

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E TECNOLOGIA DE MATERIAIS
(POSMAT / UNESP)**

ADRIANA ALENCAR SANTOS

**ESTUDO EM LIGAS DE TITÂNIO BIOCOMPATÍVEIS: UMA ANÁLISE DO
COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO E DE TRIBOCORROSÃO EM
SOLUÇÃO SALINA TAMPONADA COM FOSFATO**

BAURU - SP

2023

ADRIANA ALENCAR SANTOS

**ESTUDO EM LIGAS DE TITÂNIO BIOCOMPATÍVEIS: UMA ANÁLISE DO
COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO E DE TRIBOCORROSÃO EM
SOLUÇÃO SALINA TAMPONADA COM FOSFATO**

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

Orientador: Prof. Dr. Paulo Noronha
Lisboa Filho

**BAURU - SP
2023**

Santos, Adriana Alencar.
ESTUDO EM LIGAS DE TITÂNIO BIOCOMPATÍVEIS: UMA
ANÁLISE DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO E DE
TRIBOCORROSÃO EM SOLUÇÃO SALINA TAMPONADA COM
FOSFATO / Adriana Alencar Santos, 2023
151 p.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista
(Unesp), Faculdade de Ciências, Bauru.

1. Corrosão. 2. Tribocorrosão. 3. Biomateriais. 4.
Ligas de titânio. 5. Revestimentos. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE ADRIANA ALENCAR SANTOS, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 24 dias do mês de maio do ano de 2023, às 14:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa da TESE DE DOUTORADO de ADRIANA ALENCAR SANTOS, intitulada **ESTUDO EM LIGAS DE TITÂNIO BIOCOMPATÍVEIS: UMA ANÁLISE DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO E DE TRIBOCORROSÃO EM SOLUÇÃO SALINA TAMPONADA COM FOSFATO**. 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. RAFAEL DRUMOND MANCOSU (Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia de Materiais / Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA), Prof. Dr. GIUSEPPE PINTAÚDE (Participação Virtual) do(a) Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Câmpus Curitiba, Prof. Dr. EDUARDO CARLOS BIANCHI (Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia Mecânica / Faculdade de Engenharia - Unesp/ Câmpus de Bauru, Prof. Dr. MARCIONILO NERI DA SILVA JUNIOR (Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia Mecânica / Universidade Federal do Amazonas. Após a exposição pela doutoranda e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, a discente recebeu o conceito final: **APROVADA**. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

 Documento assinado digitalmente
PAULO NORONHA LISBOA FILHO
Data: 2023.05.24 11:20:56 -0300
Verificação: <https://verificacao.gov.br/>

Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO

ADRIANA ALENCAR SANTOS

DEFESA DA TESE COMO PARTE DO REQUISITO PARA OBTENÇÃO DO
TÍTULO DE “**DOCTOR EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DOS MATERIAIS**”

PROGRAMA: Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais

Prof. Dr. Carlos Roberto Gandini
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO

Orientador - Faculdade de Ciências de Bauru (UNESP)

Prof. Dr. RAFAEL DRUMOND MANCOSU

Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA)

Prof. Dr. GIUSEPPE PINTAÚDE

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba (UTFPR)

Prof. Dr. MARCIONILO NERI DA SILVA JUNIOR

Universidade Federal do Amazonas (UFAM)

Prof. Dr. EDUARDO CARLOS BIANCHI

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (Unesp)

BAURU - SP

maio de 2023

*Aos meus amados pais,
Abira e Clóvis,
dedico*

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas (FAPEAM) pelo apoio financeiro através do edital #001/2019-PROPG-CAPES/FAPEAM. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES). Código de Financiamento 001. À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP). Ao Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (CDMF) 2013/07296-2. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), #314.810/2021-8. Ao Instituto de Estudos Avançados do Mar (IEMAR) por permitir o uso dos equipamentos eletroquímicos. À UFAM pela oportunidade dada pelo programa DINTER. À UNESP e ao POSMAT pela infraestrutura e pelo quadro de propriedade intelectual do corpo docente.

Ao meu ilustre orientador Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho que vou ser eternamente grata por ter sido responsável pela minha vinda a Bauru, cidade que amo com todo o meu coração, por ter me orientado, providenciado recursos, treinamentos, infraestrutura, equipamentos, disponibilizando uma rede contatos considerada e por não medir esforços para viabilizar a pesquisa da melhor forma possível vencendo desafios em um período tão conturbado quanto o da pandemia. Obrigada por fazer parte de uma grande parcela da minha formação, por me inserir em um ambiente multidisciplinar onde tive um crescimento profissional gigantesco, por acreditar no meu potencial e por eu ter numerosos aprendizados durante esse período de convivência não só no estágio à docência e nas discussões sobre a pesquisa, mas também ensinamentos que não contam no currículo lattes por ser exemplar como profissional e como ser humano.

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto Fonzar, pessoa que tenho profunda admiração por resolver os problemas mais inusitados que apareciam durante o decorrer da pesquisa e por ter produzido o tribômetro. Agradeço por abrir as portas do laboratório de caracterização física e reológica de materiais para me ajudar na pesquisa, por todo seu apoio, por se disponibilizar a fazermos os experimentos juntos e por todos os ensinamentos.

Ao Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini, pelos valiosos conhecimentos transmitidos em duas disciplinas no POSMAT que cursei: Biomateriais e Escrita Científica. Agradeço a oportunidade de conhecê-lo quando ainda estava em Manaus, onde participei de uma palestra presencial e fiquei deslumbrada com a infraestrutura do laboratório de Anelasticidade e Biomateriais. Devido ao fato de que o meu projeto proposto inicialmente previa uma parceria com a Rússia e a Índia, contudo, em razão da pandemia e do conflito bélico na Europa, foi necessário reformulá-lo, e sou muito grata por ter disponibilizado não somente a infraestrutura do laboratório, mas também pessoas, materiais e todo o seu apoio para a viabilidade da pesquisa e os resultados dela.

Ao Prof. Dr. Diego Rafael Nespeque Correa por ter contribuído bastante para minha formação, por eu ter aprendido exorbitantemente sendo sua aluna em Tópicos especiais: Funcionalização de Superfície com Ênfase em Biomateriais e por todas as suas considerações e discussões sobre a pesquisa. Obrigada por sua parceria na publicação dos nossos artigos na *Materials* e na *Science Report da Nature*, por sua atenção durante os meus experimentos em Sorocaba e por eu ter feito parte da comemoração do seu aniversário no laboratório.

À Profa. Dra. Elidiane Campelo Rangel e ao Prof. Dr. Nilson Cruz pela parceria no nosso artigo publicado na *Metals*, por ter me recebido maravilhosamente bem em Sorocaba e por terem disponibilizado toda a fascinante infraestrutura do LaPTec, por todos os ensinamentos na disciplina Materiais na Sociedade, por ter levado muito conhecimento à Manaus e por todas suas sugestões de melhoria para a pesquisa e suas palavras de encorajamento na ida para o restaurante vegano que com certeza fez total diferença na minha formação.

À Profa. Dr. Ana Paula Rosifini Alves por disponibilizar as amostras para o ECAP, extensivo ao João Pedro Carobolante.

Ao Prof. Dr. Eduardo Carlos Bianchi que ministrou Desgaste de Materiais, primeira disciplina presencial do POSMAT que cursei e que foi de grande valia para o desenvolvimento da pesquisa.

Ao professor Leonardo Paim por me permitir ser sua aluna especial na disciplina de Eletroquímica de Materiais.

Ao Professor Conrado Ramos Moreira Afonso pelas medidas do FRX.

Ao Prof. Dr. Wallance Pazin por seu apoio na gestão do laboratório e por ter instituído as reuniões do GFAMN com comidas veganas saborosas.

Aos companheiros de laboratório de Materiais Avançados: Celso, Dani, Érica, Felipe, Gabi, Gabriel, Guilherme, Hulder, Isis, João, Laura, Marcela, Milena, Natália, Paola, Vinicius, Alex, Júlia, Otávio e Samuel.

Em especial, ao Jean Teixeira, pois nossa parceira de amizade foi estendida para vida. Obrigada de coração por sempre me ajudar, me incentivar, por todos os momentos de muito trabalho e descontração na padaria, nos restaurantes, nas viagens e por fazer os meus dias se tornarem os melhores por ter você por perto.

Ao King Orisson por ter me recebido no lab de forma extraordinária, por toda a sua paciência me ensinando a operar os equipamentos e por ser essa pessoa admirável e profissional inspiradora.

Ao Igor por todas as recomendações e por ter me ensinado a operar o AFM.

Ao Leonardo Dias por todas as discussões científicas e por ter me apresentado a sua sogra, a Márcia.

À Márcia, nossa médica querida por tirar sangue para os experimentos biológicos e darmos prosseguimento ao desenvolvimento da pesquisa, a quem eu a chamo carinhosamente de

mamãe, que cuidou de mim quando fiquei doente com direito a acupuntura, lanchinho e conselhos. Obrigada por poder contar com você e pela oportunidade de conhecer lugares deslumbrantes e desfrutar de momentos memoráveis.

Ao Bruno e a Joyce meus amigos que conheci em Manaus e que me ajudam muito em Bauru fazendo mudança, reparos no carro e estão sempre dispostos a me ajudar. Obrigada pelos quitutes que vocês trazem e pelas guloseimas que a Joyce prepara.

À Natália por todo seu apoio no MEV, por todas as discussões sobre a pesquisa, Outlander, por ter apresentado o melhor fone da minha vida, por ter sido companhia e ter sido minha roommate.

Os alunos de pós-graduação do Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais: Mariana Luna Lourenço, Bruna de Oliveira Pinto e Tiago dos Santos Pereira de Sousa por todo apoio.

Ao Prof. Dr. Mancosu pelas considerações na qualificação, carta de recomendação e encorajamento de ir em frente com medo mesmo.

Ao Prof. Dr. Rogerio Lopes, o primeiro PhD que conheci na vida, pela carta de recomendação, por todos os conselhos sobre o doutoramento e a vida, pela conversa encorajadora no seu escritório para mudar de cidade e todo incentivo durante minha carreira profissional.

