb [36], [41], [45], [165]. No entanto, acima deste teor, a fase ω tende a desaparecer, como tem sido reportado com a liga Ti-45Nb [45], [141].

No presente estudo, com as adições de NbC e NbB₂ feitas na liga Ti-40Nb, o aumento no teor de Nb deve ser esperado devido à presença deste elemento nas

composições dos materiais cerâmicos adicionados. Além disso, como os resultados de DRX indicaram as presenças de TiC e TiB nas amostras produzidas, o enriquecimento de Nb na fase β também pode ter ocorrido devido a diminuição no teor de Ti que estava inicialmente presente na liga Ti-40Nb, pois átomos de Ti reagiram com cada átomo de C e/ou B adicionado durante a fusão. Este efeito pode ter ocorrido de forma mais intensa com a adição de B₄C, pois, de acordo com a estequiometria, cada molécula de B₄C consome 5 átomos de Ti para resultar em moléculas de TiC e TiB, que foram as fases identificadas nos resultados de DRX.

Assim, como forma de transcrever tais considerações, as equações a seguir foram propostas baseadas no raciocínio discutido acima, de tal forma que, ao lado esquerdo de cada equação, ficaram os materiais preparados para a fusão, enquanto o lado direito resume o resultado de DRX com as amostras analisadas após a fusão. É importante ressaltar que a composição com 45% em peso de Nb foi estipulada para a liga resultante após a fusão considerando o balanço estequiométrico da equação e supondo que todos os átomos de Nb ficaram somente na liga, bem como todos os átomos de C ficaram no TiC e B no TiB. Embora possa ter ficado C e/ou B presente na liga como elemento intersticial ou, ainda, composições não equiatômicas de TiC e TiB tenham sido alcançadas, as equações propostas abaixo resumem os resultados da Figura 7.1 e consideram o desaparecimento da fase ω com a representação da transformação da liga Ti-40Nb em liga Ti-45Nb.



Para investigar as equações propostas acima e aprofundar a caracterização das fases obtidas após a fusão, os resultados de DRX foram analisados com o método de Rietveld, que permitiu estimar as porcentagens de cada fase junto com seus respectivos parâmetros de rede, conforme resumido na Tabela 7.1. Cabe ressaltar que as análises de Rietveld foram realizadas para os dados obtidos com o varrimento entre 20° e 80°, realizado com o passo de 0,04°/s, isto é, para os difratogramas apresentados no lado esquerdo da Figura 7.1. Desta forma, a fase ω não foi considerada na definição das porcentagens de fases, pois, devido à baixa intensidade do pico detectado somente na liga

Ti-40Nb sem reforço (mesmo com varrimento mais lento), a caracterização da presença desta fase se mostrou inviável com o método de Rietveld.

De fato, a fase ω , quando detectada, costuma estar presente em baixa quantidade e na forma de grãos de dimensões nanométricas descontinuamente dispersos em outra(s) fase(s), o que requer medidas de DRX com feixes de alta energia para viabilizar sua quantificação de forma precisa. Recentemente, S. Pilz e colaboradores [43] analisaram a liga Ti-40Nb com medidas de DRX realizadas em Sincrotron, que permitiu a aplicação de feixes de aproximadamente 104 keV colimados em área de 500 x 500 μm^2 . O estudo demonstrou que a liga Ti-40Nb não apresentou quantidade relevante da fase ω na condição recristalizada devido ao recozimento após a laminação a frio. Por outro lado, a fase ω foi encontrada somente após a realização de tratamento térmico de envelhecimento em patamar mínimo de 1 hora de duração, seguido de resfriamento rápido (em água), registrando teores inferiores a 10% de cristalitos com tamanho médio em torno de 10 nm. Assim, como o presente estudo utilizou amostras na condição bruta de fusão, os resultados da Tabela 7.1 foram estipulados sem considerar a fase ω , ou seja, adotando a aproximação de 0% de fase ω para toda as amostras.

Tabela 7.1. Resultados da análise de Rietveld.

Antes da fusão	Após a fusão					
	Fase β		TiC		TiB	
	%	Parâmetros (Å)	%	Parâmetros (Å)	%	Parâmetros (Å)
Liga Ti-40Nb	100	a = 3.288(1)	–	–	–	–
Ti-40Nb+5NbC	92	a = 3.291(1)	8	a = 4.322(1)	–	–
Ti-40Nb+5NbB₂	86	a = 3.295(2)	–	–	14	a = 4.626(1) b = 6.149(1) c = 3.077(1)
Ti-40Nb+5B₄C	62	a = 3.291(1)	7	a = 4.318(1)	31	a = 4.620(1) b = 6.147(1) c = 3.081(1)

Os dados apresentados na Tabela 7.1 alinharam importantes constatações aos resultados de DRX. Primeiro, comparando os parâmetros de rede da fase β , a liga sem reforço apresentou o menor parâmetro de rede. Esse aumento no parâmetro de rede da fase β ocorrido para os três compósitos reforça a tese de que as adições de NbC, NbB₂ e B₄C promoveram um enriquecimento no teor de Nb, pois essa tendência tem sido apontada na literatura para as ligas Ti-Nb do tipo β [45]. Recentemente, L. A. Alberta e

colaboradores [166] apresentaram a fase β da liga Ti-45Nb com parâmetro de rede levemente acima de 3,29 Å, para a liga produzida via fusão à arco e submetida em tratamento térmico de solubilização. Desta forma, os parâmetros de rede resultantes para a fase β nos compósitos podem indicar uma liga de Ti-Nb com teor acima dos 40% em peso de Nb da liga inicialmente preparada antes da fusão com as adições de NbC, NbB₂ e B₄C.

Com relação a fase TiC, o parâmetro de rede resultante para a adição de B₄C foi menor que o obtido com a adição de NbC. Tal diferença nos valores de parâmetro de rede da fase TiC podem estar relacionados com uma pequena variação no teor de C presente nesta fase, sendo que o valor mais baixo indica no mínimo a composição TiC_{0,67}, enquanto o valor mais alto indica a composição TiC_{0,70} [67]. Embora essa variação seja baixa, é importante considerar que quanto menor o teor de C, maior tende a ser a dureza da fase TiC, conforme demonstrado por Hui Li e colaboradores em estudo recente [69], em que tal endurecimento foi atribuído ao aumento de vacâncias de C.

Além disso, tanto a composição química nominal da condição Ti-40Nb+5NbC (em % atômica, 68,8Ti+27,4Nb+3,8C), quanto a da condição Ti-40Nb+5B₄C (em % atômica, 66,0Ti+22,6Nb+2,3C+9,1B) representam uma proporção de C:Ti acima da composição eutética de 3,1% de C, de acordo com o diagrama de equilíbrio de fases Ti-C [70]. Desta forma, os teores de C sugeridos para as fases TiC nos compósitos considerando os resultados de Rietveld estão de acordo com as condições de TiC hipereutéticos. Em estudo anterior [167], a caracterização microestrutural do compósito produzido com Ti-40Nb+5NbC comprovou a morfologia típica de TiC hipereutético, que segue a forma granular com simetria equiaxial devido a precipitação do TiC primário durante a solidificação (antes da precipitação do TiC eutético).

Por outro lado, as adições de NbB₂ e B₄C promoveram a precipitação da fase TiB, que tem estrutura cristalina ortorrômbica. No primeiro caso, a fase TiB apareceu junto com a fase β , enquanto no segundo caso a fase TiB apareceu junto com a fase β e a fase TiC. Comparando ambos os casos, os parâmetros de rede para a estrutura ortorrômbica foram semelhantes, sendo possível apenas apontar uma ligeira superioridade no parâmetro “a” do primeiro caso (adição de NbB₂), enquanto o segundo caso (adição de B₄C) apresentou o parâmetro “c” com o valor maior. Entretanto, ao calcular o volume da célula unitária, ambos os casos resultaram em 87,5 Å³ para a fase TiB. Esse valor foi maior que o valor encontrado na literatura para a fase ortorrômbica de TiB: 85,2 Å³ [81]. O aumento no volume pode ser relacionado com uma proporção de Ti:B mais rica em B,

tendo em vista que a literatura tem demonstrado uma tendência para maiores parâmetros de rede da fase TiB conforme o teor de B varia da composição hipoeutética para a composição hipereutética [90].

Analizando as composições nominais das misturas preparadas antes da fusão no presente trabalho, tanto a condição Ti-40Nb+5NbB₂ (em % atômica, 67,5Ti+26,3Nb+6,2B) quanto a condição Ti-40Nb+5B₄C representam a proporção de B:Ti acima da composição eutética, isto é, a razão B/Ti acima de 7,5 %. Em outras palavras, para ambas as condições, a composição esperada para a formação de TiB é hipereutética, mesmo sem considerar o teor de Ti consumido por C para a formação de TiC, como ocorreu no caso da adição de B₄C.

Outra informação importante obtida com a análise de Rietveld foi a estipulação de valores para as porcentagens de fases. Conforme pode ser observado na Tabela 7.1, a adição de NbC na liga Ti-40Nb resultou em 92% β e 8% TiC, enquanto a adição de NbB₂ resultou em 86% β e 14% TiB e a adição de B₄C resultou em 62% β , 7% TiC e 31% TiB. Portanto, embora os pós de NbC, NbB₂ e B₄C foram adicionados na liga Ti-40Nb com a mesma proporção volumétrica de 5 %, as proporções volumétricas de reforço obtidas após a fusão foram diferentes, principalmente, devido às diferentes fórmulas estequiométricas dos três materiais. Enquanto cada molécula de NbC tem somente um átomo de C disponível formar o reforço *in-situ*, cada molécula de NbB₂ tem 2 átomos de B e cada molécula de B₄C tem 4 átomos de B e 1 átomo de C. Essas considerações concordaram com os resultados de % de fases, justificando o aumento progressivo no teor de reforço obtido com NbC, NbB₂ e B₄C totalizando, respectivamente nesta ordem, 8%, 14% e 38%.

Para complementar as discussões realizadas com as análises de fases, as análises microestruturais foram fundamentais. Na Figura 7.2 podem ser observadas as imagens obtidas no MEV em modo BSE para os compósitos produzidos com as adições de NbC, NbB₂ e B₄C, bem como, ao lado de cada micrografia, estão os resultados de EDS obtidos conforme as zonas identificadas na respectiva imagem.

De acordo com os resultados de DRX discutidos anteriormente, todos os compósitos produzidos com a liga Ti-40Nb apresentaram a fase β como a única fase metálica. Analisando, em primeiro, o compósito produzido com a adição de B₄C, a imagem em modo BSE apresentou regiões descontínuas em tons mais escuros dispersas numa região contínua de tom mais claro. Entre as regiões escuras dispersas, duas morfologias diferentes foram observadas, sendo uma com simetria quase equiaxial (como partículas) e outra com simetria alongada (como agulhas). Com base na literatura [126],

os precipitados de TiC tendem a assumir morfologia de partículas, enquanto que os precipitados de TiB assumem formato alongado conhecido como *whiskers*. Ao observar os espectros de EDS obtidos na região contínua (Z1) e nas regiões descontínuas de morfologias particulada (Z2) e alongada (Z3), foram comprovadas as características esperadas de acordo com a literatura. O elemento B foi detectado somente na região Z3, portanto sugerindo se tratar de *whiskers* de TiB, enquanto que o elemento C foi detectado somente na região Z2, permitindo associar as partículas com a fase TiC.

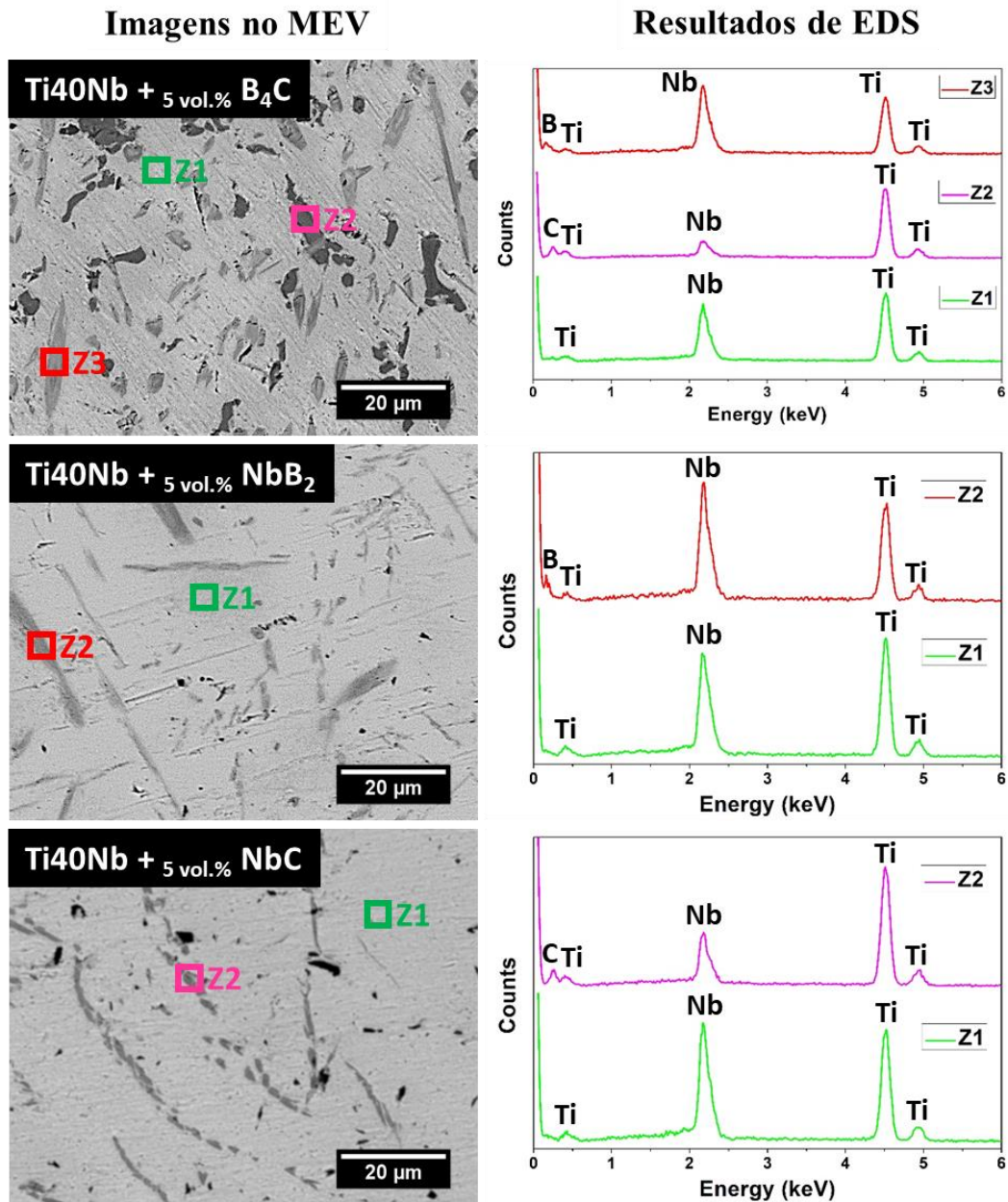


Figura 7.2. Caracterização microestrutural dos compósitos produzidos com NbC, NbB₂ e B₄C adicionados na liga Ti-40Nb sendo, ao lado esquerdo, as imagens obtidas em MEV no modo BSE e, ao lado direito, os resultados de EDS.

Com relação ao compósito produzido com a adição de NbB_2 , regiões descontínuas em tom mais escuro na forma alongada dispersas em uma região contínua de tom mais claro foram observadas na micrografia em modo BSE. A partir dos resultados de EDS obtidos para essas duas regiões de tonalidades diferentes, ficou comprovada a presença do elemento B somente na região escura descontínua (Z2). Desta forma, esses resultados permitem complementar as considerações feitas para as análises de fases, ou seja, a adição de NbB_2 produziu um compósito de matriz β com reforço de TiB na forma de *whiskers*. Por fim, para o compósito produzido com a adição de NbC, a microestrutura observada em modo BSE apresentou regiões descontínuas em tom mais escuro com o formato de pequenas partículas alinhadas e dispersas em região contínua de tom mais claro. Os resultados de EDS apresentados ao lado da micrografia comprovaram a presença de C somente na região mais escura (Z2). Assim, a caracterização microestrutural indicou que a adição de NbC resultou em um compósito de matriz β reforçada com partículas de TiC.