Ao Arlindo pelas correções dos textos principalmente os artigos em inglês, por todo o apoio, motivação e por ser exemplo de uma pessoa obstinada a fazer sempre o melhor durante a formação de um grande doutor que se tornou.

Ao CNPEM pelo treinamento de AFM e tratamento de imagens em Campinas.

À USITEO por parar a sua produção para cortar os discos de titânio.

Aos técnicos da UNESP do campus de Bauru por serem muito solícitos. Em especial ao Eduardo Moraes de Almeida pela ajuda na manutenção do Confocal e com os computadores do lab; Ao Willian por todo apoio na oficina e no conserto dos equipamentos; Ao Márcio pelo treinamento do DRX e manutenção do AFM.

Aos técnicos da UNESP do campus de Sorocaba João Paulo e Gabrielly por terem me ajudado com os equipamentos e o tour por todo o laboratório.

Aos colegas do DINTER por todo o apoio.

À Giseli Sina pelo design do Graphical Abstract para os dois artigos publicados.

Ao Dr. Jorge Cabral por todo seu cuidado comigo, por todos os seus conselhos altamente intelectuais e pelo incentivo para que eu pudesse chegar no meu objetivo apreciando o caminho e dando valor para o mais importante.

À Hellen Oliveira por ser minha amiga desde o ensino médio e por ser minha coach formidável, por me ajudar a organizar meu tempo e minhas finanças com técnicas que realmente funcionam e por todo seu encorajamento em equilibrar todas as áreas da minha vida.

À Suzi, minha mãe de Bauru, por ter me adotado como filha, por sua existência na minha vida e por tornar os meus Sábados um dia mais que especial por inúmeros motivos e um deles é o privilégio de ter sua companhia. Obrigada pelo acolhimento esplendoroso, por todo seu carinho e cuidado comigo, por momentos deslumbrantes com você, por sempre me ajudar nos meus momentos difíceis, por todos os conselhos e principalmente me ensinar sobre o melhor caminho a ser seguido, Jesus.

À Paulinha por me fazer sentir pertencente à família e por essa pessoa incrível, inteligente, competente, líder nata e com incalculáveis virtudes ser minha irmãzinha. Obrigada por sua dedicação para ter me dado estudos, por todos os roles aleatórios, por estamos construindo juntas memórias inesquecíveis para as nossas vidas, por toda essa sintonia que temos e por estarmos conectadas com a nossa amizade para durar pela eternidade.

Aos meus irmãos de Bauru, Felipe, Gabriel Pimentel, Lucas, Gabriel Paixão, Mateus, Will, Anderson, Ray, Margarida, Maria pela amizade, apoio imensurável, por torcerem por mim e comemorarem verdadeiramente cada conquista.

À Sarah e sua família que me ajudaram significativamente a ter todo esse apoio em Bauru.

À Aninha e o Hélio por todo carinho enorme por mim, por eu poder contar com vocês, e por todos os incontáveis momentos de felicidade pelo privilégio de ter vocês na minha vida.

À minha amiga Marília que além de me proporcionar massagens nos pés e nas mãos naqueles dias que a jornada de trabalho era intensa enquanto fazia minhas unhas, elevava minha autoestima, me aconselhava e me incentivava a persistir.

À família pastoral da Kamila que sou grata por nossa amizade, do Tales que curto muito conversar sobre pets, da linda e sábia Eliane que amo conversar sobre os mais variados assuntos e do Pr. Paulo Praxedes por orarem por mim, por todo apoio e pelos conselhos de vocês.

Aos amigos que direta ou indiretamente de alguma forma, do seu jeito, com palavras, gestos, dicas, enfim me apoiou em todos os sentidos.

Aos meus avós, minhas tias, meus tios e familiares que mesmo longe sempre estão torcendo por mim e me incentivando.

Ao meu irmão Israel Alencar por todas as conversas que tivemos e por toda motivação.

Aos meus pais pelo apoio incondicional que sempre me dão para que todos os meus sonhos se tornem realidade.

E principalmente a Deus pela saúde, esperança, proteção, alegrias, família, amigos, professores, infinitas bênçãos concedidas, momentos desafiadores que me permitiu aprender com eles e por todos os meios que providenciou para a realização de mais uma conquista.

RESUMO

O desenvolvimento de novas ligas de titânio e o estudo da sua viabilidade para implantes dentários e próteses ortopédicas tem sido de fundamental importância para evitar efeitos colaterais e adicionais cirurgias dispendiosas. O principal objetivo desta pesquisa foi investigar o melhor desempenho na resistência à corrosão e tribocorrosão de quatro novas ligas desenvolvidas Ti-10Nb-8Zr-6Zr (liga quaternária) com e sem ECAP, Ti-15Zr-5Mo (liga ternária) e Ti-15Zr (liga binária) (%p) e revestimentos de TiO_2 e CaP que são potenciais candidatas para substituir e otimizar os implantes comerciais que apresentam rejeição e toxicidade ao paciente. A pesquisa incluiu a caracterização das propriedades mecânicas, estruturais e microestruturais das quatro ligas desenvolvidas, bem como testes de corrosão e tribocorrosão para avaliar o desempenho comparando com os implantes usados comercialmente como o Ti-6Al-4V. Além disso, foram desenvolvidos revestimentos de TiO_2 e CaP utilizando uma nova rota eletroquímica para aprimorar as propriedades das ligas. Os resultados mostram que liga Ti-10Nb-8Zr-6Zr com ECAP apresentou maior dureza e hidrofobicidade, porém, é mais suscetível à formação de pitting, alta taxa de corrosão, coeficiente de atrito elevado e maior liberação de titânio no meio biológico. As ligas binárias e ternárias mostraram-se promissoras como biomateriais devido ao seu bom comportamento eletroquímico e tribocorrosivo por apresentarem propriedades similares a de implantes de titânio usados comercialmente. Entretanto, a nova liga Ti-15Zr-5Mo obteve o melhor desempenho. A combinação de TiO_2 e CaP foi o revestimento mais eficiente dos três estudados por apresentar uma excelente proteção contra corrosão e o atrito. Nesse contexto, a pesquisa atingiu seus objetivos de desenvolvimento e caracterização das ligas e dos revestimentos.

Palavras-chave: Corrosão, Tribocorrosão, Ti-10Nb-8Zr-6Zr, ECAP, Ti-15Zr, Ti-15Zr-5Mo, revestimento, TiO_2 , CaP.

ABSTRACT

The development of new titanium alloys and the study of their viability for dental implants and orthopedic prostheses has been of fundamental importance in avoiding side effects and costly additional surgeries. The main objective of this research was to investigate the best performance in corrosion and tribocorrosion resistance of four newly developed alloys Ti-10Mo-8Nb-6Zr (quaternary alloy) with and without ECAP, Ti-15Zr-5Mo (ternary alloy) and Ti-15Zr (binary alloy) (%p), as well as TiO₂ and CaP coatings that are potential candidates to replace and optimize commercial implants that present rejection and toxicity to patients. The research included characterization of the mechanical, structural, and microstructural properties of the four developed alloys, as well as corrosion and tribocorrosion tests to evaluate their performance compared to commercially used implants such as Ti-CP G4 and Ti-6Al-4V. In addition, TiO₂ and CaP coatings were developed using a new electrochemical route to improve the properties of the alloys. The results show that Ti-10Mo-8Nb-6Zr alloy with ECAP presented higher hardness and hydrophobicity but is more susceptible to pitting formation, high corrosion rate, high friction coefficient, and greater titanium release in biological environment. Binary and ternary alloys showed promising results as biomaterials due to their good electrochemical and tribocorrosive behavior by presenting properties similar to commercially used titanium implants. However, the new Ti-15Zr-5Mo alloy showed the best performance. The combination of TiO₂ and CaP was the most efficient coating of the three studied as it presented excellent protection against corrosion and friction. Within this context, the research achieved its objectives of developing and characterizing the alloys and coatings.

Keywords: Corrosion, Tribocorrosion, Ti-10Mo-8Nb-6Zr, ECAP, Ti-15Zr, Ti-15Zr-5Mo, coating, TiO₂, CaP.

SUMÁRIO

Capítulo 1	Justificativa e Objetivos	23
1.1	Justificativa	23
1.2	Objetivo geral	27
1.3	Objetivos específicos	28
1.4	Organização da tese	28
Capítulo 2	Fundamentação teórica	30
2.1	Titânio e suas ligas	30
2.2	ECAP	34
2.3	Eletroquímica	36
2.4	Tribocorrosão	40
2.5	Tratamento superficial	45
Capítulo 3	Materiais e Métodos do sistema Ti-10Mo-8Nb-6Zr e Ti-10Mo-8Nb-6Zr ECAP	49
3.1	Processamento da liga	49
3.2	ECAP	49
3.3	Corte e Metalografia	50
3.4	Composição de fase	50
3.5	Caracterização microestruturais	51
3.6	Testes de microdureza	51
3.7	Ângulo de contato	52
3.8	Testes eletroquímicos	52
3.9	Testes de tribocorrosão	52
3.10	Caracterização da solução e da trilha de desgaste.....	53
Capítulo 4	Resultados e Discussões do sistema Ti-10Mo-8Nb-6Zr e Ti-10Mo-8Nb-6Zr ECAP	55
4.1	Composição de fase	55
4.2	Caracterização microestrutural	56
4.3	Testes de microdureza	57
4.4	Ângulo de contato	59

4.5	Testes eletroquímicos	60
4.6	Testes de tribocorrosão	63
4.7	Caracterização da solução	65
4.8	Caracterização da trilha de desgaste	66
Capítulo 5	Materiais e Métodos do sistema Ti-15Zr e Ti-15Zr-5Mo	
		69
5.1	Materiais	69
5.2	Processamento da liga	69
5.3	Corte e Metalografia	71
5.4	Medidas de Densidade	71
5.5	Análise Química	72
5.6	Composição de Fases	72
5.7	Caracterizações microestruturais	72
5.8	Testes de Microdureza	72
5.9	Testes eletroquímicos	73
5.10	Testes EIS	73
5.11	Testes de tribocorrosão	74
Capítulo 6	Resultados e Discussões do sistema Ti-15Zr e Ti-15Zr-5Mo	
		77
6.1	Medidas de densidade	77
6.2	Análise química	78
6.3	Composição da fase	78
6.4	Caracterizações microestruturais	80
6.5	Testes de microdureza	81
6.6	Testes eletroquímicos	81
6.7	Testes de EIS	84
6.8	Testes de Tribocorrosão	87
Capítulo 7	Materiais e Métodos dos Revestimento de Óxido de Titânio e Fosfato de Cálcio Depositado Eletroquimicamente em Titânio	
		93
7.1	Materiais	93