As medições de densidade também complementaram a caracterização estrutural dos materiais produzidos no presente estudo. Em especial, os resultados de densidade permitiram avaliar principalmente os níveis de porosidade nos compósitos. O gráfico de barras da Figura 7.3 foi elaborado para resumir os resultados de densidade, bem como, comparar os valores obtidos experimentalmente com os valores teóricos.

Conforme pode ser observado na Figura 7.3, a densidade experimental da liga Ti-40Nb sem reforço não apresentou diferença estatisticamente relevante em relação aos valores teóricos, embora o valor médio absoluto foi ligeiramente superior ao valor teórico, desconsiderando o desvio padrão. Essa tendência pode ser esperada como consequência de eventual perda de Ti durante a fusão, tendo em vista que a temperatura de fusão deste elemento é menor que a do Nb, enquanto os pesos atômicos seguem relação inversa. Além disso, a temperatura de ebulição do Ti é menor que a temperatura de fusão do eletrodo utilizado durante a fusão (eletrodo de W) [168]. Assim, o consumo de Ti acaba sendo intrínseco ao processo de fusão da liga Ti-40Nb e, da mesma forma, propagado na produção dos compósitos. De acordo com a Figura 7.3, essa tendência foi observada nos resultados de densidade dos compósitos, que registraram valores experimentais superiores aos valores teóricos calculados com base nos materiais misturados para a fusão (isto é, as misturas de 95% de Ti-40Nb com 5% de NbC, NbB_2 ou B_4C). Ao mesmo tempo, essa superioridade dos valores experimentais frente aos valores teóricos também foi um indicativo de que os compósitos produzidos via fusão não tiveram porosidade

significativa. Essa constatação concordou com as análises microscópicas, onde não foram observados poros distribuídos na microestrutura dos compósitos.

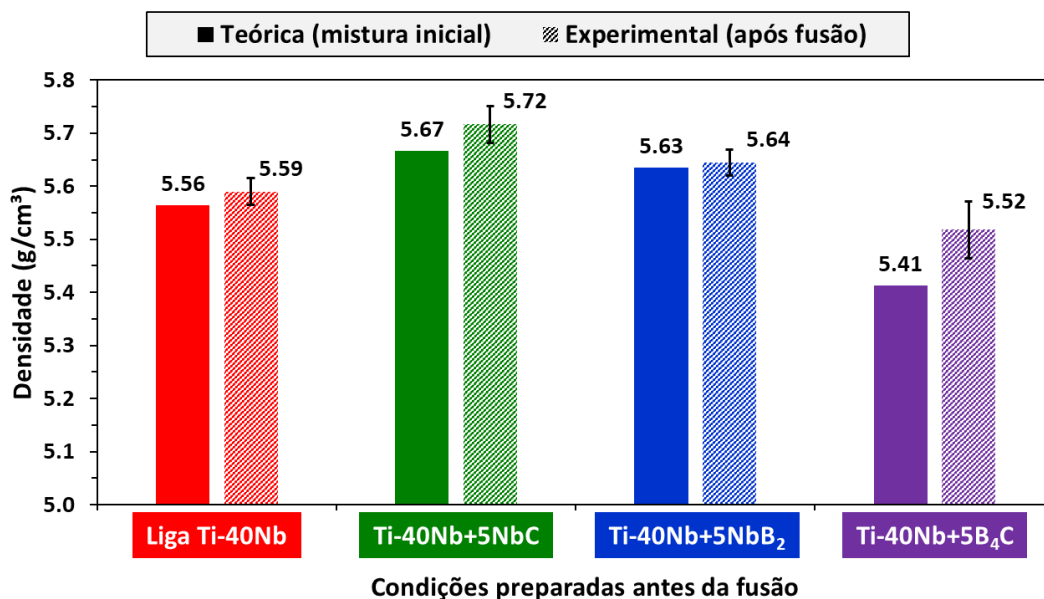


Figura 7.3. Resultados de densidade obtidos experimentalmente, em comparação com os valores teóricos calculados de acordo com os materiais preparados antes da fusão.

7.2.2. Dureza

Os resultados de dureza Vickers foram resumidos no gráfico da Figura 7.4 visando comparar a liga Ti-40Nb sem reforço e os compósitos produzidos com NbC, NbB₂ e B₄C adicionados na liga. Para cada material, os valores de HV_{0,025} foram obtidos com a aplicação de carga de 0,025 kgf, enquanto os valores de HV₂ foram obtidos com 2 kgf. Desta forma, a menor carga permitiu investigar a dureza em escala micrométrica, pois, nestas condições, a penetração da ponta de diamante gerou marcas com diagonais inferiores a 25 µm. Por outro lado, a carga maior gerou indentações com diagonais superiores a 100 µm, que permite relacionar o valor obtido com um comportamento macroscópico de cada material em termos de dureza. No caso da liga sem reforço, os valores de HV_{0,025} e de HV₂ foram estatisticamente equivalentes, como esperado, tendo em vista a ausência de qualquer outra fase endurecedora. Além disso, essa invariância na dureza da liga também pode ser atribuída aos grãos mais grosseiros frequentemente obtidos com ligas do tipo β devido à alta taxa de crescimento de grão desta fase [164].

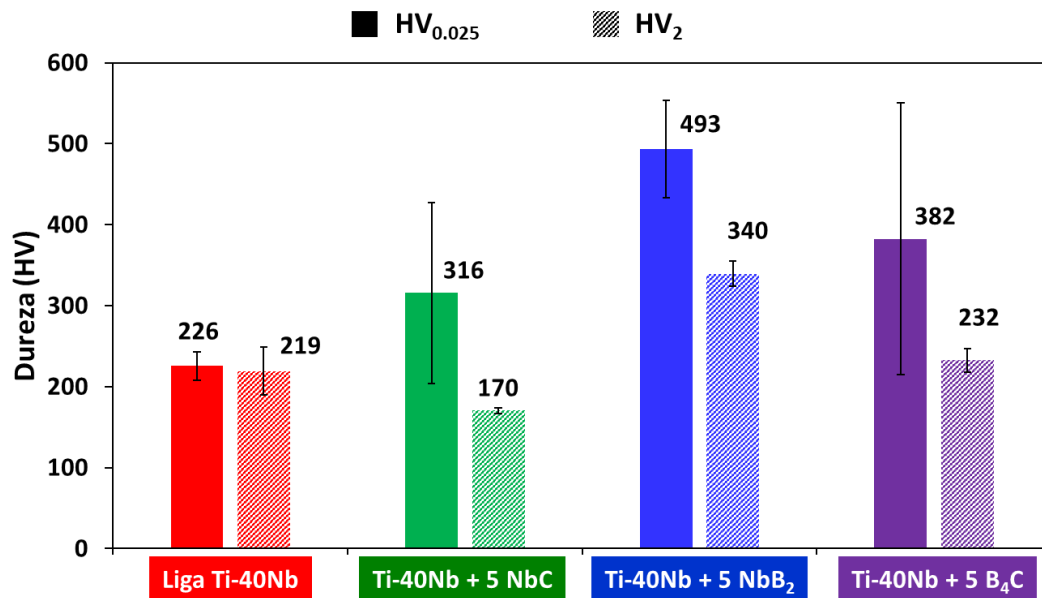


Figura 7.4. Resultados de DRX obtidos após fusão utilizando reagente cerâmico NbB₂ e variando os reagentes metálicos entre Ti cp, Ti-15Nb e Ti-40Nb.

Com relação aos compósitos, os valores de HV_{0,025} e de HV₂ variaram significativamente. Em geral, os três compósitos apresentaram maiores valores de média absoluta de HV_{0,025} acompanhados de maiores desvios padrões. O aumento na amplitude dos resultados pode ser atribuído à não separação dos dados em medidas realizadas no reforço e na matriz. Embora o equipamento utilizado para as medidas permitiu a seleção da região na microestrutura onde seria feita cada penetração, a tentativa de escolher uma área superficial sem reforço para atribuir a medida ao comportamento da matriz é comprometida com a incerteza sobre a presença de reforço no interior da amostra e próximo da profundidade afetada durante a penetração. Essa não separação dos dados no presente estudo justifica os valores de desvio padrão nos resultados de HV_{0,025} dos compósitos. Contudo, esses resultados evidenciaram o aumento na micro dureza devido a presença dos agentes de reforço, em comparação com o resultado de HV_{0,025} obtido com a liga β sem reforço.

No caso do compósito produzido com NbC, no qual resultou em matriz β reforçada com partículas de TiC, os valores de micro dureza atingiram até 425 HV_{0,025}. Com relação aos compósitos produzidos com NbB₂ e B₄C, os valores de micro dureza alcançaram 550 HV_{0,025}. Vale ressaltar que o compósito produzido com NbB₂ tem *whiskers* de TiB como reforço, enquanto o reforço híbrido de TiC e TiB foi obtido no compósito produzido com B₄C. Recentemente, V. V. Rielli e colaboradores [90] investigaram a dureza de compósitos *in-situ* de matriz β com reforço híbrido de TiC e

TiB. Os autores demonstraram a superior dureza do TiB em relação ao TiC, com a aplicação de baixas cargas ($< 0,008\text{kgf}$, ou seja, inferiores a carga mínima utilizada no presente estudo), que viabilizaram as medidas em cada tipo de reforço. Os valores obtidos para o TiB ultrapassaram 3000 HV, enquanto TiC alcançou pouco mais de 2500 HV. Desta forma, as maiores durezas registradas no presente estudo podem ser atribuídas ao TiB, pois, de fato, somente os compósitos que possuem esse tipo de reforço registraram a dureza máxima.

Com o aumento na carga aplicada durante as medidas de dureza, as médias absolutas e os desvios padrões diminuíram drasticamente para os compósitos. A diminuição na variabilidade dos resultados pode ser atribuída ao aumento da carga e, conseqüentemente, maiores regiões afetadas pela penetração (com dimensões superiores a 100 μm , como mencionado anteriormente). Desta forma, os valores de HV_2 puderam ser associados ao macro comportamento do compósito, ou seja, agora como um único material analisado. Em estudo anterior [161], as cargas aplicadas para a medição de dureza Vickers dos compósitos variaram a partir de 0,03 kgf e os resultados demonstraram que os valores de dureza obtidos com 0,5 kgf foram semelhantes aos obtidos com 30 kgf. Em particular, o estudo anterior destacou a menor macro dureza do compósito produzido com NbC ($172 \pm 4 \text{HV}_{30}$), em comparação com a liga Ti-40Nb sem reforço ($213 \pm 9 \text{HV}_{30}$). Os resultados apresentados na Figura 7.4 reafirmaram a menor dureza do compósito em relação à liga ($170 \pm 4 \text{HV}_2$ contra $219 \pm 30 \text{HV}_2$, respectivamente). A diminuição na dureza foi divulgada na recente publicação e correlacionada, ainda de forma especulativa, com a possível existência da fase ω de elevada dureza na liga e o desaparecimento desta fase no compósito. Os resultados de DRX no presente estudo comprovaram essa especulação (conforme a discussão feita a partir da Figura 7.1).

De fato, as medidas de macro dureza para os compósitos de matriz metálica reforçados com partículas duras devem representar a capacidade de deformação plástica da matriz (metal dúctil) somada ao efeito de restrição ao movimento das discordâncias no metal devido a presença do agente de reforço (cerâmica dura e frágil). Com o aumento progressivo da carga aplicada na medição de dureza, Rielli e colaboradores [90] demonstraram o efeito barreira promovido pelos precipitados de TiC e TiB na matriz β . A adição de aproximadamente 5,7 % em volume de B_4C na liga β 21S (que tem a composição de 84,3Ti+8,0Mo+5,7Al+1,6Nb+0,4Si, em % atômica) promoveu um aumento na macro dureza em torno de 70 HV. Entretanto, no presente estudo, o aumento

na dureza foi estatisticamente significativa somente para o compósito produzido com NbB₂, que apresentou apenas TiB como reforço. Desta forma, considerando que as adições de NbC, NbB₂ e B₄C resultaram em composição química similar para a matriz metálica, isto é, matriz β enriquecida em Nb (provavelmente, liga Ti-45Nb), a redução na dureza devido à extinção de fase ω só foi superada pelo aumento promovido com TiB como reforço. Em contrapartida, a precipitação de TiC não impediu a redução na dureza. Tais considerações podem ser correlacionadas com as diferenças morfológicas entre TiB e TiC. Enquanto o primeiro tipo de reforço apresentou uma morfologia alongada e fina (*whiskers*), o segundo apresentou morfologia de simetria quase axial, de pequenas dimensões. Portanto, os resultados sugerem que os *whiskers* de TiB proporcionaram um efeito barreira mais acentuado, enquanto as partículas finas de TiC permitiram a movimentação de discordâncias com maior facilidade.

7.2.3. Módulo de elasticidade

Os resultados de módulo de elasticidade estão resumidos no gráfico da Figura 7.5. Conforme pode ser observado, o menor módulo de elasticidade foi alcançado com a liga Ti-40Nb sem reforço, sendo que o valor de 64 ± 3 GPa obtido no presente estudo foi dentro da faixa de valores apresentada na literatura para a liga Ti-40Nb [43], [45], [169]. Ao mesmo tempo, valores similares de módulo de elasticidade foram reportados nas mesmas referências para a liga Ti-45Nb, embora fosse esperada uma diminuição nos valores associada ao desaparecimento da fase ω . L. A. Alberta e colaboradores [166] realizaram ensaios de tração e registraram 64 ± 2 GPa para o módulo de elasticidade da liga Ti-45Nb produzida via fusão e submetida em tratamento térmico de solubilização. Desta forma, os aumentos nos valores de módulo de elasticidade observados no presente estudo para as condições com NbC, NbB₂ e B₄C adicionados na liga puderam ser diretamente associados aos agentes de reforço, pois tanto o TiC quanto o TiB possuem elevados valores de módulo de elasticidade. Além disso, quanto maior foi a quantidade de reforço, maior foi o módulo de elasticidade, tendo em vista que a caracterização de fases demonstrou a ordem NbC < NbB₂ < B₄C como resultado de % de fases de reforço resultante nos compósitos, sendo essa mesma ordem observada nos resultados de módulo de elasticidade.

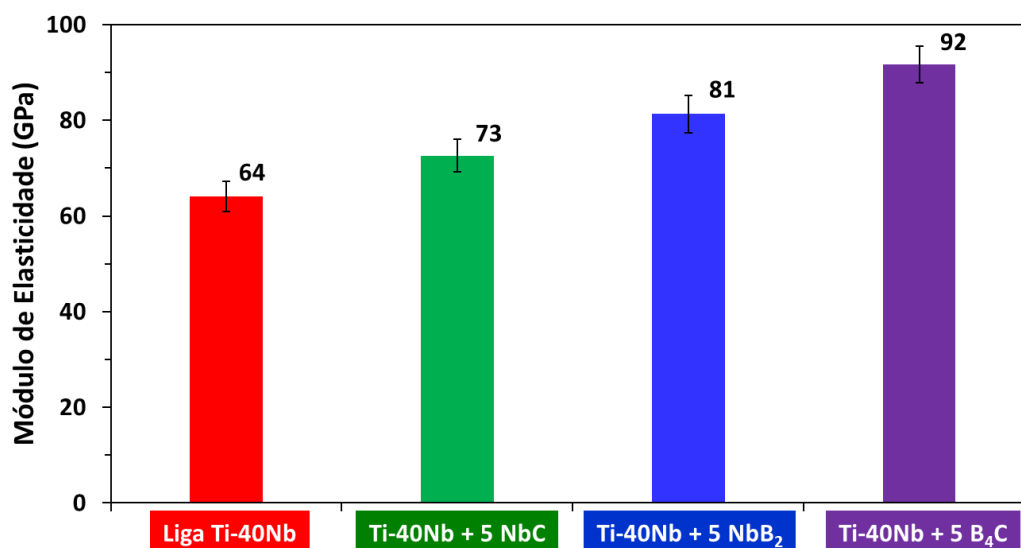


Figura 7.5. Resultados de módulo de elasticidade obtidos após fusão com NbC, NbB₂ e B₄C adicionados na liga Ti-40Nb em comparação com a liga Ti-40Nb sem reforço.