7.2	Deposição	93
7.3	Caracterizações topográficas e microestruturais.....	94
7.4	Composição de fases	94
7.5	Teste de molhabilidade	94
7.6	Teste de corrosão	94
7.7	Teste de nanoindentação	95
7.8	Teste de tribocorrosão	95
7.9	Medição da dissipação de energia mecânica.....	96
7.10	Medição da perda de volume e taxa de desgaste na trilha.....	96
Capítulo 8	Resultados e Discussões dos Revestimento de Óxido de Titânio e Fosfato de Cálcio Depositado Eletroquimicamente em Titânio	
		98
8.1	Deposição	98
8.2	Caracterizações topográficas e microestruturais.....	100
8.3	Composição de fases	102
8.4	Teste de molhabilidade	104
8.5	Teste de corrosão	105
8.6	Teste de nanoindentação	109
8.7	Teste de Tribocorrosão	110
8.8	Medição da dissipação de energia mecânica.....	112
8.9	Medição da perda de volume e taxa de desgaste na trilha...	115
Capítulo 9	Considerações Finais	119
Capítulo 10	Perspectivas futuras	112
REFERÊNCIAS		123
ANEXO A		145

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1	Microdureza Vickers.	57
Tabela 4.2	Parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização linear das ligas estudadas em PBS.	61
Tabela 4.3	Parâmetros eletroquímicos e tribológicos obtidos das curvas de polarização potenciodinâmica das ligas estudadas em PBS.	62
Tabela 4.4	Parâmetros obtidos na microscopia confocal.	65
Tabela 6.1	Análise química do teor de amostras (wt.%).	76
Tabela 6.2	Parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização linear das ligas estudadas em PBS.	80
Tabela 6.3	Parâmetros obtidos a partir do modelo de circuito equivalente.	84
Tabela 6.4	Parâmetros eletroquímicos e tribológicos, obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmica das ligas estudadas em PBS...86	
Tabela 8.1	Parâmetros obtidos a partir de microscopia confocal.	99
Tabela 8.2	Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir de curvas de polarização potenciodinâmica das ligas estudadas em PBS.	106

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Sistemas estudados	25
Figura 2.1	Esquema de um diagrama de fases pseudo-binário isomorfo.	29
Figura 2.2	Imagens do MEV-FEG das ligas binárias.	30
Figura 2.3	a) Micrografias ópticas das ligas Ti-15Zr-xMo. b) Padrões de difração de raios-X para amostras das ligas dos sistemas Ti-15Zr-xMo....	31
Figura 2.4	Desenho esquemático do processo ECAP.	33
Figura 2.5	Formas típicas dos diagramas de Nyquist e Bode e circuitos equivalentes.	35
Figura 3.1	Desenho esquemático das indentações.	49
Figura 3.2	Metodologia do sistema 2.	52
Figura 4.1	Difratograma.	53
Figura 4.2	Microscopia.	54
Figura 4.3	Microscopia MEV-FEG.	55
Figura 4.4	Gráfico de valores médios da microdureza Vickers.....	57
Figura 4.5	Ângulo de contato.	58
Figura 4.6	Potencial de circuito aberto (OCP).	60
Figura 4.7	Curvas de polarização linear.	60
Figura 4.8	Evolução dos valores de potencial de circuito aberto	62
Figura 4.9	Espectro UV da solução de corrosão e concentração de TiO ₂	64
Figura 4.10	Espectro UV da solução de tribocorrosão e concentração de TiO ₂	64
Figura 4.11	Perfis 3D obtidos por microscopia confocal.	66
Figura 5.1	Tratamento Térmico de homogeneização.	68
Figura 5.2	Tratamento Térmico de solubilização.	69
Figura 5.3	Desenho esquemático das indentações.	71
Figura 5.4	Metodologia do sistema 2.	74
Figura 6.1	Comparação de valores de densidade.	75
Figura 6.2	Padrões de difração de raios X das amostras com α (fase alfa), α' (fase alfa martensítica), α'' (fase alfa metaestável) e β (fase beta) identificada.	77
Figura 6.3	MO e MEV das amostras.	78
Figura 6.4	a) Microdureza de Vickers por números pontuais. b) Gráficos de barras dos valores médios da microdureza de Vickers.....	79

Figura 6.5	a) Potencial de circuito aberto (OCP) b) extrapolação linear de Tafel em PBS.	80
Figura 6.6	a) O diagrama de Nyquist e b) o diagrama de Bode.	83
Figura 6.7	O modelo de circuito elétrico equivalente Randles.	84
Figura 6.8	a) O potencial de circuito de caneta (OCP vs. Ag/AgCl) antes, durante e após os ensaios de tribocorrosão de todas as ligas investigadas. b) bar parcelas de valores médios em deslizamento. c) Coeficiente de atrito (COF) durante o deslizamento. d) bar parcelas de média COF.	85
Figura 6.9	Perfis obtidos por microscopia confocal 100X na região central das faixas de desgaste.	89
Figura 6.10	a) Perfil no eixo X e Z. b) Gráfico de barras de perda de volume. c) Energia total. d) Taxa de desgaste.	90
Figura 8.1	(a) Gráficos cronamperométricos da oxidação do titânio. (b) Gráficos cronamperométricos pulsados do depósito de fosfato de cálcio.	97
Figura 8.2	Perfil topográfico 3D representativo da microscopia confocal da superfície de Ti não revestido (CP-Ti G4)	98
Figura 8.3	Microscopia eletrônica de varredura de a) Ti b) Ti/TiO ₂ c) Ti/CaP d) Ti/TiO ₂ /CaP.	100
Figura 8.4	Padrões de difração de raios X das amostras estudadas.....	101
Figura 8.5	(a) Ângulo de contato dos grupos de amostras analisadas. (b) Correlação entre o ângulo de contato e a rugosidade.	102
Figura 8.6	(a) Potencial de circuito aberto (OCP). (b) Polarização potencial dinâmica linear. (c) Faixa de instabilidade na região catódica na polarização potencial dinâmica.	104
Figura 8.7	Testes de nanoindentação: (a) Dureza. (b) Módulo de elasticidade.	107
Figura 8.8	Potencial de circuito aberto (OCP) e coeficiente de atrito (COF) adquiridos durante testes de tribocorrosão em PBS.....	109
Figura 8.9	Dados de evolução de potência instantânea e OCP obtidos no teste de tribocorrosão.	111
Figura 8.10	(a) Energia total dissipada durante a tribocorrosão (b) Correlação entre a energia total dissipada e o tempo de proteção.....	113

Figura 8.11	Perfis nos eixos x e z da trilha de desgaste após experimentos de tribocorrosão.	114
Figura 8.12	Perfil 2D da trilha de desgaste por microscopia confocal e MEV.	115
Figura 8.13	(a) Perda de volume da trilha de desgaste (b) Taxa de desgaste após teste de tribocorrosão.	116
Figura 9.1	Graphical abstract do artigo: Ti-15Zr and Ti-15Zr-5Mo Biomaterials Alloys: An Analysis of Corrosion and Tribocorrosion Behavior in Phosphate-Buffered Saline Solution.	118
Figura 9.2	Graphical abstract do artigo: A Tribological Investigation of the Titanium Oxide and Calcium Phosphate Coating Electrochemical Deposited on Titanium.	119
Figura A.1	Cortadora por eletroerosão com fio de molibdênio.	143
Figura A.2	a) Embutidora. b) Politriz.	143
Figura A.3	a) Banho ultrassônico. b) Ultrapurificador de água deionizada. c) Pinceta de isopropanol.	144
Figura A.4	a)H ₂ SO ₄ . b) H ₂ O ₂ . c) Banho de gelo. d)Chapa aquecedora.	139
Figura A.5	DRX	144
Figura A.6	Microscópio Eletrônico de Varredura.	145
Figura A.7	a) Microdurômetro. b) Foto da indentação.	145
Figura A.8	Goniômetro	145
Figura A.9	a) Amostras embutidas em resina de poliéster. b) Potenciostato Metrohm Autolab.	146
Figura A.10	Tribômetro do laboratório de caracterização física e reológica de materiais	146
Figura A.11	a) UV/Vis. b) Microscópio Confocal.	147
Figura A.12	Decapagem da matéria-prima	147
Figura A.13	a) Matéria-prima no cadinho b) Fusão em forno a arco em operação c) Bruta de fusão resfriando no cadinho.	147
Figura A.14	Bruta de fusão Ti-15Zr e Ti-15Zr-5Mo.	148
Figura A.15	Forno tubular para tratamento térmico.	148
Figura A.16	Bruta de fusão depois da homogeneização.	148
Figura A.17	Amostras de Ti-15Zr e Ti-15Zr-5Mo depois do forjamento.	149
Figura A.18	Amostras depois do Tratamento Térmico de solubilização.	149

Figura A.19	Balança analítica com kit de densidade.	150
Figura A.20	DRX.	150
Figura A.21	Potenciostato com célula eletroquímica com controle de temperatura.	150
Figura A.22	Tribômetro com manta aquecedora para controle da temperatura fisiológica.	151

Capítulo 1:

Justificativas e Objetivos

1.1 Justificativas

Devido à sua alta resistência, baixo módulo de Young, resistência superior à corrosão e biocompatibilidade, o titânio e suas ligas são amplamente empregados em várias aplicações biomédicas (ÇAHA *et al.*, 2019). O uso de ligas de titânio representa o avanço de novos materiais desenvolvidos, melhorando as propriedades do titânio como resistência mecânica, resistência à corrosão e biocompatibilidade. Uma das primeiras ligas utilizadas como biomateriais foi o Ti-6Al-4V, que apresentou vantagens mecânicas em relação ao titânio puro; por outro lado, o Al e o V liberados no meio biológico geraram algumas preocupações com essa liga, portanto novas pesquisas com elementos de liga não tóxicos são de suma importância (LI *et al.*, 2020).