Em resumo, os resultados de módulo de elasticidade obtidos foram conforme esperados. Os efeitos de TiC e de TiB como reforço de matriz de Ti ou de liga de Ti (ou seja, em TMCs) têm sido intensamente investigado pela comunidade científica, apontando o aumento de rigidez como consequência inevitável. Considerando a característica anisotrópica do TiB, bem como sua sensível variação em relação a composição estequiométrica, os valores de módulo de elasticidade associados à essa fase podem ser resumidos em uma faixa de 200 GPa até 750 GPa, conforme os resultados encontrados na literatura [81], [90], [170], [171]. Já para o TiC, que também tem alta flexibilidade estequiométrica, os valores podem ser resumidos com a faixa de 410 a 510 GPa [65]. Para os efeitos de TiB em TMCs, os resultados de R. R. Atri e colaboradores [171] e de S. Gorsse e colaboradores [170] sugerem uma aproximação simplificada de 2 GPa acrescidos no módulo de elasticidade para cada 1% em volume de TiB presente no compósito. Por outro lado, o aumento no módulo de elasticidade atribuído ao aumento na % de TiC presente no compósito tende a ser mais sutil, conforme foi recentemente investigado por F. Zhang e colaboradores [62]. De acordo com esse estudo, como o aumento na % de TiC depende do aumento no teor de C na composição química, consequentemente, quanto maior a % de TiC, maior é o afastamento da composição eutética do TiC e, quanto mais hipereutético é o TiC, menor tende a ser o módulo de elasticidade desta fase. Portanto, para o presente estudo, o módulo de elasticidade mais elevado obtido com a adição de B₄C pode ser atribuído ao aumento na % de TiB em comparação ao compósito produzido com NbB₂.

Um destaque final deve ser feito para os resultados de módulo de elasticidade obtidos no presente estudo. De modo geral, os três compósitos produzidos apresentaram valores de módulo de elasticidade inferiores à 112 GPa, que é o módulo de elasticidade da liga Ti-6Al-4V amplamente utilizada em aplicações biomédicas [27].

7.2.4. Corrosão

Na Figura 7.6 foram apresentados os resultados obtidos com os testes de polarização potenciodinâmica para a liga Ti-40Nb sem reforço e os três compósitos produzidos com as adições de NbC, NbB₂ e B₄C na liga. Conforme pode ser observado na Figura 7.6, as curvas representativas de cada material ficaram praticamente sobrepostas, sugerindo comportamentos de corrosão similares para os quatro materiais. No domínio anódico, a estabilização da densidade de corrente ocorreu nos quatro materiais com valores similares de potencial aplicado, apresentando o típico platô de passivação atribuído ao filme óxido que tende a se formar na superfície do Ti e de suas ligas.

Entretanto, na região de separação entre os domínios catódico e anódico, uma ligeira diferença foi observada para os valores de potencial quando a densidade de corrente tendeu a zero ($E_{i=0}$). Conforme pode ser observado com as curvas representativas, a liga Ti-40Nb sem reforço e o compósito produzido com NbB₂ registraram $E_{i=0}$ em valores mais baixos que os apresentados pelos compósitos produzidos com NbC e B₄C. De modo geral, o valor de $E_{i=0}$ pode ser associado ao potencial de corrosão, de tal forma que, quanto maior for o valor de $E_{i=0}$, menor a tendência à corrosão. Assim, de acordo com as curvas de polarização potenciodinâmica, as adições de NbC, NbB₂ e B₄C não diminuíram a resistência à corrosão da liga Ti-40Nb, ao contrário, os resultados sugeriram menores tendências à corrosão para os compósitos produzidos com NbC e B₄C.

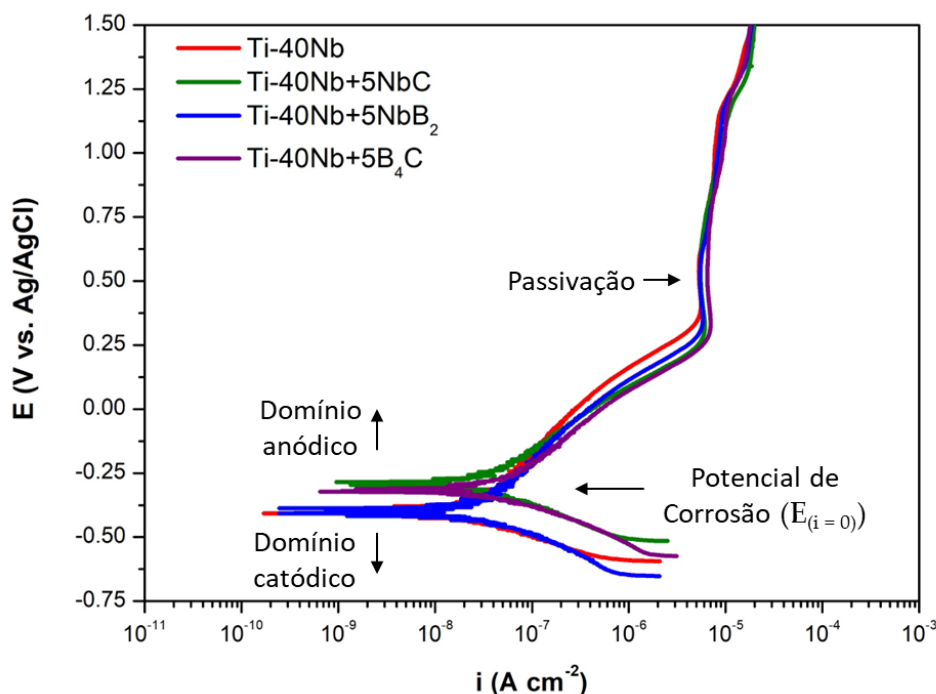


Figura 7.6. Resultados de corrosão obtidos após fusão com NbC, NbB₂ e B₄C adicionados na liga Ti-40Nb em comparação com a liga Ti-40Nb sem reforço.

Como os testes de corrosão foram realizados com três amostras de cada material, os valores de média e de desvio padrão para o potencial de corrosão ($E_{i=0}$) e a densidade de corrente de passivação (i_{pass}) foram calculados e estão apresentados na Tabela 7.2. Desta forma, esses valores comprovaram que as adições de NbC, NbB₂ e B₄C na liga Ti-40Nb não comprometeram o comportamento eletroquímico obtido com a liga sem reforço. Nenhuma diferença estatisticamente significativa foi observada nos valores de i_{pass} apresentados pelos quatro materiais. Por outro lado, os resultados revelaram uma tendência para alcançar potenciais de corrosão mais nobres nos compósitos em relação à liga sem reforço. Essa tendência foi evidenciada com os resultados obtidos nas condições Ti-40Nb+5NbC e Ti-40Nb+5B₄C, que registraram valores de $E_{i=0}$ estatisticamente superiores aos valores alcançados com a liga Ti-40Nb. A condição Ti-40Nb+5NbB₂ também apresentou maior média absoluta que a liga, mas, ao considerar os desvios padrões, as faixas de valores de ambas as condições ficaram sobrepostas. Contudo, essa diminuição da média absoluta obtida com a adição de NbB₂ na liga foi suficiente para deslocar a amplitude na variação de $E_{i=0}$ para dentro da faixa de valores obtidos com as adições de NbC e B₄C, ao considerar os desvios padrões.

Portanto, alguns fatores podem ser apontados para explicar a maior resistência na tendência à corrosão dos compósitos em comparação com a liga. Em primeiro lugar, como discutido anteriormente nas caracterizações de fases e microestrutural, as adições de NbC,

NbB₂ e B₄C contribuíram para que a fase β resultante no compósito fosse composta por maior teor de Nb do que o da liga Ti-40Nb. Desta forma, de acordo com a literatura [141], [144], como o Nb é mais nobre que o Ti, o enriquecimento de Nb nas matrizes metálicas dos compósitos pode ter contribuído para o aumento nos potenciais de corrosão. Além disso, conforme o estudo do capítulo 5 e recentemente publicado [161], a presença de TiC como agente de reforço também pode ter contribuído no aumento de $E_{i=0}$. De fato, os compósitos produzidos com NbC e B₄C possuíam TiC como reforço e, paralelamente, foram os compósitos que alcançaram os potenciais de corrosão mais nobres. Por outro lado, o compósito produzido com NbB₂ apresentou somente TiB como reforço e, como os valores de $E_{i=0}$ desse compósito ficaram numa faixa intermediária para os quatro materiais estudados, TiB teve menor influência na resistência à corrosão. Um estudo recente apresentou que TiB tem uma menor capacidade de aumentar a resistência à corrosão da matriz metálica à base de Ti [172]. Por outro lado, outros estudos já apontaram um efeito de barreira física inerte promovido pelo TiC como reforço em matriz metálica [128], [150].

Tabela 7.2. Resultados de potencial de corrosão ($E_{i=0}$) e densidade de corrente de passivação (i_{pass}) obtidos com os testes de polarização potenciodinâmica.

Condição	$E_{(i=0)}$ (V)	i_{pass} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)
Ti-40Nb	$-0,40 \pm 0,04$	$4,8 \pm 0,6$
Ti-40Nb+5NbC	$-0,31 \pm 0,03$	$4,7 \pm 0,6$
Ti-40Nb+5NbB₂	$-0,36 \pm 0,04$	$5,0 \pm 0,6$
Ti-40Nb+5B₄C	$-0,32 \pm 0,01$	$5,8 \pm 0,8$

Em resumo, os resultados do presente estudo demonstraram que os reforços de TiC e TiB obtidos em condições *in-situ* não diminuíram a resistência à corrosão da liga Ti-40Nb. A similaridade nos comportamentos dos compósitos com o da liga sugeriu que os reforços não promoveram efeito significativo para ocorrer a corrosão localizada. Além disso, os resultados indicaram um aumento na resistência à corrosão devido ao maior teor de Nb obtido com as adições de NbC, NbB₂ e B₄C, bem como um efeito positivo obtido com a presença de TiC.

7.2.5. Tribocorrosão

Os resultados obtidos com os ensaios de tribocorrosão foram resumidos na Figura 7.7, onde podem ser observadas as curvas de coeficiente de atrito (COF) e de potencial

elétrico (E) das amostras representativas para cada condição investigada: liga Ti-40Nb sem reforço e os três compósitos produzidos com NbC, NbB₂ e B₄C adicionados na liga. Conforme o procedimento experimental descrito nos materiais e métodos, o desgaste só iniciou após a estabilização do potencial em circuito aberto (OCP), ou seja, após decorrido 5400 s com a amostra submersa no eletrólito e a variação do potencial ter sido inferior a 0,06 V nos últimos 3600 s. Para representar essa estabilização preliminar ao desgaste, o gráfico da Figura 7.7 considerou os últimos 180 s antes do início do desgaste. Assim, como o desgaste teve duração de 1800 s, os efeitos do desgaste foram registrados na Figura 7.7 para o intervalo de 180 a 1980s. Neste intervalo, conforme pode ser observado na Figura 7.7, os valores mais elevado de COF e os valores mais baixos de E foram apresentados para a liga Ti-40Nb sem reforço, em comparação com os compósitos. Em outras palavras, os resultados indicaram que a liga deve ter o maior volume de material removido devido ao desgaste, considerando os valores de COF mais elevados, enquanto a liga também apresentou a maior tendência à corrosão durante o desgaste, considerando os valores mais negativos de E.

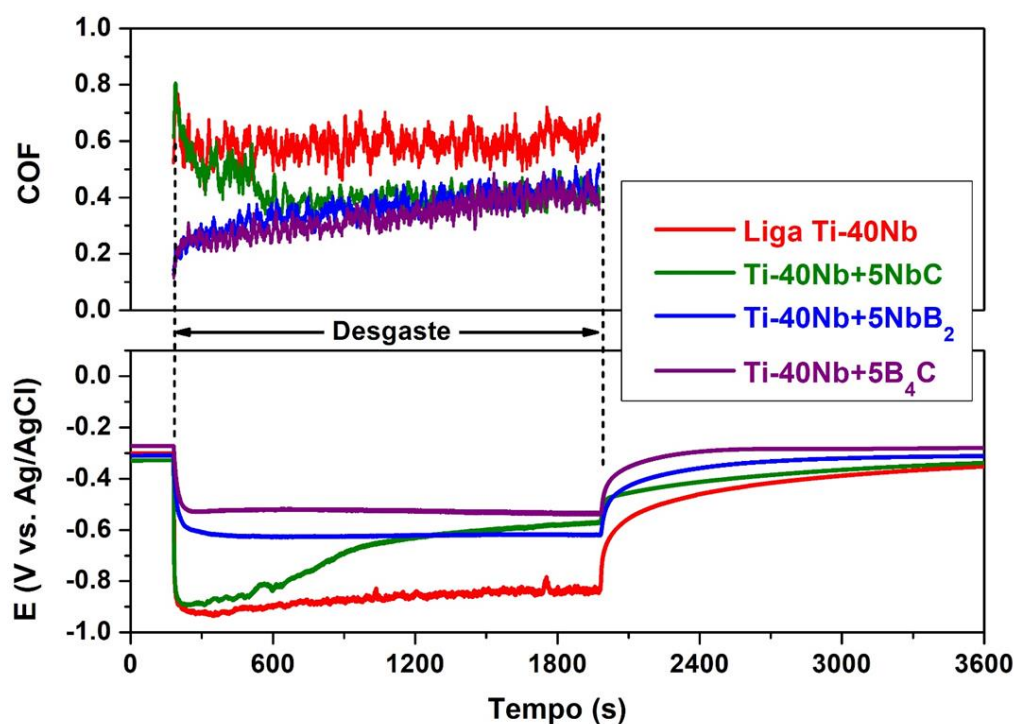


Figura 7.7. Curvas representativas de cada material (Ti-40Nb, Ti-40Nb+5NbC, Ti-40Nb+5NbB₂ e Ti-40Nb+5B₄C) para as evoluções do potencial (E) e do coeficiente de atrito (COF) monitoradas durante os ensaios de tribocorrosão.

A partir das considerações iniciais, destacando a notória menor resistência à tribocorrosão da liga Ti-40Nb sem reforço entre os quatro materiais estudados, outros

detalhes foram destacados para comparar os três compósitos. Em particular, o compósito produzido com NbC apresentou um comportamento durante o desgaste diferente dos compósitos produzidos com NbB₂ e B₄C. Com o início do desgaste em 180 s, o compósito produzido com NbC apresentou uma queda de E similar à ocorrida com a liga sem reforço, aproximando-se de -0,9 V, bem como, os valores de COF inicialmente na mesma faixa, acima de 0,7. Por outro lado, os compósitos produzidos com NbB₂ e B₄C apresentaram uma queda mais suave de E no início do desgaste, aproximando-se de -0,6 V e -0,5 V, respectivamente, acompanhada de baixos valores iniciais de COF, em torno de 0,2. Com o decorrer do desgaste, enquanto os compósitos produzidos com NbB₂ e B₄C um comportamento uniforme, com baixa variação no E e gradual aumento no COF, o compósito produzido com NbC apresentou aumento significativo nos valores de E, além de acentuada diminuição no COF até igualar os valores dos outros compósitos em aproximadamente 600 s.

Para explorar com maior precisão esses comportamentos, estatísticas descritivas foram geradas com três amostras para cada condição de material, permitindo estabelecer valores de média e desvio padrão para diferentes instantes no tempo durante os 1800 s em que o desgaste ocorreu em cada experimento de tribocorrosão. Assim, a Figura 7.8 foi gerada para analisar detalhadamente os comportamentos de cada material durante o desgaste. Importantes considerações podem ser estatisticamente respaldadas com base na Figura 7.8. Em 600 s de desgaste, o COF do compósito produzido com NbC igualou ao COF dos compósitos produzidos com NbB₂ e B₄C. Esses dois compósitos apresentaram comportamentos equivalentes, em termos de COF, com o aumento gradual que culminou em 0,4 no final do desgaste. A diminuição no COF do compósito produzido com NbC ocorreu de forma mais acentuada no intervalo entre 300 e 600 s, sendo que, após esse período, o COF não diminuiu mais. É possível notar que ocorreu uma inversão nas médias absolutas de COF dos compósitos em 1200 s, em que o compósito produzido com NbC passou a alcançar valores mais baixos, porém sem atingir diferença estatisticamente significativa até o final do desgaste. Além disso, até o final do desgaste, o COF da liga sem reforço permaneceu acima dos valores registrados com os compósitos.