A liga Ti-6Al-4V (do tipo $\alpha+\beta$) tem sido a principal liga de titânio utilizada como biomaterial atualmente. Sua excelente biocompatibilidade e boa resistência à fadiga tornam ideal para a substituição de articulações de quadril e joelho, parafusos de osso, implantes e outros dispositivos cirúrgicos. Entretanto, devido ao problema de toxicidade dos elementos de Al e V, além do valor do módulo de elasticidade (110 a 114 GPa), ainda alto comparado ao osso (17 a 35 GPa) conforme citado por BAUER (2007), KIRMANIDOU *et al.* (2016) e CORREA *et al.* (2018).

A habilidade de substituir essa liga comercial com ligas alternativas que não contêm vanádio ou alumínio é uma linha de pesquisa atual, enquanto as ligas de Ti com esses elementos tóxicos ainda são usadas em implantes médicos. CORREIA *et al.* (2018) conduziram uma das pesquisas que estudou os meios para mitigar o uso desses elementos que prejudicam a integridade física do ser humano, que resultaram em ligas com a ausência de alumínio e vanádio para algumas aplicações e viabiliza o uso dessas ligas alternativas.

Além das preocupações com os elementos de liga, uma maneira promissora para aumentar a resistência mecânica do titânio é a nanoestruturação por Deformação

Plástica Severa (DPS) para reduzir drasticamente o tamanho dos grãos. VALIEV *et al.* (2018) investigou o uso do *Equal Channel Angular Pressing* (ECAP), um processo de pressão em canal angular de secção constante que consiste em submeter um corpo de prova a deformações por cisalhamento por meio da passagem pelos canais em ângulo de uma matriz ECAP, um método semelhante ao da conformidade, ou seja, o ECAP-Conformidade (ECAP-C), que produz hastes longas com estruturas em nanoescala. Da mesma forma, SILVA JUNIOR (2017) concorda que o ECAP promove um aumento considerável nas propriedades mecânicas dos materiais quando comparado aos métodos convencionais de conformação plástica. Como a amostra não altera seu diâmetro, o processo permite que a amostra passe pela matriz várias vezes, refinando os grãos e induzindo um acúmulo de deformações plásticas que podem resultar em um aumento no limite de resistência à tração, tenacidade e dureza. Portanto, as vantagens do ECAP para biomateriais é que além de melhorar as propriedades mecânicas, o módulo de elasticidade tem um valor baixo VALIEV *et al.* (2018).

Existe uma preocupação adicional devido à alta susceptibilidade à corrosão de muitos metais e ligas quando expostos a fluidos corporais corrosivos. As reações de corrosão na superfície dos biomateriais podem ser afetadas pela aderência de diferentes tipos de biomoléculas e células presentes nos fluidos corporais (VIRTANEN *et al.*, 2008). Para avaliar a adequação de metais como potenciais biomateriais, é comum utilizar uma solução inorgânica de referência chamada solução salina tamponada com fosfato (PBS), que simula a corrosividade dos fluidos corporais (MANHABOSCO *et al.* , 2011; RUNA *et al.* , 2013). Os implantes metálicos apresentam diversas desvantagens, geralmente, devido à baixa resistência ao desgaste sob mastigação e contato com fluidos corpóreos corrosivos (ALVES *et al.* , 2018). No entanto, os implantes têm limitações e consequentes efeitos colaterais que afetam seriamente a saúde durante o uso a longo prazo (BUCIUMEANU *et al.* , 2018) .

Além disso, existem alguns outros inconvenientes. Por exemplo, a baixa resistência ao desgaste quando em contato com fluidos corporais corrosivos e sendo submetido a movimentos cíclicos resulta na liberação subsequente de íons metálicos e detritos de desgaste para o corpo (HUI *et al.* 2017). Deste modo, é crucial a realização de estudos sobre os comportamentos de corrosão e tribocorrosão de materiais recém-desenvolvidos que possam substituir os comerciais. Através de processos de tribocorrosão e corrosão, é possível observar que a corrosão é acelerada por partículas de desgaste em implantes devido à interação com o corpo humano (BIJUKUMAR *et al.*

, 2020) . Além disso, quando há uma camada de óxido e detritos de reações químicas de tribocorrosão no corpo, os pacientes podem experimentar perda óssea periprotética. Como resultado, ocorre perda de fixação óssea e respostas inflamatórias, reações adversas nos tecidos, intoxicação por metais e carcinogênese. Consequentemente, essas questões destacam a crescente importância da pesquisa sobre tribocorrosão (MATHEW *et al.* , 2011).

Estudos realizados sobre tribocorrosão, que se diferencia da corrosão pela presença do atrito, demonstrou ser muito relevante para validar o uso de um novo biomaterial e melhorar o desempenho de dispositivos biomédicos, a fim de auxiliar em duas áreas principais de ortopedia e odontologia. Na ortopedia, por exemplo, muitos pesquisadores exploram as condições de tribocorrosão às quais as próteses articulares, como o acetábulo durante a caminhada, estão expostas. Na odontologia, os implantes são frequentemente expostos a condições de tribocorrosão devido aos movimentos cíclicos da mandíbula durante a mastigação, onde estão em constante atrito na boca enquanto estão em contato com alimentos em um meio corrosivo, a saliva (FERREIRA *et al.*, 2015).

Para contornar os problemas decorrentes da corrosão e da tribocorrosão, várias técnicas de modificação de superfície foram aplicadas. ÇAHA *et al.* (2019) mostraram um melhor comportamento eletroquímico da liga Ti-6Al-4V imerso no plasma com nitrogênio em comparação com a liga não tratada, conforme concluído a partir de testes de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica em uma solução de NaCl 35 g/L à temperatura ambiente.

VLADKOVA *et al.* (2020) se concentrou na proteção de dispositivos médicos contra infecções, o que é um desafio atual significativo levantado pelo aumento do número de infecções associadas a dispositivos médicos e resistência microbiana a tratamentos convencionais com antibióticos e outros medicamentos. A deposição de revestimentos, inibindo a adesão microbiana e reduzindo a formação de biofilme é uma das abordagens atuais para mitigar o problema. Nanopartículas de metal e óxido de metal, peptídeos antimicrobianos e outros têm sido utilizados em revestimentos protetores. O uso de revestimentos nanoestruturados de TiO₂ que proporcionam propriedades antibacterianas em superfícies é amplamente documentado na literatura.

Como afirma RANI *et al.* (2012), para melhorar a ligação óssea, são bem conhecidos os aprimoramentos na topografia da superfície do implante e na química de superfície. O princípio por trás das modificações estruturais da superfície dos implantes

em nanoescala é que essas superfícies imitam a matriz extracelular com a qual as células geralmente interagem e, conseqüentemente, favorecem a interação positiva com as células. Vários estudos destacam a importância das topografias de substrato em nanoescala no controle da resposta celular. No entanto, a indústria e a ciência precisam de um entendimento mais profundo da atividade biológica de uma nanomorfologia específica no controle da integração tecidual.

TRINO^a *et al.* (2018) realizaram alguns procedimentos de modificação físico-química da superfície que foram usados para minimizar falhas no implante dentário relacionadas a adesão inadequada do implante com o osso, degradação do implante e infecção bacteriana. Além das biomoléculas osteogênicas em combinação com agentes bactericidas, podem ser incorporadas na superfície de titânio como revestimentos para melhorar a osteointegração do implante, a resistência à corrosão e prevenir infecções associadas aos processos de implantação.

JONG *et al.* (2020) garantem a necessidade de dispositivos médicos e os materiais dos quais eles são compostos para serem avaliados quanto à sua segurança, a fim de evitar problemas relacionados à toxicidade no contexto de um processo de gerenciamento de riscos. Portanto, a avaliação biológica de dispositivos médicos pode ser avaliada usando a ISO 10993 de padrões internacionais.

Apesar de vários estudos na investigação de biomateriais metálicos, o processo de degradação dos biomateriais como corrosão e desgaste precisam ser investigados. Com o objetivo de preencher a lacuna de informações sobre esses biomateriais após serem submetidas aos processos de corrosão e tribocorrosão, esta pesquisa investiga o comportamento tribológico, eletroquímico e de caracterização de ligas de titânio em PBS tanto do bulk como de revestimento de TiO₂ e CaP depositados por uma nova rota eletroquímica.

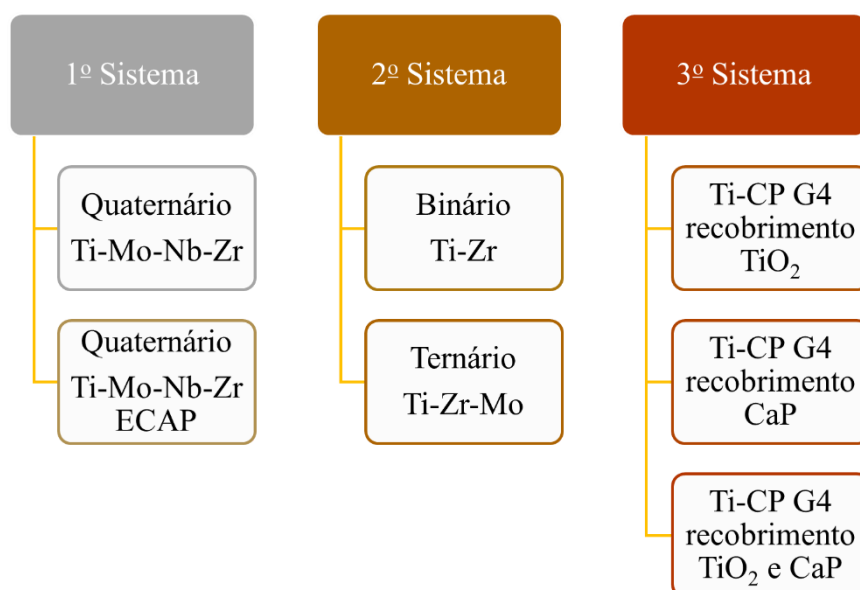
Esta pesquisa é parte do projeto de cooperação internacional “*Functionalization of New Titanium Alloys After ECAP Processing and Surface Treatment*” com financiamento do Processo CNPq/BRICS 402654/2019-6. Cabe lembrar que BRICS, um agrupamento de países (como Brasil, Rússia, Índia e China e África do Sul) de mercado emergente em relação ao seu desenvolvimento econômico. Esses países têm uma cooperativa de educação que está avançando em ambas as atividades acadêmicas e econômicas. O BRICS é um acordo que serve como base para uma rede de organizações e instituições de ensino dos países participantes. Em particular, o objetivo principal desta pesquisa é analisar o comportamento da corrosão e tribocorrosão em seis amostras

de titânio (Ti-10Nb-8Zr, Ti-10Nb-8Zr ECAP, Ti-15Zr, Ti-15Zr-5Mo, Ti-CP G4 e Ti-6Al-4V), testadas em solução salina tampão fosfato (PBS) para simular fluidos corporais. Além disso, um estudo foi conduzido para investigar o desempenho eletroquímico e tribológico de revestimentos de TiO₂ e CaP obtidos por uma nova rota de modificação de superfície, usando uma configuração eletroquímica de baixo custo. Para uma melhor compreensão dos resultados de corrosão e tribocorrosão, várias técnicas de caracterização, como DRX, topografia por confocal, MEV, microdureza e molhabilidade, foram utilizadas. Além disso, o estudo incluiu o uso de dissipação de energia para interpretar eventos mecânicos.