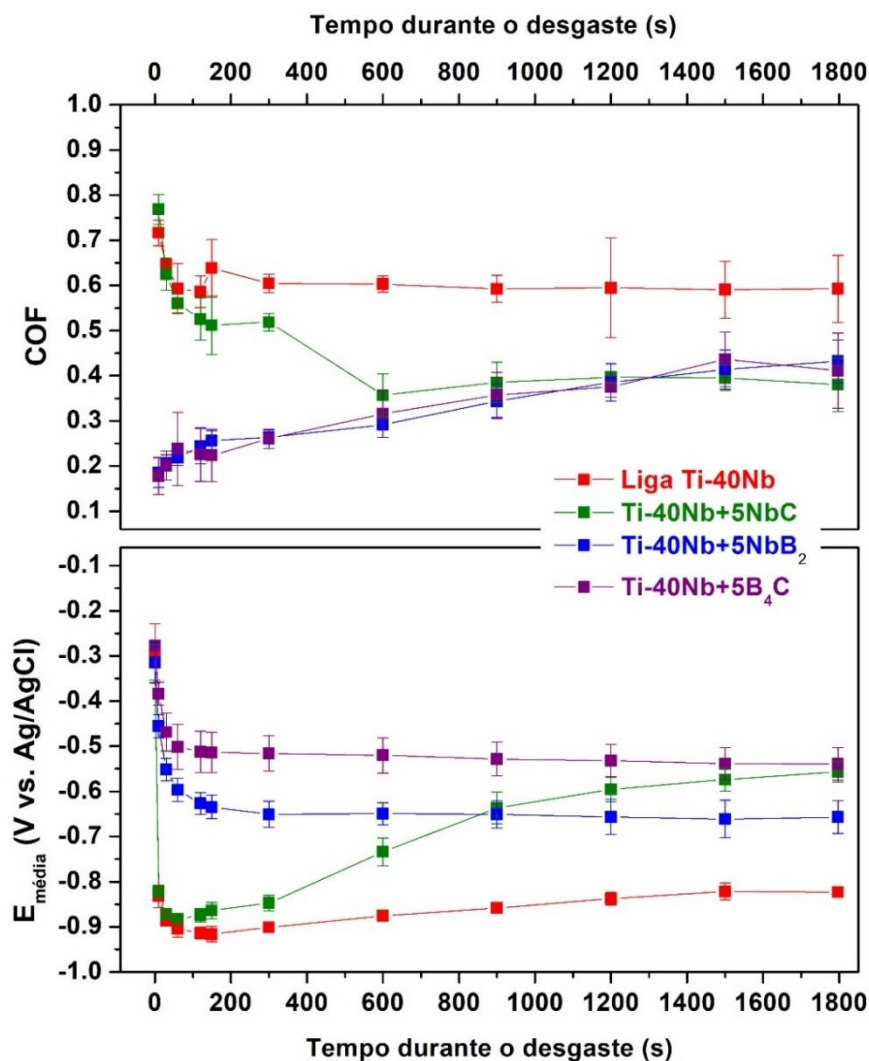


Figura 7.8. Gráficos gerados com as estatísticas descritivas de cada material, obtidas com três amostras por material, visando investigar os comportamentos durante o desgaste.

Com relação aos valores estatísticos de E, o compósito produzido com NbC igualou aos valores do compósito produzido com NbB₂ exatamente na metade da duração do desgaste (em 900 s). Em seguida, os valores de E do compósito produzido com NbC continuaram aumentando, até igualar aos valores do compósito produzido com B₄C no final do desgaste. Esse aumento ocorrido na segunda metade do período de realização de desgaste foi menos intenso que o aumento na primeira metade. Essa diminuição na taxa de aumento sugere que os valores E para o compósito produzido com NbC tendem a acompanhar os valores de E do compósito produzido com B₄C na prolongação do desgaste, embora novos experimentos com durações mais longas sejam necessários para comprovar tal tendência.

O comportamento após o final do desgaste também foi investigado aplicando a mesma estratégia estatística. Conforme pode ser observado no gráfico da Figura 7.9,

analisando 600 s após a finalização do desgaste, somente o compósito produzido com B_4C alcançou os valores de potencial registrados antes da realização do desgaste. De fato, esse compósito sofreu o menor afastamento nos valores de potencial devido ao desgaste em relação aos valores apresentados antes do desgaste (variação aproximada de 0,26 V). Conforme discutido, o compósito produzido com NbC também apresentou o mesmo potencial no final do desgaste que o compósito produzido com B_4C , entretanto, esse compósito não seguiu o mesmo aumento no potencial no decorrer do tempo após o desgaste. Além disso, o compósito produzido com NbB_2 , que tinha o potencial mais baixo que o do compósito produzido com NbC no final do desgaste, apresentou um aumento mais intenso no potencial após o final do desgaste, igualando aos valores do compósito produzido com NbC com 120 s e ultrapassando após 600 s. Em resumo, os aumentos nos valores de E após o desgaste, frequentemente associado ao fenômeno de repassivação, foram mais intensos com os compósitos produzidos com NbB_2 e B_4C , enquanto a liga Ti-40Nb sem reforço se manteve como o material mais distante de se recuperar para o estado antes do desgaste.

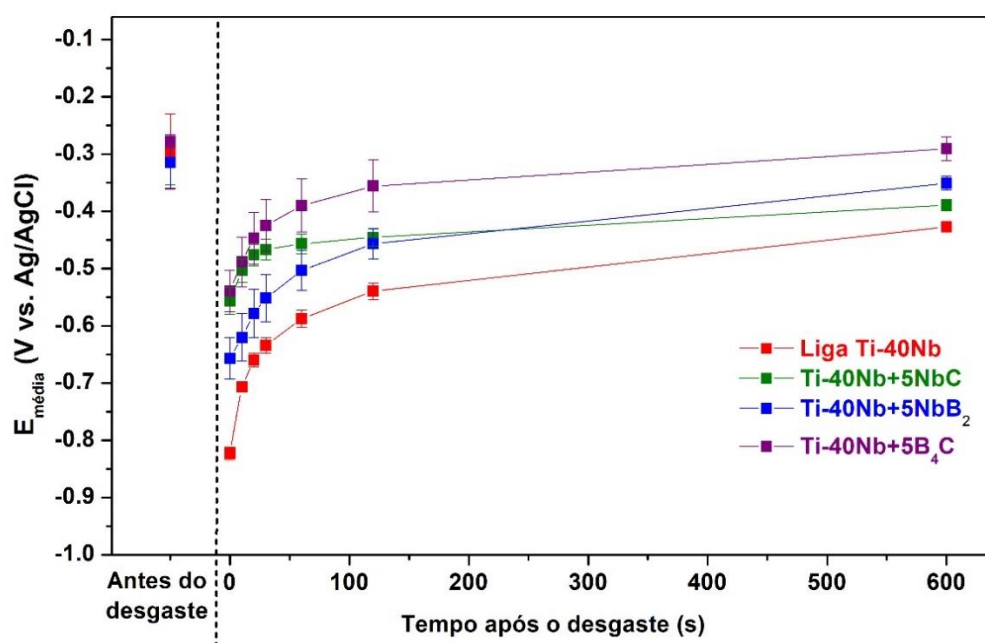


Figura 7.9. Análise estatística para os valores de potencial monitorados após o desgaste, comparado com os valores antes do desgaste.

A repassivação mais rápida do compósito produzido com NbB_2 em comparação à do compósito produzido com NbC foi compreendida com a observação das pistas de desgaste após os ensaios de tribocorrosão. Na Figura 7.10 foram apresentadas as imagens em perspectiva tridimensional obtidas em microscópio Confocal para as amostras

representativas da liga Ti-40Nb e dos três compósitos produzidos com NbC, NbB₂ e B₄C. Conforme pode ser observado, o nível de material removido durante o desgaste pode ter influenciado nos diferentes comportamentos de repassivação. Em outras palavras, a repassivação no compósito produzido com NbC foi mais lenta que a do compósito produzidos com NbB₂ principalmente devido aos menores danos ocorridos por desgaste neste segundo compósito.

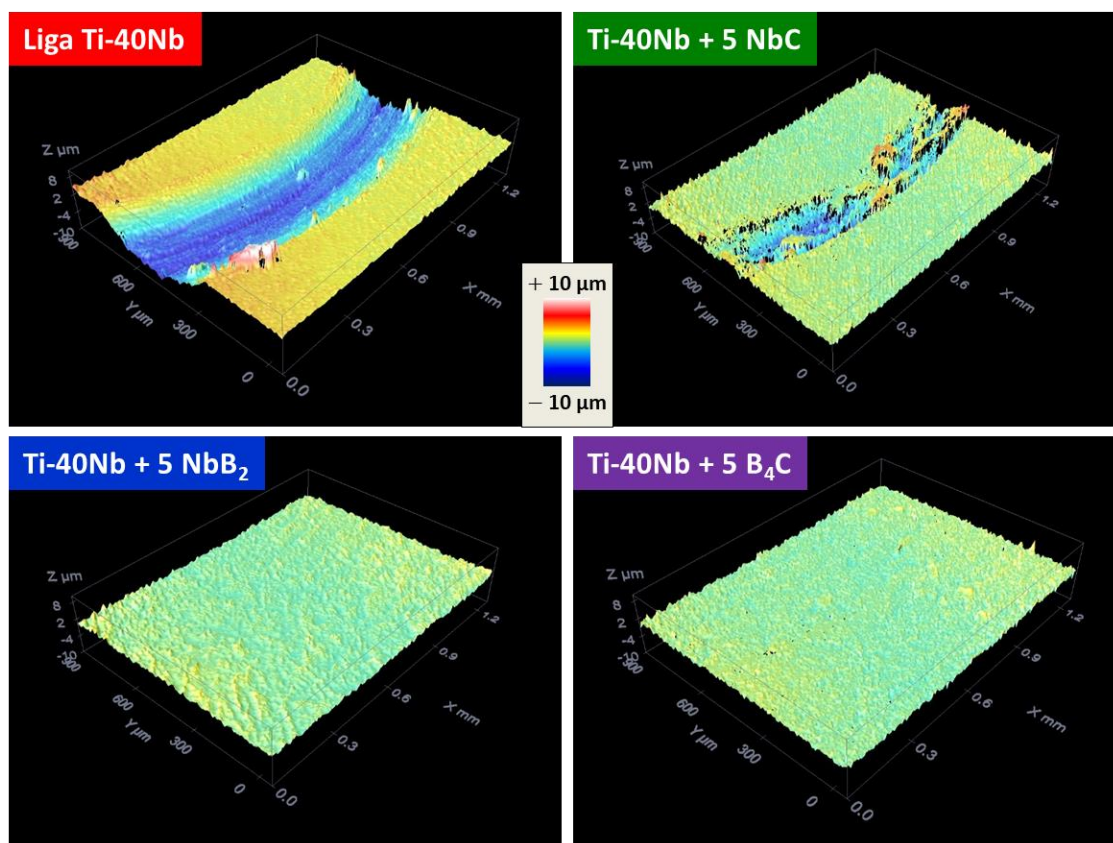


Figura 7.10. Imagens em 3D obtidas com análises de Confocal realizadas nas pistas de desgaste.

Por outro lado, a Figura 7.10 também evidenciou as maiores resistências à tribocorrosão de todos os compósitos, pois a liga Ti-40Nb sem reforço apresentou a pista de desgaste mais larga e mais profunda. Em estudo anterior [161], onde condições similares foram aplicadas nos ensaios de tribocorrosão, a liga sem reforço apresentou quase o dobro de volume de material removido devido ao desgaste em comparação ao compósito produzido com NbC (respectivamente, $0,015 \pm 0,001 \text{ mm}^3$ contra $0,008 \pm 0,002 \text{ mm}^3$). Valores similares foram calculados no presente estudo. No entanto, com os novos compósitos produzidos com NbB₂ e B₄C, os ensaios de tribocorrosão resultaram em pistas de desgaste praticamente imperceptíveis em aspectos topográficos, conforme apresentado na Figura 7.10, que inviabilizaram as medições dos volumes de desgaste nestes materiais.

Em outras palavras, os compósitos produzidos com NbB₂ e B₄C não sofreram perda de material significativa durante os ensaios de tribocorrosão (isto é, volumes de desgaste aproximadamente nulos). Esses resultados sugerem que os novos compósitos são potenciais candidatos para aplicações que exigem elevada resistência ao desgaste.

7.3. Conclusões do capítulo

O presente estudo explorou a técnica de fusão à arco voltaico para produzir de forma *in-situ* TMCs do tipo β . Os pós de NbC, NbB₂ e B₄C foram adicionados durante a fusão da liga β de Ti-40Nb e resultaram, respectivamente, em três compósitos diferentes: matriz β com reforço de TiC, matriz β com reforço de TiB e matriz β com reforço híbrido de TiC e TiB. Embora os três pós tenham sido adicionados com a mesma proporção de 5 % em volume em relação à liga Ti-40Nb, as diferentes quantidades de C e de B destacadas nas fórmulas estequiométricas dos pós foram determinantes para a variação na quantidade de reforço. Além disso, diferenças morfológicas entre TiC e TiB foram destacadas e, junto com as alterações na matriz metálica, influenciaram nos comportamentos mecânico, eletroquímico e tribológico. Em resumo, as caracterizações realizadas permitiram comparar os compósitos entre si e com a liga sem reforço, viabilizando as seguintes conclusões:

- Enquanto a adição de 5% de NbC resultou em 8% de TiC na matriz β , a adição de NbB₂ resultou em 14% de TiB e a adição de B₄C resultou em 7% de TiC e 31% de TiB.
- A presença do Nb e o consumo de Ti para as formações de TiC e de TiB promoveram a estabilização da fase β e o desaparecimento da fase ω na matriz metálica. Desta forma, alterações *in-situ* também ocorreram na matriz metálica, de modo que, com as adições de NbC, NbB₂ e B₄C na liga Ti-40Nb, a precipitação de reforço *in-situ* promoveu o enriquecimento de Nb na matriz. Esse efeito contribuiu para a diminuição da dureza da matriz metálica. Em especial, o compósito produzido com NbC registrou menor dureza ($170 \pm 4 \text{ HV}_2$) que a liga sem reforço ($219 \pm 30 \text{ HV}_2$).
- Para os três compósitos, TiC apresentou morfologia simétrica, como partículas, enquanto TiB apresentou um formato alongado e fino, conhecido como *whiskers*. Assim, o reforço de TiB promoveu um efeito endurecedor mais acentuado que TiC. Além da morfologia, o TiC apresentou parâmetros de rede correspondentes à composição altamente hipereutética, que sugere baixa dureza. Assim, somente o

compósito produzido com NbB₂ apresentou maior dureza ($340 \pm 16 \text{ HV}_2$) que a liga sem reforço.

- O teor de reforço presente no compósito influenciou no módulo de elasticidade. Desta forma, a liga sem reforço apresentou o menor valor ($64 \pm 3 \text{ GPa}$), enquanto o compósito produzido com B₄C registrou o maior módulo de elasticidade ($92 \pm 4 \text{ HV}_2$). Entretanto, o valor máximo alcançado pelo compósito ainda foi inferior ao da liga Ti-6Al-4V (112 GPa), que é amplamente utilizada para a confecção de próteses ortopédicas. Em destaque, o compósito com menor módulo de elasticidade foi obtido com a adição de NbC, que resultou em $73 \pm 3 \text{ GPa}$.
- O mesmo comportamento de passivação foi observado nos compósitos e na liga, que apresentaram mesma cinética de corrosão (valores equivalentes de densidade de corrente de passivação). Entretanto, os compósitos apresentaram menores tendências à corrosão que a liga Ti-40Nb, devido ao enriquecimento de Nb e ao efeito protetivo promovido por TiC.
- Os compósitos apresentaram maiores resistências à tribocorrosão que a liga sem reforço. A matriz β com reforço de TiC apresentou comportamento diferente dos demais compósitos, sendo que a proteção da matriz, isto é, o efeito *load-carrying* não ocorreu neste compósito no início do desgaste, mas somente no prolongamento deste. Assim, os compósitos com reforço de TiB apresentaram as maiores resistências à tribocorrosão e praticamente não sofreram remoção de material devido ao desgaste.

Capítulo 8. Considerações finais e perspectivas para o futuro

8.1. Conclusões da tese

A presente tese foi desenvolvida para propor novas alternativas de materiais altamente resistentes ao desgaste para aplicação biomédica, buscando manter as vantagens oferecidas pelas ligas de Ti em termos comportamento mecânico e de corrosão. Desta forma, os estudos foram realizados para produzir compósitos de matriz metálica à base de Ti (TMCs), de modo que o aumento na resistência ao desgaste fosse obtido devido ao efeito de agente de reforço. De acordo com as comprovações bem estabelecidas na literatura, o efeito positivo na resistência ao desgaste somente seria alcançado com a forte união entre o reforço e a matriz. A condição indicada para obter essa união estaria atrelada à produção *in-situ*, isto é, quando alterações químicas e/ou físicas ocorrem intensamente na produção dos compósitos, ao ponto de resultar em reforço e matriz termodinamicamente mais estáveis. Assim, essa condição *in-situ* foi um dos dois principais fatores considerados na estratégia aplicada na presente tese.

Além disso, como as ligas de Ti do tipo β têm atraído maior atenção devido seus baixos módulos de elasticidade, o Nb foi o segundo principal fator considerado na estratégia, por ser um elemento β -estabilizador. Conforme os materiais e métodos detalhados no capítulo 3, ao considerar que elevados níveis de resistência ao desgaste podem ser alcançados com os carbeto e os boreto metálicos, os pós de NbC, de NbB₂ e B₄C foram escolhidos para serem adicionados no Ti ou na liga Ti-40Nb. Consequentemente, diferentes misturas foram aplicadas para investigar qual resultaria nas melhores combinações de propriedades. Entretanto, não somente as composições químicas foram investigadas, mas também dois métodos diferentes de produção dos compósitos foram aplicados, sendo um método com o processamento em estado sólido, e um outro método via fusão. De acordo com os resultados e discussões apresentados nos capítulos 4, 5, 6 e 7, diferentes TMCs *in-situ* foram desenvolvidos de forma inovadora e se mostraram altamente promissores para serem futuramente considerados na confecção de próteses ortopédicas.

Como principais conclusões da presente tese, as misturas entre pós de NbC e de Ti permitiram a produção de TMCs *in-situ* por sinterização com prensagem a quente. Essa condição *in-situ* determinou a precipitação de Ti₂C como reforço e alterações na matriz metálica. Quanto maior foi a quantidade de NbC adicionado, maior foi o teor de reforço e maior foi a predominância de fase β rica em Nb na matriz em detrimento da diminuição

da fase α do Ti. Tal condição viabilizou a produção de TMC *in-situ* do tipo β ao sinterizar a mistura de Ti com 20 % em volume de NbC. Os demais TMCs foram produzidos com teores inferiores de NbC na mistura, sendo que 5 % resultou em TMC *in-situ* do tipo α e 12,5 % resultou em TMC *in-situ* do tipo $\alpha+\beta$. Os três compósitos apresentaram maiores resistências à tribocorrosão que o Ti sem reforço. Entretanto, como a maior quantidade de NbC também culminou no elevado teor de reforço, a matriz β teve maior aglomeração na distribuição de reforço e, conseqüentemente, esse compósito apresentou uma menor resistência à tribocorrosão em comparação aos outros dois TMCs.

Assim, o menor teor de NbC foi escolhido para ser adicionado na liga Ti-40Nb, que é uma liga do tipo β . Para que essa nova combinação fosse comparada com uma das condições anteriormente estudadas, 5% de NbC foi adicionado novamente no Ti puro. Entretanto, esses compósitos foram produzidos via fusão. Ambos foram comparados com os seus respectivos materiais metálicos sem reforço. Os resultados demonstraram que as duas combinações permitiram a produção de TMCs *in-situ* via fusão. As medições de dureza com a aplicação de diferentes cargas mecânicas permitiram concluir que o efeito endurecedor proporcionado pelo reforço é minimizado pelo seu pequeno tamanho de partícula (inferior a 10 μm), sendo a precipitação refinada como uma característica intrínseca ao processo *in-situ*. Desta forma, a adição de NbC na liga Ti-40Nb permitiu produzir TMC *in-situ* do tipo β com menor macro dureza que a liga sem reforço, principalmente devido ao enriquecimento de Nb promovido na matriz do compósito. Entretanto, mesmo com a menor macro dureza, a presença do reforço duro em escala micrométrica foi suficiente para promover o efeito load-carrying. Assim, ambos os compósitos apresentaram maiores resistências à tribocorrosão que seus materiais metálicos sem reforço. De forma excepcional, vale o destaque para a maior resistência à tribocorrosão do TMC β em relação à liga β sem reforço, mesmo com a menor macro dureza do compósito.

Ao analisar esses dois últimos compósitos com técnicas de EBSD, novos aspectos microestruturais do reforço foram comprovados e complementaram a compreensão sobre as propriedades dos compósitos desenvolvidos. Portanto, foi concluído que, ao adicionar 5% de NbC durante a fusão de Ti puro, o agente de reforço foi TiC_x com $x \leq 0,6$, ou seja um TiC quase eutético, que tem morfologia assimétrica alongada. Por outro lado, a adição de NbC na liga resultou em reforço de TiC hipereutético ($x \geq 0,7$) com formato granular equiaxial. Como o TiC hipereutético tem dureza significativamente menor que o TiC

eutético, essas comprovações complementaram a justificativa da menor macro dureza alcançada com o TMC β .

Por fim, os objetivos da tese foram completamente alcançados ao aplicar diferentes combinações de materiais para a produção via fusão de novos TMC *in-situ* do tipo β . Com a adição de 5% em volume de NbB₂ na liga Ti-40Nb, foi possível produzir TMC β com reforço de agulhas finas (*whiskers*) de TiB. E, indo mais além, com a adição de 5% em volume de B₄C na liga Ti-40Nb, foi possível produzir TMC β com reforço híbrido de partículas de TiC e *whiskers* de TiB. Os dois novos TMC *in-situ* do tipo β apresentaram excepcionais resistências à tribocorrosão. Por outro lado, o anterior TMC β reforçado somente com TiC (isto é, TMC produzido com NbC), embora não tenha alcançado os mesmo níveis de resistência à tribocorrosão que os novos TMCs, apresentou o menor módulo de elasticidade (73 GPa), mais próximo ao da liga sem reforço (64 GPa). É importante destacar que o TMC reforçado com TiB e o TMC com reforço híbrido apresentaram módulo de elasticidade inferior ao da liga Ti-6Al-4V, que é a liga de Ti mais utilizada na aplicação biomédica. Portanto, novas alternativas extremamente promissoras foram apresentadas na presente tese para a confecção de próteses ortopédicas de articulação.

Os novos TMCs foram resumidos na Tabela 8.1 destacando suas principais características. Além disso, os objetivos específicos do projeto de pesquisa foram retomados abaixo, adicionando as principais conclusões para cada objetivo.

- **A quantidade de agente de reforço:** adições acima de 5% em volume de NbC representaram maior tendência para a distribuição aglomerada do reforço, que deve ser evitada.
- **As condições de processamento para a produção do compósito:** a fusão convencional em forno à arco comprovou elevada flexibilidade estratégica, facilitando a utilização da liga de Ti-40Nb na produção dos TMCs.
- **A composição química da matriz metálica:** para a condição *in-situ*, a matriz metálica pode ser significativamente alterada durante a produção do compósito. Por exemplo, foi possível produzir matriz de Ti-Nb do tipo β via sinterização, mesmo tendo utilizado somente o pó de Ti puro como material metálico preparado na mistura inicial.
- **A morfologia e a composição química do agente de reforço:** alterações na morfologia e na composição química do reforço são extremamente sensíveis na

condição *in-situ*. Assim, variações morfológicas ou estequiométricas ocorreram devido ao método de produção (sinterização ou fusão) e às proporções e composições químicas dos materiais inicialmente selecionados para a produção.

Tabela 8.1. Resumo com os TMCs in-situ desenvolvidos na presente tese.

Mistura inicial	Método de produção	Matriz	Reforço	Principais características
Ti+5NbC	Sinterização	84% α 8% β	8% Ti ₂ C	Alta resistência à tribocorrosão Alta dureza
Ti+12,5NbC	Sinterização	39% α 29% β	32% Ti ₂ C	Extrema/e alta resistência à tribocorrosão Aglomeração de reforço
Ti+20NbC	Sinterização	10% α 48% β	42% Ti ₂ C	Alta resistência à tribocorrosão Aglomeração de reforço
Ti+5NbC	Fusão	91% α	9% TiC	Alta resistência à tribocorrosão Alta dureza
Ti-40Nb+5NbC	Fusão	92% β	8% TiC	Alta resistência à tribocorrosão Baixa dureza e baixa rigidez
Ti-40Nb+5NbB ₂	Fusão	86% β	14% TiB	Extrema/e alta resistência à tribocorrosão Alta dureza e moderada rigidez
Ti-40Nb+5B ₄ C	Fusão	62% β	31% TiB 7% TiC	Extrema/e alta resistência à tribocorrosão Moderada dureza e moderada rigidez

8.2. Perspectivas para o futuro

A partir das conclusões da tese, novas perspectivas surgiram para a continuação das pesquisas. De imediato, ao observar a Tabela 8.1, uma pergunta surge naturalmente: qual foi o melhor compósito? A resposta dessa pergunta, porém, não se mostra trivial. Como anteriormente destacado, os três novos TMC *in-situ* do tipo β produzidos via fusão despertaram maior interesse devido à alta resistência à tribocorrosão em combinação com o baixo módulo de elasticidade, alcançado sem a aglomeração de reforço. Contudo, a comparação entre esses três TMCs resulta em situação contraditória. Enquanto os TMCs produzidos com Ti-40Nb+5NbB₂ e com Ti-40Nb+5B₄C resultaram em resistência à tribocorrosão extremamente elevada, o compósito produzido com Ti-40Nb+5NbC apresentou o menor módulo de elasticidade. Então, para escolher entre eles, passa a ser fundamental a realização de novos experimentos para obter mais detalhes sobre as propriedades de cada compósito. Por exemplo, testes mecânicos para a investigação da resistência à fratura, bem como para a resistência à fadiga, podem fornecer informações fundamentais. Além disso, testes biológicos também podem revelar fatores preponderantes para a avaliação dos TMCs.

Outro fator importante que pode ser explorado em trabalhos futuros advém do fato de que o teor de 5 % em volume foi escolhido com base nos estudos realizados com NbC, enquanto que a variação na % adicionada de NbB₂ e de B₄C não foi investigada. Isto é, ponderações devem ser feitas sobre o estudo realizado com a mesma % volumétrica aplicada com NbC, NbB₂ e B₄C. Enquanto 5% de NbC resultou em 8% de TiC, 5% de NbB₂ resultou em 14% de TiB e 5% de B₄C resultou em 31% de TiB e 7% de TiC. Essas diferenças foram atribuídas às fórmulas estequiométricas. Portanto, considerando que a % de reforço influencia diretamente no módulo de elasticidade, novas pesquisas podem ser realizadas investigando adições de menores teores de NbB₂ e de B₄C na liga Ti-40Nb.

Por outro lado, considerando a matriz metálica de Ti-Nb, conforme foi apresentado no capítulo de fundamentação teórica, o teor de Nb entre 15 e 17,5 % em peso na liga Ti-Nb também permite alcançar baixo módulo de elasticidade, podendo até atingir valores inferiores ao da liga β de Ti-40Nb [41], [45], [46]. Portanto, outra perspectiva para trabalhos futuros pode ser baseada na adição NbC, NbB₂ e B₄C nessas ligas de Ti-Nb do tipo α ". Essa perspectiva focada na matriz pode ser ainda mais ampliada se for considerado outros elementos de liga que também tenham se mostrado adequados para aplicação biomédica, como Mo, Ta, Mn, Fe, Zr, entre outros [42], [102], [103], [173]. Desta forma, uma ampla perspectiva para trabalhos futuros pode investigar a adição de reforço em diferentes ligas de Ti, podendo até considerar a elevada as ligas de alta entropia [149].

A realização de tratamentos superficiais nos TMCs pode ser uma abordagem extremamente promissora. Além de permitir funcionalizar a resposta biológica dos TMCs, o tratamento superficial pode elevar ainda mais a resistência à tribocorrosão dos TMCs. Por exemplo, I. Çaha e colaboradores [60] utilizaram a técnica de oxidação por micro arco para incorporar Ca e P na superfície de TMCs do tipo β . Como resultado, além da bio-funcionalização do TMC, o crescimento da camada de óxido com os novos elementos incorporados promoveu uma excepcional proteção à tribocorrosão. As caracterizações realizadas pelos autores demonstraram que a presença de TiN como reforço na matriz de liga Ti-25Nb-5Fe promoveu um duplo efeito. Enquanto o reforço protegeu a matriz de ser danificada pelo contra corpo, isto é, o efeito *load-carrying*, o reforço também forneceu sustentação que a camada tratada na superfície não fosse danificada, sendo este efeito chamado pelos autores como efeito pilar. Portanto, a

realização de tratamentos superficiais nos novos TMCs desenvolvidos na presente tese define uma perspectiva de extremo interesse para os trabalhos futuros.

Finalmente, uma última, porém extremamente importante estratégia pode ser conectada com a presente tese para as aplicações no futuro. Em outras palavras, os compósitos de matriz metálica com gradiente funcional (*functionally graded metal matrix composites* – FGMMCs) representam uma das maiores tendências para o futuro no desenvolvimento de novos materiais, principalmente para aplicações biomédicas. Os FGMMCs apresentam como principal característica a variação espacial contínua da sua composição, estrutura e/ou propriedades. Essa variação espacial contínua ou gradual impede o surgimento de concentrações locais de tensão, presentes quando as propriedades de um material variam de forma abrupta [174]. Neste cenário, é necessário separar os diferentes conceitos envolvidos em FGMMCs. Primeiro, considerando somente os conceitos de TMCs, embora essa classe de materiais tenha como característica a combinação heterogênea de dois ou mais componentes, à escala macroscópica esses materiais podem ser considerados homogêneos, quando as partículas de reforço estão distribuídas homogeneamente na matriz. Em contrapartida, para os FGMMCs, a heterogeneidade se manifesta, de forma gradual, à escala macroscópica. Na Figura 8.1 pode ser observada uma comparação da distribuição das propriedades ao longo do material entre um compósito homogêneo, tipo TMC (Figura 8.1 a) e um compósito não homogêneo, tipo FGMMC (Figura 8.1 b), além de comparar com uma terceira categoria de materiais igualmente caracterizada pela sua natureza não homogênea (porém, com variação abrupta de suas propriedades), como são os revestimentos (Figura 8.1 c).

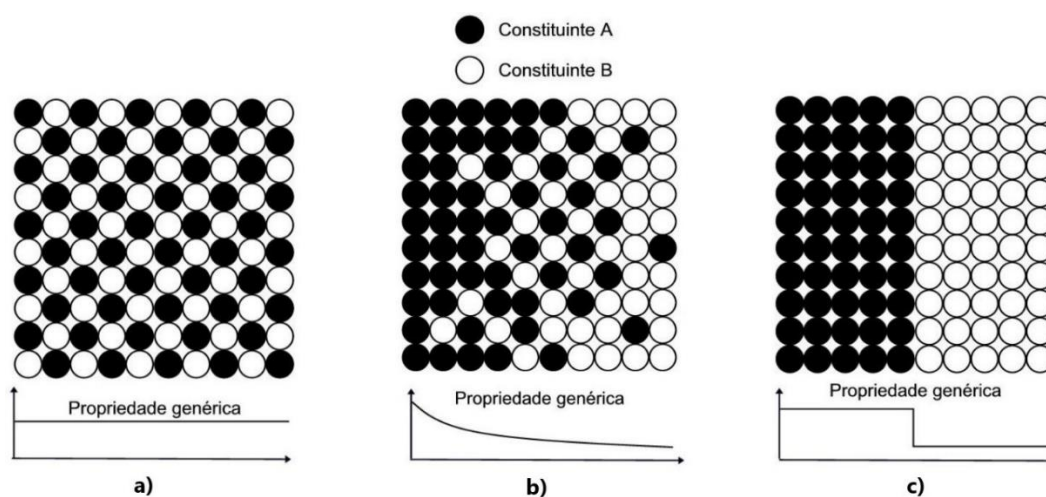


Figura 8.1. Diferentes configurações entre dois constituintes e suas respectivas propriedades esperadas: a) compósito homogêneo, tipo TMC; b) compósito com gradiente funcional, tipo FGMMC; c) união entre dois materiais homogêneos, tipo revestimento (figura adaptada [175]).

Uma das principais motivações para o desenvolvimento de FGMMCs consiste na tentativa de combinar uma elevada resistência ao desgaste em regiões superficiais do material com a manutenção da tenacidade à fratura em regiões interiores [176].

Considerando os recentes avanços tecnológicos, a produção de FGMMCs é altamente viável com a manufatura aditiva [7], [100]. Vale salientar que, como a manufatura aditiva envolve uma combinação de processos em estados sólido e líquido, os conhecimentos promovidos na presente tese pode auxiliar no desenvolvimento de FGMMCs no futuro, para se alcançar as propriedades desejadas.