1.2 Objetivo geral

O objetivo desta pesquisa foi investigar o comportamento da corrosão e tribocorrosão em três sistemas conforme mostrado na Figura 1.1: o primeiro sistema com dois grupos de ligas adquiridas como Ti-10Mo-8Nb-6Zr e Ti-10Mo-8Nb-6Zr ECAP que foi baseado na tecnologia ECAP; o segundo sistema com dois grupos de ligas desenvolvida via fusão a arco como Ti-15Zr e Ti-15Zr-5Mo; o terceiro sistema com recobrimentos com TiO₂ e CaP para avaliar o comportamento da modificação de superfície a fim de comparar o desempenho dos biomateriais com dois grupos ligas comerciais como Ti-CP G4 e Ti-6Al-4V.

Figura 1.1: Sistemas estudados



FONTE: AUTORA.

1.3 Objetivos específicos

- 1 Caracterizar a liga de Ti-10Mo-8Nb-6Zr e a microestrutura na escala manométrica (ECAP) nessa liga;
- 2 Desenvolver as ligas Ti-15Zr e Ti-15Zr-5Mo via fusão a arco;
- 3 Desenvolver a modificação da superfície por técnica eletroquímica com a deposição de TiO₂ e CaP.
- 4 Realizar caracterizações das propriedades mecânicas de microdureza e testes de molhabilidade;
- 5 Realizar caracterizações estruturais e microestrutural por Difração de Raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura;
- 6 Analisar o comportamento das ligas e revestimentos estudados, por técnicas eletroquímicas, incluindo OCP, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica e os efeitos da tribocorrosão, comparando com ligas comerciais usando PBS.

1.4 Organização da tese

O presente trabalho foi dividido em 10 capítulos, descrevendo assim o conteúdo dos mesmos. No Capítulo 1 diz respeito a parte introdutória do trabalho, descrevendo-se, ainda, o tema da tese, os objetivos gerais e específicos, assim como a organização do presente trabalho. No Capítulo 2, apresenta-se o referencial teórico com o propósito de refletir sobre a pergunta de pesquisa proposta, que foi a busca pelo melhor desempenho de ligas e revestimentos na resistência à corrosão e tribocorrosão, com potencial de substituir implantes comerciais rejeitados pelo corpo humano. Esse segundo capítulo se baseia em uma revisão da literatura existente e visa mostrar como essa pesquisa contribui para preencher as lacunas existentes na compreensão do problema. Os Capítulos 3 e 4 dessa tese tratam do sistema 1 referente à liga quaternária Ti-10Mo-8Nb-6Zr (%p) com e sem ECAP. No terceiro capítulo, são descritos os materiais e métodos empregados, enquanto no quarto capítulo, são apresentados os resultados obtidos e a discussão a respeito deles. Os Capítulos 5 e 6 são referentes ao sistema 2 sobre as ligas binária Ti-15Zr (%p) e ternária Ti-15Zr-5Mo (%p) abordadas no trabalho publicado na *Material* por SANTOS^a *et. al.* (2023). No quinto capítulo é apresentada uma descrição dos materiais utilizados e a metodologia empregada para o

sistema 2, enquanto no Capítulo 6 trata dos resultados obtidos e da discussão relacionada a esse sistema. Os capítulos 7 e 8 abordam o sistema 3 da publicação na *Metals* por SANTOS^b *et. al.* (2023), sendo que o sétimo capítulo trata dos materiais e métodos empregados, enquanto o oitavo capítulo apresenta os resultados e a discussão sobre esse sistema relacionado aos revestimentos de TiO₂ e CaP depositados por uma nova rota eletroquímica. No Capítulo 9 apresenta-se as Considerações Finais relacionadas com essa tese. Finalmente, no Capítulo 10 apresentam-se as sugestões de Perspectivas Futuras.

Capítulo 2:

Fundamentação Teórica

2.1. Titânio e suas ligas

O titânio mais utilizado comercialmente para implantes dentários e próteses ortopédicas são o Ti-CP G4 (Titânio comercialmente puro grau 4) e o Ti-6Al-4V (Titânio comercialmente puro grau 5). Geralmente são adequados para a área biomédica o Ti-CP G2 (Titânio comercialmente puro grau 2) para a produção de uma liga na fundição e o Ti-CP G4 pode ser usado para a fabricação de implantes, pois possui uma resistência mecânica melhor quando comparado com o Ti-CP G2. O titânio conhecido como comercialmente puro (Ti CP) apresenta teores de pureza que estão entre 98 a 99,5%. As impurezas é que determinam a classificação dos titânios denominados comercialmente puros que podem variar de acordo com a quantidade de elementos residuais ao processo de purificação tais como oxigênio (O), ferro (Fe), nitrogênio (N), Carbono (C) e hidrogênio (H) (Bauer, 2007).

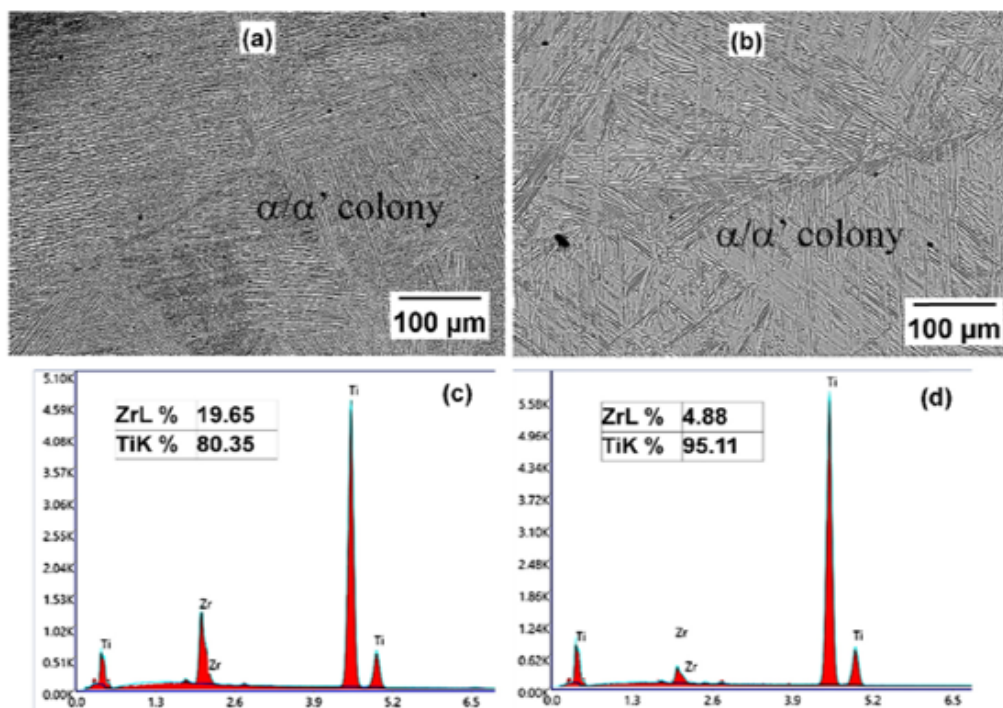
Existem quatro tipos de ligas de Ti, dependendo da proporção de volume das microestruturas α e β . As ligas α contêm apenas estabilizadores α , enquanto as ligas quase α contêm 1-2% de elementos estabilizadores β . As ligas $\alpha + \beta$ possuem uma quantidade maior de elementos estabilizadores β , resultando em microestruturas com 10-40% de fase β , e as ligas β contêm praticamente todos os estabilizadores β . A presença da fase ω pode causar fragilização drástica em ligas de Ti, e a classificação das ligas depende de sua posição no diagrama de fase de acordo com o tratamento térmico (JAWED *et al.*, 2022).

As ligas de Ti possuem duas fases polimórficas, α e β , que podem ser transformadas uma na outra através da adição de elementos de liga e de processos termomecânicos. Essa transformação altera a estrutura da fase α de hexagonal compacta (hcp) para fase β de cúbica centrada no corpo (bcc) (TORRENTO *et al.*, 2021). A Figura 2.1 apresenta as temperaturas de início das fases metaestáveis martensíticas α' (hcp) e α'' (ortorrômbica), além do campo de fase da ω e β . Essa figura também mostra as variações na concentração do elemento estabilizador da fase β entre as fases ω

corporais simulados (NNAMCHI *et al.*, 2016). Zr é um estabilizador neutro porque tem uma eficiência absoluta mais baixa para diminuir a temperatura de transição de fase de acordo com o diagrama de fase, que tem o benefício de endurecer a liga, o que é desejável para a implantação a longo prazo para evitar a liberação de detritos por atrito mecânico (KONATU *et al.*, 2021). Vários estudos recentes, no entanto, afirmaram que o Zr pode possivelmente operar como um estabilizador da fase β quando combinado com outro estabilizador da fase β em uma solução sólida de liga de Ti (BISWAS *et al.*, 2022).