Neste contexto, uma possibilidade promissora é representada pela produção via manufatura aditiva de FGMMCs para a solução dos problemas relacionados com as próteses ortopédicas de articulação, que envolvem uma combinação complexa de requisitos a serem atendidos [177]–[180]. Conforme representado na Figura 8.2, a confecção de uma haste femoral feita por manufatura aditiva permite que variações nas composições sejam feitas de forma gradual entre cada camada adicionada no processo. Desta forma, o FGMMC da haste femoral pode ser projetado de modo que se tenha maior teor de reforço nas regiões da prótese onde ocorrem o atrito. Além disso, esta estratégia também permite que nas regiões centrais da haste (interior) seja feito um aumento gradual de poros, pois, assim, o módulo de elasticidade pode ser reduzido.

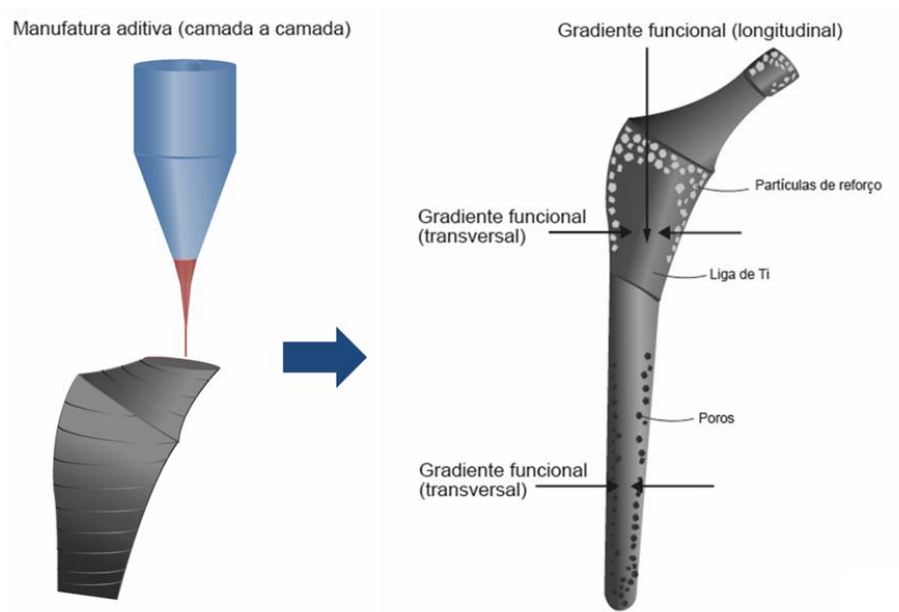


Figura 8.2. Proposta para o desenvolvimento de uma haste femoral (prótese de quadril) via manufatura aditiva de ligas de Ti com gradiente funcional (FGMMCs).

Referências bibliográficas

- [1] U. Holzwarth and G. Cotogno, “Total Hip Arthroplasty: State of the art, challenges and prospects,” 2012. doi: 10.2788/31286.
- [2] S. M. Bradberry, J. M. Wilkinson, and R. E. Ferner, “Systemic toxicity related to metal hip prostheses,” *Clin. Toxicol.*, vol. 52, no. 8, pp. 837–847, Sep. 2014, doi: 10.3109/15563650.2014.944977.
- [3] M. Kaur and K. Singh, “Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 102, no. December 2018, pp. 844–862, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.msec.2019.04.064.
- [4] I. Swiatkowska, N. Martin, and A. J. Hart, “Blood titanium level as a biomarker of orthopaedic implant wear,” *J. Trace Elem. Med. Biol.*, vol. 53, no. February, pp. 120–128, May 2019, doi: 10.1016/j.jtemb.2019.02.013.
- [5] Y. Jiao, L. Huang, and L. Geng, “Progress on discontinuously reinforced titanium matrix composites,” *J. Alloys Compd.*, vol. 767, pp. 1196–1215, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.07.100.
- [6] M. D. Hayat, H. Singh, Z. He, and P. Cao, “Titanium metal matrix composites: An overview,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 121, no. March, pp. 418–438, 2019, doi: 10.1016/j.compositesa.2019.04.005.
- [7] H. Attar, S. Ehtemam-Haghighi, N. Soro, D. Kent, and M. S. Dargusch, “Additive manufacturing of low-cost porous titanium-based composites for biomedical applications: Advantages, challenges and opinion for future development,” *J. Alloys Compd.*, vol. 827, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.154263.
- [8] K. Christensen, G. Doblhammer, R. Rau, and J. W. Vaupel, “Ageing populations: the challenges ahead,” *Lancet*, vol. 374, no. 9696, pp. 1196–1208, Oct. 2009, doi: 10.1016/S0140-6736(09)61460-4.
- [9] J. W. Bijlsma, F. Berenbaum, and F. P. Lafeber, “Osteoarthritis: an update with relevance for clinical practice,” *Lancet*, vol. 377, no. 9783, pp. 2115–2126, Jun. 2011, doi: 10.1016/S0140-6736(11)60243-2.
- [10] H. M. Kremers *et al.*, “Prevalence of total hip and knee replacement in the United States,” *J. Bone Jt. Surg. - Am. Vol.*, vol. 97, no. 17, pp. 1386–1397, 2015, doi: 10.2106/JBJS.N.01141.
- [11] A. Neuprez *et al.*, “Total joint replacement improves pain, functional quality of life, and health utilities in patients with late-stage knee and hip osteoarthritis for up to 5 years,” *Clin. Rheumatol.*, vol. 39, no. 3, pp. 861–871, 2020, doi:

- 10.1007/s10067-019-04811-y.
- [12] M. S. Abdelaal, C. Restrepo, and P. F. Sharkey, "Global Perspectives on Arthroplasty of Hip and Knee Joints," *Orthop. Clin. North Am.*, vol. 51, no. 2, pp. 169–176, 2020, doi: 10.1016/j.ocl.2019.11.003.
 - [13] C. J. Lodge, S. Sha, A. S. E. Yousef, and C. MacEachern, "Stress fractures in the young adult hip," *Orthop. Trauma*, vol. 34, no. 2, pp. 95–100, 2020, doi: 10.1016/j.mporth.2020.01.006.
 - [14] S. M. Kurtz, E. Lau, K. Ong, K. Zhao, M. Kelly, and K. J. Bozic, "Future young patient demand for primary and revision joint replacement: National projections from 2010 to 2030," *Clin. Orthop. Relat. Res.*, vol. 467, no. 10, pp. 2606–2612, 2009, doi: 10.1007/s11999-009-0834-6.
 - [15] G. Labek, M. Thaler, W. Janda, M. Agreiter, and B. Stockl, "Revision rates after total joint replacement: Cumulative results from worldwide joint register datasets," *Bone Joint J.*, vol. 93-B, no. 3, pp. 293–297, 2011, doi: 10.1302/0301-620X.93B3.25467.
 - [16] J. R. H. Foran, "Total Hip Replacement," *American Academy of Orthopaedic Surgeons*, 2015. <http://orthoinfo.aaos.org/topic.cfm?topic=a00377> (accessed Jul. 30, 2018).
 - [17] F. E. Donaldson, J. C. Coburn, and K. L. Siegel, "Total hip arthroplasty head-neck contact mechanics: A stochastic investigation of key parameters," *J. Biomech.*, vol. 47, no. 7, pp. 1634–1641, 2014, doi: 10.1016/j.jbiomech.2014.02.035.
 - [18] Q. Chen and G. A. Thouas, "Metallic implant biomaterials," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 87, pp. 1–57, 2015, doi: 10.1016/j.mser.2014.10.001.
 - [19] M. Niinomi, "Design and development of metallic biomaterials with biological and mechanical biocompatibility," *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*, vol. 107, no. 5, pp. 944–954, 2019, doi: 10.1002/jbm.a.36667.
 - [20] L. Cristofolini, "A Critical Analysis of Stress Shielding Evaluation of Hip Prostheses," *Crit. Rev. Biomed. Eng.*, vol. 25, no. 4–5, pp. 409–483, 1997, doi: 10.1615/CritRevBiomedEng.v25.i4-5.30.
 - [21] G. Yamako *et al.*, "Improving stress shielding following total hip arthroplasty by using a femoral stem made of β type Ti-33.6Nb-4Sn with a Young's modulus gradation," *J. Biomech.*, vol. 63, pp. 135–143, 2017, doi: 10.1016/j.jbiomech.2017.08.017.
 - [22] S. Hussenbocus, D. Kosuge, L. B. Solomon, D. W. Howie, and R. H. Oskouei,

- “Head-neck taper corrosion in hip arthroplasty,” *Biomed Res. Int.*, p. 9, 2015, doi: 10.1155/2015/758123.
- [23] R. English, A. Ashkanfar, and G. Rothwell, “The effect of different assembly loads on taper junction fretting wear in total hip replacements,” *Tribol. Int.*, vol. 95, pp. 199–210, 2016, doi: 10.1016/j.triboint.2015.11.025.
- [24] J. J. Jacobs, “Corrosion at the Head-Neck Junction: Why Is This Happening Now?,” *J. Arthroplasty*, vol. 31, no. 7, pp. 1378–1380, 2016, doi: 10.1016/j.arth.2016.03.029.
- [25] R. R. Shah, J. M. Goldstein, N. E. Cipparrone, A. C. Gordon, M. L. Jimenez, and W. M. Goldstein, “Alarming High Rate of Implant Fractures in One Modular Femoral Stem Design: A Comparison of Two Implants,” *J. Arthroplasty*, vol. 32, no. 10, pp. 3157–3162, 2017, doi: 10.1016/j.arth.2017.05.031.
- [26] R. Boyer, G. Welsch, and E. W. Collings, *Materials properties handbook : titanium alloys*. ASM International, 1994.
- [27] M. J. Yaszemski, D. J. Trantolo, K.-U. Lewandrowski, V. Hasirci, D. E. Altobelli, and D. L. Wise, *Biomaterials in Orthopedics*. Marcel Dekker Inc, 2004.
- [28] J. G. Ferrero, “Candidate materials for high-strength fastener applications in both the aerospace and automotive industries,” *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 14, no. 6, pp. 691–696, 2005, doi: 10.1361/105994905X75466.
- [29] S. G. Steinemann, “Corrosion of surgical implants: in vivo and in vitro tests,” in *Evaluation of Biomaterials*, G. D. Winter, J. L. Leray, and K. D. Groot, Eds. New York: John Wiley, 1980, pp. 1–34.
- [30] P. G. Laing, A. B. Ferguson, and E. S. Hodge, “Tissue reaction in rabbit muscle exposed to metallic implants,” *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 1, no. 1, pp. 135–149, Mar. 1967, doi: 10.1002/jbm.820010113.
- [31] D. Chappard, P. Bizot, G. Mabilieu, and L. Hubert, “Aluminum and bone: Review of new clinical circumstances associated with Al³⁺ deposition in the calcified matrix of bone,” *Morphologie*, vol. 100, no. 329, pp. 95–105, 2016, doi: 10.1016/j.morpho.2015.12.001.
- [32] P. D. Darbre, “Aluminium, antiperspirants and breast cancer,” *J. Inorg. Biochem.*, vol. 99, no. 9 SPEC. ISS., pp. 1912–1919, 2005, doi: 10.1016/j.jinorgbio.2005.06.001.
- [33] C. B. Johansson, H. A. Hansson, and T. Albrektsson, “Qualitative interfacial study between bone and tantalum, niobium or commercially pure titanium,”

- Biomaterials*, vol. 11, no. 4, pp. 277–280, 1990, doi: 10.1016/0142-9612(90)90010-N.
- [34] Ministério De Minas E Energia - MME, “Perfil da Mineração do Nióbio,” 2010.
 - [35] M. Metikoš-Huković, A. Kwokal, and J. Piljac, “The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution,” *Biomaterials*, vol. 24, no. 21, pp. 3765–3775, 2003, doi: 10.1016/S0142-9612(03)00252-7.
 - [36] C. M. Lee, C. P. Ju, J. H. Chern Lin, and J. H. C. Lin, “Structure-property relationship of cast Ti-Nb alloys,” *J. Oral Rehabil.*, vol. 29, no. 4, pp. 314–322, Apr. 2002, doi: 10.1046/j.1365-2842.2002.00825.x.
 - [37] C. Te Wu *et al.*, “Revisiting alloy design of low-modulus biomedical β -Ti alloys using an artificial neural network,” *Materialia*, vol. 21, no. January, p. 101313, 2022, doi: 10.1016/j.mtla.2021.101313.
 - [38] Y. Li, C. Yang, H. Zhao, S. Qu, X. Li, and Y. Li, “New developments of ti-based alloys for biomedical applications,” *Materials*, vol. 7, no. 3, 2014, doi: 10.3390/ma7031709.
 - [39] A. Thoemmes, I. A. Bataev, N. S. Belousova, and D. V. Lazurenko, “Microstructure and mechanical properties of binary Ti-Nb alloys for application in medicine,” in *2016 11th International Forum on Strategic Technology (IFOST)*, Jun. 2016, pp. 26–29, doi: 10.1109/IFOST.2016.7884101.
 - [40] J. M. Chaves, O. Florêncio, P. S. Silva, P. W. B. Marques, and C. R. M. Afonso, “Influence of phase transformations on dynamical elastic modulus and anelasticity of beta Ti-Nb-Fe alloys for biomedical applications,” *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 46, pp. 184–196, 2015, doi: 10.1016/j.jmbbm.2015.02.030.
 - [41] G. T. Aleixo, C. R. M. Afonso, A. a. Coelho, and R. Caram, “Effects of Omega Phase on Elastic Modulus of Ti-Nb Alloys as a Function of Composition and Cooling Rate,” *Solid State Phenom.*, vol. 138, pp. 393–398, 2008, doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.138.393.
 - [42] S. Bahl, S. Suwas, and K. Chatterjee, “Comprehensive review on alloy design, processing, and performance of β Titanium alloys as biomedical materials,” *Int. Mater. Rev.*, vol. 66, no. 2, pp. 114–139, Feb. 2021, doi: 10.1080/09506608.2020.1735829.
 - [43] S. Pilz, A. Hariharan, F. Günther, M. Zimmermann, and A. Gebert, “Influence of isothermal omega precipitation aging on deformation mechanisms and mechanical

- properties of a β -type Ti-Nb alloy,” *J. Alloys Compd.*, vol. 930, p. 167309, 2023, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.167309.
- [44] C. R. M. Afonso, G. T. Aleixo, A. J. Ramirez, and R. Caram, “Influence of cooling rate on microstructure of Ti-Nb alloy for orthopedic implants,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 27, no. 4, pp. 908–913, 2007, doi: 10.1016/j.msec.2006.11.001.
- [45] A. Thoemmes *et al.*, “Microstructure and lattice parameters of suction-cast Ti–Nb alloys in a wide range of Nb concentrations,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 818, no. April, p. 141378, 2021, doi: 10.1016/j.msea.2021.141378.
- [46] M. Bönisch, M. Calin, J. Van Humbeeck, W. Skrotzki, and J. Eckert, “Factors influencing the elastic moduli, reversible strains and hysteresis loops in martensitic Ti-Nb alloys,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 48, pp. 511–520, 2015, doi: 10.1016/j.msec.2014.12.048.
- [47] J. F. Archard, “Contact and rubbing of flat surfaces,” *J. Appl. Phys.*, vol. 24, no. 8, pp. 981–988, 1953, doi: 10.1063/1.1721448.
- [48] W. D. CALLISTER JR. and D. G. Rethwisch, *Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução*, 9th ed. LTC, 2016.
- [49] J. F. Shackelford, *Ciência dos Materiais*, 6ª edição. Pearson Universidades, 2008.
- [50] K. K. Chawla, *Composite Materials*. New York, NY: Springer New York, 2012.
- [51] N. Chawla and K. K. Chawla, *Metal Matrix Composites*. New York, NY: Springer New York, 2013.
- [52] F. F. Wangaard, *The mechanical properties of wood*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1950.
- [53] S. Weiner and H. D. Wagner, “The material bone: Structure-mechanical function relations,” *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 28, no. 1, pp. 271–298, 1998, doi: 10.1146/annurev.matsci.28.1.271.
- [54] A. Ghabchi, “Thermal Spray at Boeing: past, present, and future,” *Adv. Mater. Process.*, vol. 171, p. 39, Aug. 2013, [Online]. Available: <https://link.gale.com/apps/doc/A324587988/AONE?u=anon~780d4989&sid=googleScholar&xid=712720e4>.
- [55] R. Asthana, “Reinforced cast metals: Part II Evolution of the interface,” *J. Mater. Sci.*, vol. 33, no. 8, pp. 1959–1980, 1998, doi: 10.1023/A:1004334228105.
- [56] S. C. Tjong and Z. Y. Ma, “Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 29, no. 3, pp. 49–113, 2000, doi: 10.1016/S0927-796X(00)00024-3.

- [57] M. Zadra and L. Girardini, “High-performance, low-cost titanium metal matrix composites,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 608, pp. 155–163, 2014, doi: 10.1016/j.msea.2014.04.066.
- [58] S. Abkowitz, S. M. Abkowitz, H. Fisher, and P. J. Schwartz, “CermeTi® discontinuously reinforced Ti-matrix composites: Manufacturing, properties, and applications,” *JOM*, vol. 56, no. 5, pp. 37–41, May 2004, doi: 10.1007/s11837-004-0126-2.
- [59] L. C. Zhang and H. Attar, “Selective Laser Melting of Titanium Alloys and Titanium Matrix Composites for Biomedical Applications: A Review,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 18, no. 4, pp. 463–475, 2016, doi: 10.1002/adem.201500419.
- [60] I. Çaha *et al.*, “Improved tribocorrosion behavior on bio-functionalized β -type titanium alloy by the pillar effect given by TiN reinforcements,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 415, no. April, 2021, doi: 10.1016/j.surfcoat.2021.127122.
- [61] P. Qiu *et al.*, “Reinforcements stimulated dynamic recrystallization behavior and tensile properties of extruded (TiB + TiC + La₂O₃)/Ti6Al4V composites,” *J. Alloys Compd.*, vol. 699, pp. 874–881, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.12.418.
- [62] F. Zhang *et al.*, “Effect of C addition on microstructure and mechanical properties of laser micro-alloying Ti-Al-V-C titanium matrix composites,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 20, pp. 147–156, 2022, doi: 10.1016/j.jmrt.2022.07.059.
- [63] Y. Pan *et al.*, “Microstructure and tribological properties of titanium matrix composites reinforced with in situ synthesized TiC particles,” *Mater. Charact.*, vol. 170, no. March, 2020, doi: 10.1016/j.matchar.2020.110633.
- [64] L. Li, J. Wang, P. Lin, and H. Liu, “Microstructure and mechanical properties of functionally graded TiCp/Ti6Al4V composite fabricated by laser melting deposition,” *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 18, pp. 16638–16651, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.09.054.
- [65] M. Mhadhbi, “Titanium Carbide: Synthesis, Properties and Applications,” *Brill. Eng.*, vol. 2, no. 2, pp. 1–11, Aug. 2020, doi: 10.36937/ben.2021.002.001.
- [66] S. B. Li, W. H. Xiang, H. X. Zhai, and Y. Zhou, “Formation of TiC hexagonal platelets and their growth mechanism,” *Powder Technol.*, vol. 185, no. 1, pp. 49–53, 2008, doi: 10.1016/j.powtec.2007.09.018.
- [67] L. V. Zueva and A. I. Gusev, “Effect of nonstoichiometry and ordering on the period of the basis structure of cubic titanium carbide,” *Phys. Solid State*, vol. 41, no. 7, pp. 1032–1038, Jul. 1999, doi: 10.1134/1.1130931.

- [68] S. Riaz and H. M. Flower, “Changes in γ -TiC stoichiometry during heat treatment of TiC reinforced Ti composites,” *Mater. Sci. Technol.*, vol. 15, no. 12, pp. 1341–1348, 1999, doi: 10.1179/026708399101505392.
- [69] H. Li, S. Ma, L. Chen, and Z. Yu, “Carbon-Deficient Titanium Carbide With Highly Enhanced Hardness,” *Front. Phys.*, vol. 8, no. September, pp. 1–8, 2020, doi: 10.3389/fphy.2020.00364.
- [70] H. Duschaneck, P. Rogl, and H. L. Lukas, “A critical assessment and thermodynamic calculation of the boron-carbon-titanium (B-C-Ti) ternary system,” *J. Phase Equilibria*, vol. 16, no. 1, pp. 46–60, Feb. 1995, doi: 10.1007/BF02646248.
- [71] P. Mohn and D. G. Pettifor, “The calculated electronic and structural properties of the transition-metal monoborides,” *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 21, no. 15, pp. 2829–2839, 1988, doi: 10.1088/0022-3719/21/15/015.
- [72] B. Mouffok, H. Feraoun, and H. Aourag, “Electronic structure of some mono-, semi-titanium boride and diboride,” *Mater. Lett.*, vol. 60, no. 12, pp. 1433–1436, 2006, doi: 10.1016/j.matlet.2005.11.085.
- [73] K. E. Spear, P. McDowell, and F. McMahon, “Experimental Evidence for the Existence of the Ti₃B₄ Phase,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 69, no. 1, p. C-4-C-5, 1986, doi: 10.1111/j.1151-2916.1986.tb04701.x.
- [74] X. Ma, C. Li, Z. Du, and W. Zhang, “Thermodynamic assessment of the Ti-B system,” *J. Alloys Compd.*, vol. 370, no. 1–2, pp. 149–158, 2004, doi: 10.1016/j.jallcom.2003.09.017.
- [75] H. Y. Yan, Q. Wei, S. M. Chang, and P. Guo, “A first-principle calculation of structural, mechanical and electronic properties of titanium borides,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 21, no. 7, pp. 1627–1633, 2011, doi: 10.1016/S1003-6326(11)60906-0.
- [76] K. B. Panda and K. S. R. Chandran, “First principles determination of elastic constants and chemical bonding of titanium boride (TiB) on the basis of density functional theory,” *Acta Mater.*, vol. 54, no. 6, pp. 1641–1657, 2006, doi: 10.1016/j.actamat.2005.12.003.
- [77] B. Basu, G. B. Raju, and A. K. Suri, “Processing and properties of monolithic TiB₂ based materials,” *Int. Mater. Rev.*, vol. 51, no. 6, pp. 352–374, 2006, doi: 10.1179/174328006X102529.
- [78] K. Morsi, “Review: titanium–titanium boride composites,” *J. Mater. Sci.*, vol. 54,

- no. 9, pp. 6753–6771, 2019, doi: 10.1007/s10853-018-03283-w.
- [79] J. L. Murray, P. K. Liao, and K. E. Spear, “The B–Ti (Boron-Titanium) system,” *Bull. Alloy Phase Diagrams*, vol. 7, no. 6, pp. 550–555, Dec. 1986, doi: 10.1007/BF02869864.
 - [80] W. B. PEARSON, “TABULATED LATTICE SPACINGS AND DATA OF BORIDES, CARBIDES, HYDRIDES, NITRIDES, AND BINARY OXIDES,” in *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Elsevier, 1958, pp. 218–246.
 - [81] L. Sun, Y. Gao, B. Xiao, Y. Li, and G. Wang, “Anisotropic elastic and thermal properties of titanium borides by first-principles calculations,” *J. Alloys Compd.*, vol. 579, pp. 457–467, 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.06.119.
 - [82] L. Jia, B. Chen, S. F. Li, H. Imai, M. Takahashi, and K. Kondoh, “Stability of strengthening effect of in situ formed TiCp and TiBw on the elevated temperature strength of (TiCp + TiBw)/Ti composites,” *J. Alloys Compd.*, vol. 614, pp. 29–34, 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.06.094.
 - [83] J. Wang, X. Guo, J. Qin, D. Zhang, and W. Lu, “Microstructure and mechanical properties of investment casted titanium matrix composites with B₄C additions,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 628, pp. 366–373, 2015, doi: 10.1016/j.msea.2015.01.067.
 - [84] D. R. Ni, L. Geng, J. Zhang, and Z. Z. Zheng, “Fabrication and tensile properties of in situ TiBw and TiCp hybrid-reinforced titanium matrix composites based on Ti-B₄C-C,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 478, no. 1–2, pp. 291–296, 2008, doi: 10.1016/j.msea.2007.06.004.
 - [85] J. S. Kim, K. M. Lee, D. H. Cho, and Y. Z. Lee, “Fretting wear characteristics of titanium matrix composites reinforced by titanium boride and titanium carbide particulates,” *Wear*, vol. 301, no. 1–2, pp. 562–568, 2013, doi: 10.1016/j.wear.2012.12.041.
 - [86] T. Kühnle and K. Partes, “In-Situ Formation of Titanium Boride and Titanium Carbide by Selective Laser Melting,” *Phys. Procedia*, vol. 39, pp. 432–438, 2012, doi: 10.1016/j.phpro.2012.10.058.
 - [87] S. C. Tjong and Y. W. Mai, “Processing-structure-property aspects of particulate- and whisker-reinforced titanium matrix composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 68, no. 3–4, pp. 583–601, 2008, doi: 10.1016/j.compscitech.2007.07.016.
 - [88] L. Geng, D. R. Ni, J. Zhang, and Z. Z. Zheng, “Hybrid effect of TiBw and TiCp on tensile properties of in situ titanium matrix composites,” *J. Alloys Compd.*, vol.

- 463, no. 1–2, pp. 488–492, 2008, doi: 10.1016/j.jallcom.2007.09.054.
- [89] N. Singh *et al.*, “Spark plasma sintering of Ti6Al4V metal matrix composites: Microstructure, mechanical and corrosion properties,” *J. Alloys Compd.*, vol. 865, 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.158875.
 - [90] V. V. Rielli, V. Amigó-Borrás, and R. J. Contieri, “Microstructural evolution and mechanical properties of in-situ as-cast beta titanium matrix composites,” *J. Alloys Compd.*, vol. 778, pp. 186–196, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.11.093.
 - [91] Y. Liu, L. F. Chen, H. P. Tang, C. T. Liu, B. Liu, and B. Y. Huang, “Design of powder metallurgy titanium alloys and composites,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 418, pp. 25–35, 2006, doi: 10.1016/j.msea.2005.10.057.
 - [92] Y. B. Liu, S. C. Lim, L. Lu, and M. O. Lai, “Recent development in the fabrication of metal matrix-particulate composites using powder metallurgy techniques,” *J. Mater. Sci.*, vol. 29, no. 8, pp. 1999–2007, 1994, doi: 10.1007/BF01154673.
 - [93] W. C. Harrigan, “Commercial processing of metal matrix composites,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 244, no. 1, pp. 75–79, Mar. 1998, doi: 10.1016/S0921-5093(97)00828-9.
 - [94] C. T. Lynch and J. P. Kershaw, *Metal Matrix Composites*. CRC Press, 2018.
 - [95] S.-H. Chang, L.-Y. Hung, and T.-H. Yang, “The effects of adding micro-scaled niobium carbide on the microstructure, mechanical strength and polarization resistance of the Ti–8Mo–4Co–xNbC composites,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 235, no. March, p. 121743, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.121743.
 - [96] J. Zhang *et al.*, “A low-cost and high-performance casted titanium matrix composite with Cr₃C₂ additions,” *Mater. Lett.*, vol. 330, no. September 2022, p. 133407, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.matlet.2022.133407.
 - [97] H. Attar, S. Ehtemam-Haghighi, D. Kent, X. Wu, and M. S. Dargusch, “Comparative study of commercially pure titanium produced by laser engineered net shaping, selective laser melting and casting processes,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 705, pp. 385–393, Sep. 2017, doi: 10.1016/J.MSEA.2017.08.103.
 - [98] D. D. Gu, W. Meiners, K. Wissenbach, and R. Poprawe, “Laser additive manufacturing of metallic components: Materials, processes and mechanisms,” *Int. Mater. Rev.*, vol. 57, no. 3, pp. 133–164, 2012, doi: 10.1179/1743280411Y.0000000014.
 - [99] X. Wang *et al.*, “Topological design and additive manufacturing of porous metals for bone scaffolds and orthopaedic implants: A review,” *Biomaterials*, vol. 83, pp.

- 127–141, Mar. 2016, doi: 10.1016/J.BIOMATERIALS.2016.01.012.
- [100] H. Attar, S. Ehtemam-Haghighi, D. Kent, and M. S. Dargusch, “Recent developments and opportunities in additive manufacturing of titanium-based matrix composites: A review,” *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, vol. 133, no. April, pp. 85–102, 2018, doi: 10.1016/j.ijmachtools.2018.06.003.
- [101] R. Ramaswamy, P. Marimuthu, and B. Selvam, “An overview on mechanical properties of particulate reinforced Ti6Al4V metal matrix composites,” *ARPN J. Eng. Appl. Sci.*, vol. 11, no. 9, pp. 6066–6069, 2016.
- [102] S. S. Sidhu, H. Singh, and M. A.-H. Gepreel, “A review on alloy design, biological response, and strengthening of β -titanium alloys as biomaterials,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 121, no. September, p. 111661, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.msec.2020.111661.
- [103] L.-Y. Y. Chen, Y.-W. W. Cui, and L. C. Zhang, “Recent Development in Beta Titanium Alloys for Biomedical Applications,” *Metals (Basel)*, vol. 10, no. 9, p. 1139, Aug. 2020, doi: 10.3390/met10091139.
- [104] Z. Hashin, “Analysis of composite materials: A survey,” *J. Appl. Mech. Trans. ASME*, vol. 50, no. 3, pp. 481–505, 1983, doi: 10.1115/1.3167081.
- [105] H. X. Peng, “A review of ‘Consolidation effects on tensile properties of an elemental Al matrix composite’ [Mater. Sci. Eng. A386 (2004) 194-204],” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 396, no. 1–2, pp. 1–2, 2005, doi: 10.1016/j.msea.2004.12.043.
- [106] Z. Hashin and S. Shtrikman, “A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials,” *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 11, no. 2, pp. 127–140, 1963, doi: 10.1016/0022-5096(63)90060-7.
- [107] A. Mortensen and J. Llorca, “Metal Matrix Composites,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 40, no. 1, pp. 243–270, Jun. 2010, doi: 10.1146/annurev-matsci-070909-104511.
- [108] L. J. Huang, L. Geng, and H. X. Peng, “Microstructurally inhomogeneous composites: Is a homogeneous reinforcement distribution optimal?,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 71, pp. 93–168, 2015, doi: 10.1016/j.pmatsci.2015.01.002.
- [109] K. Sairam, J. K. Sonber, T. S. R. C. Murthy, C. Subramanian, R. K. Fotedar, and R. C. Hubli, “Reaction spark plasma sintering of niobium diboride,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 43, pp. 259–262, 2014, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2013.12.011.
- [110] M. G. di V. Cuppari and S. F. Santos, “Physical properties of the NbC carbide,” *Metals (Basel)*, vol. 6, no. 10, 2016, doi: 10.3390/met6100250.