Além disso, a adição de Zr em ligas Ti melhora as propriedades mecânicas, de corrosão e de biocompatibilidade (ZHAO *et al.*, 2022). As propriedades mecânicas das ligas Ti-Zr dependem de sua microestrutura e composição de fase, por esse motivo sua estabilidade química ou eletroquímica é influenciada principalmente pelas proporções de zircônio e titânio. Portanto, o controle das propriedades mecânicas, químicas, eletroquímicas e biológicas das ligas Ti-Zr requer um conhecimento aprofundado da fase, do processo de fabricação e do tratamento de superfície (ZHAO *et al.*, 2023).

Figura 2.2: Imagens do MEV-FEG das ligas binárias (a) Ti-20Zr, (b) Ti-5Zr e espectros EDS das ligas binárias (c) Ti-20Zr, (d) Ti-5Zr.

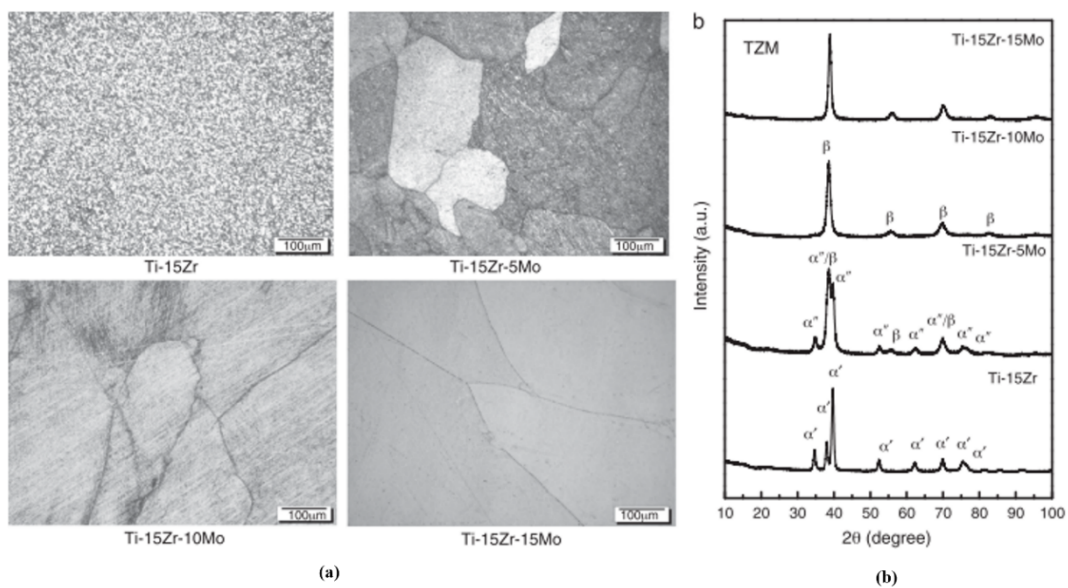


FONTE: BISWAS *et al.*, (2022).

A Figura 2.2 mostra as morfologias das ligas Ti-Zr investigadas por elétrons retroespalhados (BSE) e análise pontual EDS. As ligas Ti-Zr apresentam uma estrutura de Widmanstätten e a transformação da fase martensítica α' é alcançada devido às fases intermediárias anteriores que foram formadas por nucleação e crescimento. A falta de distorção da rede cristalina em ligas binárias Ti-Zr resulta na acumulação da fração da fase α . As fases α'/α aciculares ou em forma de lâmina são dispersas e orientadas em diferentes direções, relacionadas com a combinação de 5% e 20% de zircônio com titânio e um processo de resfriamento rápido, sem evidência de fases β de Ti (BISWAS *et al.*, 2022).

Contrariamente, o Mo é um elemento estabilizador β isomórfico em ligas Ti, usado principalmente para fabricar ligas Ti não tóxicas e não alérgicas do tipo β para implantes (MOHAN *et al.*, 2021). As ligas Ti-Mo retratam corrosão superior, resistência mecânica e módulo de Young menor (ZHANG *et al.*, 2015). No entanto, como o Mo é um metal refratário, seu uso como elemento de liga é limitado pelo ponto de fusão. As ligas Ti-Zr-Mo têm atraído a atenção neste contexto, uma vez que o Zr pode auxiliar a β precipitação de fase quando adicionado ao Mo (CORREA *et al.*, 2018).

Figura 2.3: a) Micrografias ópticas das ligas Ti-15Zr-xMo. b) Padrões de difração de raios-X para amostras das ligas dos sistemas Ti-15Zr-xMo.



FONTE: CORREA *et al.*, (2015).

As micrografias ópticas das ligas TZM são mostradas na Figura 2.3a em que a liga Ti-15Zr exibe formas aciculares típicas da fase martensítica α' , enquanto a liga Ti-15Zr-5Mo apresenta grãos irregulares da fase α com finas agulhas da fase martensítica α'' . A liga Ti-15Zr-10Mo mostra uma formação mais clara da fase, com precipitados de α'' próximos às fronteiras de grãos, indicando a possibilidade de desenvolvimento de uma fase β metaestável. Somente grãos equiaxiais da fase β foram observados na liga Ti-15Zr-15Mo (CORREA *et al.*, 2015).

As micrografias confirmam que os elementos de liga agem como estabilizadores da fase β em solução sólida, o que é confirmado pelos padrões de difração de raios-X na Figura 2.3b. A microestrutura da liga pode ser afetada pelo estresse residual e resfriamento ao ar após a fusão. A liga Ti-15Zr exibiu um padrão de difração hexagonal semelhante ao titânio, mas com picos deslocados indicando a deformação da fase martensítica α' . O zircônio, embora seja um elemento neutro, pode ter um efeito singelo como estabilizador da fase β quando combinado com outros estabilizadores em solução sólida (CORREA *et al.*, 2015).

Em uma outra pesquisa CORREA *et al.*, (2018) constataram que a composição da fase e a microestrutura foram influenciadas pelos tratamentos térmicos, com a precipitação da fase α associada às decomposições das fases $\alpha'' \rightarrow \alpha$ e $\beta \rightarrow \alpha$. A liga Ti-15Zr-10Mo apresentou uma precipitação intermediária da fase ω isotérmica após 4 horas de envelhecimento, e as ligas Ti-15Zr-15Mo e Ti-15Zr-20Mo envelhecidas apresentaram a melhor combinação de dureza e módulo de Young para implantes dentários e ortopédicos.

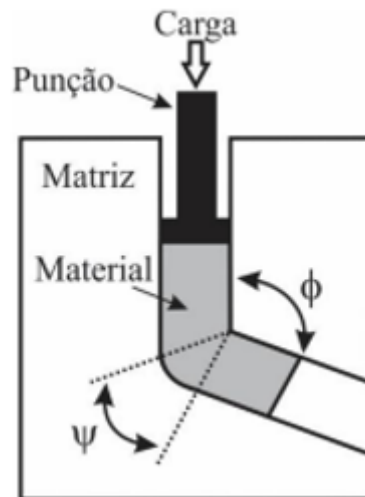
2.2. ECAP

VALIEV *et al.*, (2018) discutiram as vantagens do titânio comercialmente puro nanoestruturado na engenharia biomédica devido às suas propriedades mecânicas e funcionais melhoradas, permitindo redução do tamanho de implantes médicos sem comprometer a carga mecânica e auxiliando na recuperação pós-cirúrgica. Segundo essa pesquisa mais de 9000 implantes foram utilizados sem falhas relatadas em duas aplicações médica e destaca a fabricação comercialmente viável do CP-Ti nanoestruturado, suas propriedades mecânicas superiores e suas perspectivas futuras na engenharia biomédica

SKLENICKA *et al.*, (2012) ilustram o princípio do ECAP esquematicamente na Figura 2.4 e sugeriram que as amostras em forma de haste devem passar por um canal

para que a amostra possa ser pressionada através da matriz usando um êmbolo. No entanto, a natureza da deformação imposta é o cisalhamento simples que ocorre à medida que a amostra passa pela matriz. Assim, a área da seção transversal permanece inalterada enquanto as várias tensões atingem repetidamente uma tensão excepcionalmente alta.

Figura 2.4: Desenho esquemático do processo ECAP.



FONTE: SILVA, (2017).

As ferramentas para o processo ECAP podem ter variações geométricas que interferem na microestrutura final obtida. O ângulo interno “ Φ ” conforme ilustra o esquema na Figura 2.4, é um dos responsáveis pelo nível de deformação imposta no material. Isto significa que a deformação será mais ou menos severa dependendo principalmente deste ângulo interno (SILVA JUNIOR, 2017).

LI *et al.*, (2015) mostram que o processamento ECAP resulta em redução dos coeficientes de atrito, larguras de trilha de desgaste e perdas de volume de desgaste em amostras de liga de Cu-Zr UFG, o que indica uma melhor resistência ao desgaste.

QARNI *et al.* (2017) sustentam o refinamento do grão após cada passagem do processo ECAP leva a um aumento gradual da resistência. Além disso, houve um aumento significativo nos valores de limite de escoamento e resistência à tração com perda mínima de ductilidade, e as características de dureza foram consideravelmente melhoradas.

RESHADI *et al.*, (2017) discutem o uso de deformação plástica severa para produzir titânio comercialmente puro com grão ultrafino para implantes biomédicos. O

processo de oxidação eletrolítica por plasma foi utilizado para melhorar a bioatividade da superfície dos implantes de titânio. O revestimento resultante apresentou uma morfologia porosa com muitos microporos e nanoporos, aumentando a microdureza e resistência à corrosão do material. A combinação dos dois processos aprimorou a resistência mecânica e resistência à corrosão do titânio comercialmente puro, tornando-o uma alternativa adequada para substituição de implantes de liga de titânio contendo elementos tóxicos de Al e V.