- [111] R. F. M. Santos, V. P. Ricci, and C. R. M. Afonso, “Continuous cooling transformation (CCT) diagrams of β Ti-40Nb and TMZF alloys and influence of cooling rate on microstructure and elastic modulus,” *Thermochim. Acta*, vol. 717, no. June, p. 179341, 2022, doi: 10.1016/j.tca.2022.179341.
- [112] B. A. Kovenskaya and T. I. Serebryakova, “Physical properties of niobium boride phases,” *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.*, vol. 9, no. 5, pp. 415–417, 1970, doi: 10.1007/BF00796512.
- [113] I. Hutchings, M. Gee, and E. Santner, “Friction and Wear,” *Springer Handb. Metrol. Test.*, pp. 743–768, 2011, doi: 10.1007/978-3-642-16641-9_13.
- [114] A. Zmitrowicz, “Wear patterns and laws of wear - A review,” *J. Theor. Appl. Mech.*, vol. Vol. 44 nr, no. 1803, pp. 219–253, 2006.
- [115] M. Godet, “The third-body approach: A mechanical view of wear,” *Wear*, vol. 100, no. 1–3, pp. 437–452, Dec. 1984, doi: 10.1016/0043-1648(84)90025-5.
- [116] F. Toptan and L. A. Rocha, “Tribocorrosion in Metal Matrix Composites,” in *Materials Science and Engineering*, IGI Global, 2017, pp. 825–844.
- [117] M. Bai, R. Namus, Y. Xu, D. Guan, M. W. Rainforth, and B. J. Inkson, “In-situ Ti-6Al-4V/TiC composites synthesized by reactive spark plasma sintering: processing, microstructure, and dry sliding wear behaviour,” *Wear*, vol. 432–433, no. June, 2019, doi: 10.1016/j.wear.2019.202944.
- [118] Z. Ahmad, *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*. Elsevier, 2006.
- [119] D. C. Hansen, “Metal corrosion in the human body: The ultimate bio-corrosion scenario,” *Electrochem. Soc. Interface*, vol. 17, no. 2, pp. 31–34, 2008, doi: 10.1149/2.f04082if.
- [120] M. Textor, C. Sittig, V. Frauchiger, S. Tosatti, and D. M. Brunette, “Properties and Biological Significance of Natural Oxide Films on Titanium and Its Alloys,” Springer, Berlin, Heidelberg, 2001, pp. 171–230.
- [121] N. S. Manam *et al.*, “Study of corrosion in biocompatible metals for implants: A review,” *J. Alloys Compd.*, vol. 701, pp. 698–715, Apr. 2017, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2017.01.196.
- [122] L. H. Hihara and R. M. Latanision, “Corrosion of metal matrix composites,” *Int. Mater. Rev.*, vol. 39, no. 6, pp. 245–264, Jan. 1994, doi: 10.1179/imr.1994.39.6.245.
- [123] B. Bobić, S. Mitrovic, M. Babic, and I. Bobić, “Corrosion of aluminium and zinc-

- aluminium alloys based metal-matrix composites,” *Tribol. Ind.*, vol. 31, no. 3–4, pp. 44–53, 2009.
- [124] Z. Doni *et al.*, “Tribocorrosion behaviour of hot pressed CoCrMo–Al₂O₃ composites for biomedical applications,” *Tribol. - Mater. Surfaces Interfaces*, vol. 8, no. 4, pp. 201–208, 2014, doi: 10.1179/1751584X14Y.0000000078.
- [125] A. M. Ribeiro, A. C. Alves, F. S. Silva, and F. Toptan, “Electrochemical characterization of hot pressed CoCrMo-HAP biocomposite in a physiological solution,” *Mater. Corros.*, vol. 66, no. 8, pp. 790–795, 2015, doi: 10.1002/maco.201407885.
- [126] F. Toptan, A. Rego, A. C. Alves, and A. Guedes, “Corrosion and tribocorrosion behavior of Ti-B₄C composite intended for orthopaedic implants,” *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 61, pp. 152–163, 2016, doi: 10.1016/j.jmbbm.2016.01.024.
- [127] B. Dikici, F. Bedir, and M. Gavgali, “The effect of high TiC particle content on the tensile cracking and corrosion behavior of Al–5Cu matrix composites,” *J. Compos. Mater.*, vol. 54, no. 13, pp. 1681–1690, 2020, doi: 10.1177/0021998319884098.
- [128] J. I. Silva, A. C. Alves, A. M. Pinto, and F. Toptan, “Corrosion and tribocorrosion behavior of Ti–TiB–TiN_x in-situ hybrid composite synthesized by reactive hot pressing,” *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 74, no. May, pp. 195–203, 2017, doi: 10.1016/j.jmbbm.2017.05.041.
- [129] R. J. K. Wood, “Tribo-corrosion of coatings: A review,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 18, pp. 5502–5521, 2007, doi: 10.1088/0022-3727/40/18/S10.
- [130] M. Keddam and F. Wenger, “Electrochemical methods in tribocorrosion,” *Tribocorrosion Passiv. Met. Coatings*, pp. 187–221, 2011, doi: 10.1533/9780857093738.2.187.
- [131] G. Will, *Powder diffraction: The Rietveld method and the two stage method to determine and refine crystal structures from powder diffraction data*. Springer Science & Business Media, 2006.
- [132] L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louër, and P. Scardi, “Rietveld refinement guidelines,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 32, no. 1, pp. 36–50, 1999, doi: 10.1107/S0021889898009856.
- [133] E1876-15 ASTM International, “Standard Test Method for Dynamic Young’s Modulus, Shear Modulus, and Poisson’s Ratio by Impulse Excitation of Vibration.” 2015.

- [134] H. Yoshida, A. Faust, J. Wilckens, M. Kitagawa, J. Fetto, and E. Y.-S. Chao, “Three-dimensional dynamic hip contact area and pressure distribution during activities of daily living,” *J. Biomech.*, vol. 39, no. 11, pp. 1996–2004, Jan. 2006, doi: 10.1016/j.jbiomech.2005.06.026.
- [135] A. Sharma, R. D. Komistek, C. S. Ranawat, D. A. Dennis, and M. R. Mahfouz, “In Vivo Contact Pressures in Total Knee Arthroplasty,” *J. Arthroplasty*, vol. 22, no. 3, pp. 404–416, Apr. 2007, doi: 10.1016/j.arth.2006.07.008.
- [136] T. B. Trung, H. Zuhailawati, Z. A. Ahmad, and K. N. Ishihara, “Grain growth, phase evolution and properties of NbC carbide-doped WC-10AISI304 hardmetals produced by pseudo hot isostatic pressing,” *J. Alloys Compd.*, vol. 552, pp. 20–25, 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.10.060.
- [137] W. Zhou *et al.*, “The effect of NbC on mechanical properties and fracture behavior of WC-10Co cemented carbides,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 50, pp. 72–78, 2015, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2014.11.006.
- [138] S. G. Huang *et al.*, “Microstructural investigation and machining performance of NbC-Ti(C0.5N0.5) matrix cermets,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 84, no. July, p. 105038, 2019, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2019.105038.
- [139] I. Çaha, A. C. Alves, L. A. Rocha, and F. Toptan, “A Review on Bio-functionalization of β -Ti Alloys,” *J. Bio- Tribo-Corrosion*, vol. 6, no. 4, p. 135, Dec. 2020, doi: 10.1007/s40735-020-00432-0.
- [140] M. Yahaya, S. Sahidin Salehudin, M. Sulaiman, N. H. N. E. Azham Shah, and M. H. Ismail, “Microstructures and mechanical properties of Ti-Nb alloy at different composition of Nb produced via powder metallurgy route,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 863, pp. 14–18, 2016, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.863.14.
- [141] Y. Bai *et al.*, “Characterization, corrosion behavior, cellular response and in vivo bone tissue compatibility of titanium-niobium alloy with low Young’s modulus,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 59, pp. 565–576, 2016, doi: 10.1016/j.msec.2015.10.062.
- [142] M. Geetha, U. Kamachi Mudali, A. K. Gogia, R. Asokamani, and B. Raj, “Influence of microstructure and alloying elements on corrosion behavior of Ti-13Nb-13Zr alloy,” *Corros. Sci.*, vol. 46, no. 4, pp. 877–892, 2004, doi: 10.1016/S0010-938X(03)00186-0.
- [143] P. Qin *et al.*, “Corrosion behavior and mechanism of selective laser melted Ti35Nb alloy produced using pre-alloyed and mixed powder in Hank’s solution,” *Corros. Sci.*, vol. 189, no. January, p. 109609, 2021, doi: 10.1016/j.corsci.2021.109609.

- [144] I. Çaha *et al.*, “Degradation behavior of Ti-Nb alloys: Corrosion behavior through 21 days of immersion and tribocorrosion behavior against alumina,” *Corros. Sci.*, vol. 167, no. November 2019, 2020, doi: 10.1016/j.corsci.2020.108488.
- [145] M. E. Orazem and B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, 2nd Editio. New Jersey: Jonh Wiley & Sons, 2017.
- [146] N. Bharat and P. S. C. Bose, “An overview on the effect of reinforcement and wear behaviour of metal matrix composites,” *Mater. Today Proc.*, vol. 46, pp. 707–713, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2020.12.084.
- [147] S. Mischler, “Triboelectrochemical techniques and interpretation methods in tribocorrosion: A comparative evaluation,” *Tribol. Int.*, vol. 41, no. 7, pp. 573–583, Jul. 2008, doi: 10.1016/j.triboint.2007.11.003.
- [148] I. Çaha *et al.*, “Corrosion and Tribocorrosion Behavior of Ti-40Nb and Ti-25Nb-5Fe Alloys Processed by Powder Metallurgy,” *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 51, no. 6, pp. 3256–3267, 2020, doi: 10.1007/s11661-020-05757-6.
- [149] B. Liu, J. Wang, J. Chen, Q. Fang, and Y. Liu, “Ultra-High Strength TiC/Refractory High-Entropy-Alloy Composite Prepared by Powder Metallurgy,” *JOM*, vol. 69, no. 4, pp. 651–656, Apr. 2017, doi: 10.1007/s11837-017-2267-0.
- [150] L. Sousa *et al.*, “Preliminary tribo-electrochemical and biological responses of the Ti-TiB-TiCx in-situ composites intended for load-bearing biomedical implants,” *J. Alloys Compd.*, vol. 896, p. 162965, 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.162965.
- [151] V. R. M. Gonçalves, I. Çaha, A. C. Alves, F. Toptan, and L. A. Rocha, “Improved Tribocorrosion Behavior Obtained by In-Situ Precipitation of Ti₂C in Ti-Nb Alloy,” *Metals (Basel)*, vol. 12, no. 6, p. 908, May 2022, doi: 10.3390/met12060908.
- [152] C. Chirico, S. Tsipas, F. Toptan, and E. Gordo, “Development of Ti–Nb and Ti–Nb–Fe beta alloys from TiH₂ powders,” *Powder Metall.*, vol. 62, no. 1, pp. 44–53, 2019, doi: 10.1080/00325899.2018.1563953.
- [153] R. P. Kolli and A. Devaraj, “A review of metastable beta titanium alloys,” *Metals (Basel)*, vol. 8, no. 7, pp. 1–41, 2018, doi: 10.3390/met8070506.
- [154] Y. Chen, J. Zhang, N. Dai, P. Qin, H. Attar, and L. C. Zhang, “Corrosion Behaviour of Selective Laser Melted Ti-TiB Biocomposite in Simulated Body Fluid,” *Electrochim. Acta*, vol. 232, pp. 89–97, 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.02.112.

- [155] P. Figiel, A. Biedunkiewicz, W. Biedunkiewicz, and D. Grzesiak, "Evaluation of the Effect of Surface Preparation on Corrosion Properties of Cerametallic Composites in Titanium Matrix," no. 3, pp. 121–125, 2016.
- [156] B. S. Covino and D. E. Alman, "Corrosion of Titanium Matrix Composites," *UNT Digit. Libr.*, vol. University, 2002, [Online]. Available: <https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc780332/>; accessed November 11, 2022.
- [157] L. Sousa, A. C. Alves, A. Guedes, and F. Töptan, "Corrosion and tribocorrosion behaviour of Ti-B4C composites processed by conventional sintering and hot-pressing technique," *J. Alloys Compd.*, vol. 885, p. 161109, 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.161109.
- [158] A. C. Alves *et al.*, "Effect of bio-functional MAO layers on the electrochemical behaviour of highly porous Ti," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 386, no. October 2019, 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.125487.
- [159] J. M. Sousa, A. C. Alves, F. Töptan, E. Ariza, and A. Guedes, "Corrosion and Tribocorrosion Behavior of Ti-B4C Composites Joined with TiCuNi Brazing Alloy," *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 28, no. 8, pp. 4972–4982, 2019, doi: 10.1007/s11665-019-04217-6.
- [160] N. Figueira, T. M. Silva, M. J. Carmezim, and J. C. S. Fernandes, "Corrosion behaviour of NiTi alloy," *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 3, pp. 921–926, 2009, doi: 10.1016/j.electacta.2008.08.001.
- [161] V. R. M. Gonçalves, D. R. N. Corrêa, C. R. Grandini, C. A. F. Pintão, C. R. M. Afonso, and P. N. Lisboa Filho, "Assessment of improved tribocorrosion in novel in-situ Ti and β Ti–40Nb alloy matrix composites produced with NbC addition during arc-melting for biomedical applications," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 301, no. October 2022, p. 127597, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.matchemphys.2023.127597.
- [162] B. Uhrenius, "Calculation of the Ti-C, W-C and Ti-W-C phase diagrams," *Calphad*, vol. 8, no. 2, pp. 101–119, 1984, doi: 10.1016/0364-5916(84)90001-4.
- [163] W. Wei *et al.*, "Agglomeration-free nanoscale TiC reinforced titanium matrix composites achieved by in-situ laser additive manufacturing," *Scr. Mater.*, vol. 187, pp. 310–316, 2020, doi: 10.1016/j.scriptamat.2020.06.057.
- [164] Y. L. Kao, G. C. Tu, C. A. Huang, and T. T. Liu, "A study on the hardness variation of α - and β -pure titanium with different grain sizes," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 398, no. 1–2, pp. 93–98, 2005, doi: 10.1016/j.msea.2005.03.004.

- [165] R. F. M. Santos, V. P. Ricci, and C. R. M. Afonso, "Influence of Swaging on Microstructure, Elastic Modulus and Vickers Microhardness of β Ti-40Nb Alloy for Implants," *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 30, no. 5, pp. 3363–3369, 2021, doi: 10.1007/s11665-021-05706-3.
- [166] L. A. Alberta *et al.*, "Effects of Ga on the structural, mechanical and electronic properties of β -Ti-45Nb alloy by experiments and ab initio calculations," *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 140, no. October 2022, p. 105728, 2023, doi: 10.1016/j.jmbbm.2023.105728.
- [167] V. R. Manso Gonçalves, P. N. Lisboa Filho, and C. R. Moreira Afonso, "Unravelling microstructure of novel as-cast in-situ α Ti and β Ti-Nb alloy matrix composites with NbC addition," *Mater. Lett.*, vol. 349, no. May, p. 134794, 2023, doi: 10.1016/j.matlet.2023.134794.
- [168] J. R. Rumble, D. R. Lide, and T. J. Bruno, *CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-reference Book of Chemical and Physical Data*. CRC Press, 2019.
- [169] Y. H. Hon, J. Y. Wang, and Y. N. Pan, "Composition/phase structure and properties of titanium-niobium alloys," *Mater. Trans.*, vol. 44, no. 11, pp. 2384–2390, 2003, doi: 10.2320/matertrans.44.2384.
- [170] S. Gorsse, Y. Le Petitcorps, S. Matar, and F. Rebillat, "Investigation of the Young's modulus of TiB needles in situ produced in titanium matrix composite," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 340, no. 1–2, pp. 80–87, 2003, doi: 10.1016/S0921-5093(02)00188-0.
- [171] R. R. Atri, K. S. Ravichandran, and S. K. Jha, "Elastic properties of in-situ processed Ti-TiB composites measured by impulse excitation of vibration," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 271, no. 1–2, pp. 150–159, 1999, doi: 10.1016/S0921-5093(99)00198-7.
- [172] J. Jin *et al.*, "Effect of ceramic types on the microstructure and corrosion behavior of titanium matrix composites produced by selective laser melting," *J. Alloys Compd.*, vol. 918, p. 165704, 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.165704.
- [173] M. O. Bodunrin, L. H. Chown, and J. A. Omotyinbo, "Development of low-cost titanium alloys: A chronicle of challenges and opportunities," *Mater. Today Proc.*, vol. 38, no. xxxx, pp. 564–569, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2020.02.978.
- [174] T. P. D. Rajan and B. C. Pai, "Developments in processing of functionally gradient metals and metal-ceramic composites: A review," *Acta Metall. Sin. (English Lett.)*,

- vol. 27, no. 5, pp. 825–838, 2014, doi: 10.1007/s40195-014-0142-3.
- [175] Y. Watanabe and Y. Fukui, “Fabrication of Functionally-Graded Aluminum Materials by the Centrifugal Casting Method,” *Alum. Trans.*, vol. 2, pp. 195–208, 2000.
- [176] T. Fujii, K. Tohgo, M. Iwao, and Y. Shimamura, “Fracture toughness distribution of alumina-titanium functionally graded materials fabricated by spark plasma sintering,” *J. Alloys Compd.*, vol. 766, pp. 1–11, 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.06.304.
- [177] A. Ataollahi Oshkour *et al.*, “Comparison of various functionally graded femoral prostheses by finite element analysis,” *Sci. World J.*, vol. 2014, 2014, doi: 10.1155/2014/807621.
- [178] M. Bahraminasab *et al.*, “Multi-objective design optimization of functionally graded material for the femoral component of a total knee replacement,” *Mater. Des.*, vol. 53, pp. 159–173, 2014, doi: 10.1016/j.matdes.2013.06.050.
- [179] A. A. Oshkour, N. A. A. Osman, M. Bayat, R. Afshar, and F. Berto, “Three-dimensional finite element analyses of functionally graded femoral prostheses with different geometrical configurations,” *Mater. Des.*, vol. 56, pp. 998–1008, 2014, doi: 10.1016/j.matdes.2013.12.054.
- [180] A. Sola, D. Bellucci, and V. Cannillo, “Functionally graded materials for orthopedic applications – an update on design and manufacturing,” *Biotechnol. Adv.*, vol. 34, no. 5, pp. 504–531, 2016, doi: 10.1016/j.biotechadv.2015.12.013.