2.3. Eletroquímica

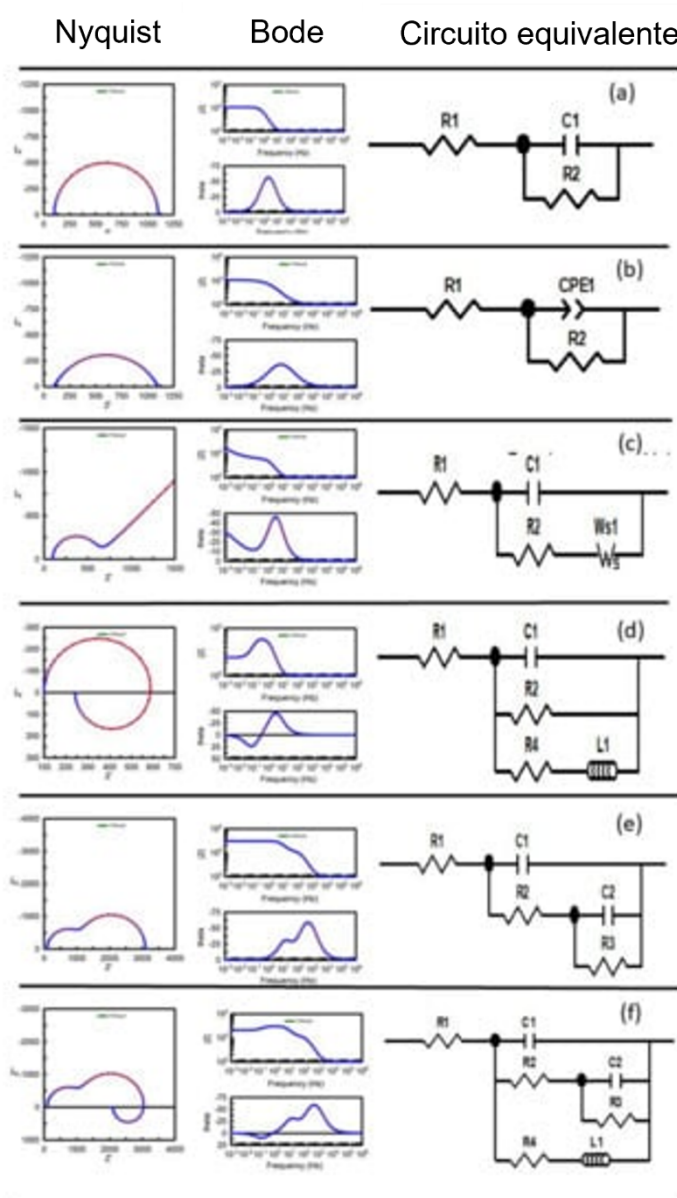
TUNCAY *et al.*, (2022) investigaram as propriedades de ligas TZM de titânio-zircônio-molibdênio produzidas pelo método de moagem mecânica. Foi determinado que a adição de Ti afeta a microestrutura, dureza e resistência à corrosão da liga. A maior resistência à corrosão foi obtida na liga TZM com 0,55% de Ti, e a menor resistência à corrosão foi obtida na liga TZM com 0,40% de Ti. A adição de Ti melhorou a resistência à corrosão da liga TZM.

ALHARBI *et al.*, (2021) avaliaram a resistência à corrosão do titânio e da liga Ti-15Zr em SBF após sinterização em forno de alta frequência. A adição de Zr melhorou a resistência à corrosão de ligas de titânio, como indicado por diferentes técnicas de análise, incluindo polarização cíclica (PCP), espectroscopia de impedância (EIS) e experimentos de corrente potenciostática com o tempo (PCT). A adição de 15% de Zr ao Ti melhorou a resistência à corrosão, reduzindo as correntes anódicas e catódicas, aumentando a resistência à polarização e diminuindo os CPEs, como mostrado pelos gráficos Nyquist e Bode. A análise PCT também evidenciou a diminuição da corrosão após a adição de Zr, com redução das correntes absolutas medidas para a liga Ti-15Zr em comparação com o titânio puro. Além disso, as análises de SEM e EDX não revelaram corrosão por pites em ambos os materiais após 72 horas de exposição ao SBF.

FELIU, (2020) discute o uso da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) para estudar a corrosão de ligas de Mg, na qual envolve a aplicação de uma pequena perturbação em um eletrodo e a análise da resposta do sistema. A resposta é representada como uma impedância complexa que pode ser plotada como uma função da frequência. Os espectros de impedância resultantes podem ser complexos e exigem ajuste a circuitos elétricos equivalentes para extrair informações significativas. Além disso, discute os desafios na interpretação dos espectros de impedância e o uso de

abordagens dedutivas para calcular os parâmetros elétricos a partir do ajuste. A Figura 2.5 descreve vários modelos de circuito usados para ajustar espectros de impedância para diferentes tipos de mecanismos de corrosão, incluindo controle de corrosão por ativação, difusão e corrosão por pites (FELIU, 2020).

Figura 2.5: Formas típicas dos diagramas de Nyquist e Bode e circuitos equivalentes frequentemente utilizados.



FONTE: FELIU, (2020).

As técnicas eletroquímicas mostram que as ligas de Ti formam uma camada passiva de TiO_2 em solução de Hank, e que essa camada é composta por uma camada interna de barreira com alta impedância e uma camada externa porosa com impedância mais baixa que pode facilitar a osseointegração (ASSIS *et al.*, 2006).

Em uma pesquisa, foi desenvolvido um revestimento biofuncional para a liga Ti-15Zr com o objetivo de melhorar suas características de superfície, comportamento eletroquímico e propriedades biológicas. O PEO mostrou ser a opção mais promissora, melhorando as características de superfície, aumentando a resistência à corrosão e a adsorção de albumina com menor tendência à adesão bacteriana. Além disso, o estudo comparou o revestimento com superfícies disponíveis comercialmente e constatou que o PEO apresentou características superiores (JAIRÓ *et al.*, 2018).

BERTOLI *et al.*, (2019) avaliaram a microestrutura e a resistência à corrosão em meio SBF de ligas Ti-Zr-Si-B sinterizadas por plasma de centelha (SPS). O processo SPS produziu amostras homogêneas e densas, com microestruturas quase-equilibradas. A liga Ti-7Zr-20Si-10B apresentou melhor resistência à corrosão do que o Ti puro e a liga Ti-6Al-4V em meio SBF, enquanto a liga Ti-15Zr-20Si-10B apresentou pites em sua superfície corroída. A fase Ti-6Si2B foi formada em ligas com uma porcentagem baixa de Zr de até 7%, e a fase $(\text{Ti-Zr})_3\text{Si}$ foi preferencialmente formada em ligas mais ricas em Zr.

CHUI *et al.*, (2020) investigaram novas ligas de Ti-Zr-Nb-Mo para aplicações biomédicas e analisou sua microestrutura, propriedades mecânicas e comportamento eletroquímico em fluido corporal simulado. Todas as ligas apresentaram uma única composição de fase, refinamento de grão e melhoria na resistência à tração e dureza com o aumento do teor de Mo. A adição de Mo afetou significativamente a resistência à corrosão, com a liga $(\text{TiZr})_{72}\text{Nb}_{15}\text{Mo}_{13}$ apresentando a melhor resistência, possivelmente devido à formação de um filme passivo compacto e estável na superfície da liga.

De acordo com os estudos comparativos, as propriedades das ligas Ti-7Mo-8Nb e Ti-6Al-4V foram analisadas, sendo que a primeira apresentou grãos β equiaxiais e fase α acicular próxima às bordas dos grãos β , além de maior resistência à tração, dureza e menor módulo de elasticidade. Além disso, a liga Ti-7Mo-8Nb exibiu menor taxa de desgaste e maior resistência à corrosão, indicando a formação de uma camada passiva mais estável, e, por isso, é considerada uma opção viável para aplicações ortopédicas biomédicas (SAOOD *et al.*, 2021).

BăLŃATU *et al.*, (2016) testaram três ligas de titânio adicionadas com molibdênio, zircônio e tântalo em solução biológica (solução de Ringer), que apresentaram um bom comportamento eletroquímico e resistência à corrosão. A liga com a maior porcentagem de tântalo apresentou melhor resistência à corrosão. A corrosão das amostras resultou em um filme de óxido passivo uniforme e compacto com corrosão isolada, sugerindo possíveis aplicações no campo médico sem afetar o corpo humano.

SOCORRO-PERDOMO *et al.*, (2006) avaliaram várias ligas de Ti-Ta e a Ti-25Ta foi considerada promissora para aplicações em dispositivos médicos metálicos devido à sua excelente resistência à corrosão e camada passiva. A adição de tântalo melhorou a estabilidade do filme passivo devido ao desenvolvimento de Ta₂O₅. O comportamento eletroquímico das ligas foi investigado por meio de gráficos de Nyquist, Bode e espectros de impedância em fluido corporal simulado.

As propriedades eletroquímicas do titânio puro e das ligas Ti-6Al-7Nb e Ti-6Al-4V foram investigadas em solução salina por TAMILSELVI *et al.*, (2007). As ligas de titânio apresentaram uma menor densidade de corrente de corrosão devido à formação de um filme passivo estável. A liga Ti-6Al-7Nb mostrou uma resistência à corrosão superior à da liga Ti-6Al-4V, com valores de α mais próximos de 1, indicando comportamento como um capacitor ideal. Valores de α semelhantes foram encontrados para todas as ligas nos potenciais aplicados de 0 e 500 mV.

LIU *et al.*, (2020) investigaram o efeito da alta pressão hidrostática na corrosão sob tensão da liga Ti-6Al-4V em solução de NaCl a 3,5% e descobriram que a liga é mais suscetível a essa corrosão em pressões hidrostáticas mais elevadas, resultando em uma fratura mista de clivagem e quase-clivagem. A alta pressão hidrostática facilitou a dissolução do titânio e a formação de hidretos δ na interface α/β da liga Ti-6Al-4V, o que aumentou a corrosão sob tensão. Além disso, enfraqueceu a resistência do filme de óxido recém-formado em comparação com o filme desenvolvido em pressão atmosférica.

PINTO *et al.*, (2023) estudaram ligas de titânio-alumínio-vanádio que foram produzidas e caracterizadas para uso em próteses de joelho de eixo único. As amostras apresentaram boa mistura dos elementos de liga e propriedades mecânicas, de corrosão e de tribocorrosão superiores às do titânio comercialmente puro. A liga Ti-10Al apresentou as melhores propriedades e um custo acessível para uso em próteses de

joelho de eixo único. A fabricação avançada, como a impressão 3D, pode ser utilizada para reduzir o peso e os custos da prótese sem comprometer suas propriedades.

INO *et al.*, (2020) descrevem avanços recentes na aplicação de dispositivos eletroquímicos na biofabricação de tecidos e órgãos complexos 2D e 3D. As estratégias de biofabricação empregam abordagens eletroquímicas e sistemas como sondas e dispositivos em chip. A estimulação eletroquímica, como a eletrotaxia, é uma técnica promissora para futuras pesquisas. Além da biofabricação, os sistemas eletroquímicos também podem ser usados para a bioanálise.

Pesquisas estão visando melhorar a biocompatibilidade de biomateriais e embora haja avanços na indústria de dispositivos biomédicos, ainda não há um implante ortopédico completamente inerte e a pesquisa continua em busca de melhorias. A adoção da fabricação aditiva ou impressão 3D para produzir implantes ortopédicos personalizados é uma tendência em crescimento (BANDYOPADHYAY *et al.*, 2023).

2.4. Tribocorrosão

Pesquisas enfatizam a importância de investigar a interação entre desgaste e corrosão em ligas de alumínio e a necessidade do avanço de ligas resistentes à tribocorrosão, pois o progresso na compreensão dos fatores mecânicos e eletroquímicos envolvidos na tribocorrosão facilitará previsões mais precisas do desempenho dos materiais e melhora a longevidade das ligas de alumínio em diversas aplicações industriais (ABOLUSORO; AKINLABI, *et al.* 2020).

MATHEW *et al.*, (2009) destacam a natureza complexa dos processos de tribocorrosão, que são influenciados por fatores mecânicos e corrosivos. Além disso, discutir os desafios enfrentados na pesquisa da tribocorrosão, como a necessidade de aprimorar o aparato de testes e padronizar as técnicas de análise.

Pesquisas realizadas por BIJUKUMAR *et al.* (2018), destacam a importância de considerar o efeito cumulativo das partículas de desgaste de CoCrMo na resposta citotóxica do corpo humano. A toxicidade de produtos de desgaste *in vivo* pode ser resultado da presença de diferentes formas de detritos de metal nos produtos de desgaste. Esses produtos de desgaste liberados pelos implantes podem ser disseminados no tecido circundante e em locais remotos no corpo, levando a efeitos adversos e fracasso de muitas estratégias de substituição total do quadril.

CHENG *et al.* (2020) asseguram que, embora o CoCrMo seja o material mais empregado na substituição total do quadril (THR), o carboneto de titânio é

termodinamicamente mais estável que o cobalto e o carboneto de cromo, no entanto, a liga de titânio forma o carboneto com facilidade e o biomaterial Ti-6Al-4V apresenta baixo desempenho na tribocorrosão.

Um estudo buscou analisar diferentes ligas de titânio com a adição de elementos de liga como alumínio, vanádio e nióbio para avaliar sua resistência à corrosão e desgaste em um ambiente fisiológico simulado. As ligas foram testadas em um tribômetro e os resultados mostraram que a adição de nióbio aumentou significativamente a resistência à corrosão e ao desgaste. Além disso, a liga Ti-6Al-4V apresentou a maior resistência à corrosão em relação às outras ligas testadas. O estudo concluiu que as ligas de titânio com a adição de nióbio podem ser uma boa opção para a fabricação de implantes devido à sua alta resistência à corrosão e desgaste (RAMACHANDRAN *et al.*, 2021).

Um outro estudo avaliou o comportamento de desgaste da liga Ti-6Al-4V em solução salina fosfatada, observando que o desgaste químico foi importante na perda de material, especialmente na região anódica, e o desgaste mecânico aumentou com o potencial imposto na região catódica, resultando em uma perda total de material maior. Os dados obtidos foram usados para calibrar as constantes tribológicas da liga e equipar uma teoria de tribocorrosão para futuras análises e simulações (FEYZI *et al.*, 2022).

HACISALIHOGU *et al.*, (2015) comparam as propriedades eletroquímicas e tribológicas das ligas de titânio tipo β usadas em implantes com as ligas Ti-6Al-4V e α -Ti. As ligas de Ti-13Nb-13Zr e Ti-6Al-4V tiveram melhor desempenho em perda de volume e coeficiente de atrito durante os testes de tribocorrosão. A resistência à corrosão da liga β -Ti64 foi melhor do que a da liga β -Ti1313. A liga β -Ti1313 pode ser uma boa opção para aplicações de implantes devido ao seu módulo elástico relativamente baixo e à ausência de elementos de liga tóxicos.

Uma outra pesquisa avaliou a liga Ti-26Zr-24Nb como biomaterial para implantes ósseos e concluiu que a liga apresenta propriedades eletroquímicas e tribocorrosivas interessantes para aplicações biomédicas, mantendo um potencial de circuito aberto constante e apresentando baixas correntes de corrosão e correntes de passivação. A liga mostrou boa resistência ao pitting e capacidade de repassivação após aplicação de carga. Embora tenha apresentado maior coeficiente de atrito do que o relatado na literatura, a liga teve menos desgaste sob condição de tribocorrosão em comparação com o teste de desgaste a seco. Essa pesquisa indicou que a liga

Ti-26Zr-24Nb é um material promissor para aplicações biomédicas devido à sua boa resistência à corrosão e desgaste em implantes ósseos. (SILVA *et al.*, 2020).

A sinergia é um efeito maior do que a soma dos efeitos individuais de dois ou mais compostos. A observação de que danos em uma superfície submetida a carga tribológica são geralmente uma combinação de diferentes tipos de danos indica a atuação simultânea de vários mecanismos. Esses mecanismos interagem entre si para aumentar seus efeitos mutuamente (ASM INTERNATIONAL, 1992).

NÚÑEZ *et al.*, (2020) avaliaram o desempenho do aço inoxidável duplex SAF 2205 em três sistemas utilizados para examinar a sinergia entre desgaste e corrosão: testes de desgaste por tribocorrosão, desgaste puro e polarização cíclica. Além disso, investigaram o impacto da nitretação por plasma em baixa temperatura no aço SAF 2205. Os resultados revelaram a formação de uma camada de austenita expandida de 3 µm de espessura através da nitretação por plasma, resultando em um aumento significativo na dureza do aço. Observaram também uma transição do modo de desgaste de abrasão pura para predominância de desgaste por rolamento em condições de tribocorrosão. As amostras nitretadas apresentaram taxas de desgaste mais baixas em todos os testes, além de uma melhoria na resistência à corrosão localizada. Concluíram, portanto, que a nitretação por plasma pode ser um tratamento de superfície benéfico para aplicações práticas dos aços inoxidáveis duplex, fornecendo informações valiosas sobre os mecanismos de desgaste e uma abordagem inovadora para isolar o desgaste puro.

BERTON, *et al.*, (2022) estudaram as amostras de AISI 409 que foram tratadas termoquimicamente pelo processo de Tratamento Térmico em Solução após Nitretação por Plasma (SHTPN). Os testes de tribocorrosão evidenciaram um mecanismo de desgaste por abrasão com intensidade variável. Durante a transição no desgaste por deslizamento da camada martensítica obtida com o processo SHPTN, prevaleceu a fadiga da camada fina deformada, impactando no comportamento de atrito. Notavelmente, as condições de um segundo ciclo de têmpera, no qual as amostras são aquecidas a 950 °C ou 1050 °C por 30 minutos, resfriadas rapidamente em óleo e com tratamentos de revenimento adicionais a 250 °C, denominadas, NS-Q950-T2 e NS-Q1050-T2 do SHTPN apresentaram um equilíbrio favorável entre desgaste e corrosão. Esse resultado pode ser atribuído à formação de uma camada refinada e homogênea de nitrogênio-martensita por meio do segundo tratamento de têmpera, além

da alta concentração de nitrogênio em solução sólida e à ausência de precipitados indesejados na camada martensítica.

MORE, *et al.*, (2011) analisaram as interações entre ligas de titânio e polietileno em condições tribocorrosivas. O desgaste das ligas metálicas foi insignificante, enquanto a corrosão acelerada foi fraca e mensurável. A abrasividade das ligas dependeu das condições eletroquímicas e da presença de aditivos no eletrólito de teste, sendo que as ligas β apresentaram o menor desgaste do polietileno em todos os casos. O desgaste do polietileno ocorreu devido à formação de terceiros corpos aderidos às ligas, e a presença de aditivos orgânicos do fluido sinovial reduziu essa aderência, potencialmente aumentando o desgaste do polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE).

FERREIRA, *et al.*, (2019) estudaram uma liga de titânio biocompatível (ASTM-F67Gr1) foi investigada quanto ao seu comportamento tribocorrosivo. Os testes foram realizados em diferentes potenciais (anódico e catódico), carga e velocidade. Observou-se um maior desgaste sob potencial anódico, especialmente na condição de maior carga e velocidade. Em velocidades mais altas sob potencial catódico, ocorreu um aumento das perdas de metal devido ao desgaste mecânico. A perda de massa induzida pela corrosão foi similar em todas as condições, com o fator sinérgico sendo mais alto na condição de maior carga e velocidade. A corrosão reduziu o desgaste mecânico, exceto na condição de maior carga e velocidade. A superfície desgastada apresentou uma rugosidade homogênea nos testes de tribocorrosão, exceto na condição de menor carga e velocidade, onde foi observada uma distribuição de rugosidade heterogênea. O fator sinérgico foi mais elevado na condição de maior carga aplicada.

BENEA *et al.*, (2016) compararam a superfície da liga de Ti-10Zr não tratada com o crescimento de filme de óxido anódico poroso em Ti-10Zr para determinar o desempenho tribocorrosivo em uma solução fisiológica simulada. Os resultados mostraram que as técnicas controladas de oxidação anódica aplicadas podem melhorar significativamente o desempenho triboeletroquímico da superfície da liga Ti-10Zr para aplicações biomédicas. Além disso, a superfície porosa de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ anódica não apresentou uma queda súbita no OCP com o início do deslizamento e um baixo coeficiente de atrito foi obtido para a superfície da camada porosa de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ anodizada.

Ligas de titânio formam naturalmente uma camada de TiO_2 em contato com fluidos corporais oxidantes, o que as torna altamente biocompatíveis. Essa camada

protege os implantes de titânio da corrosão e reduz a liberação de íons tóxicos para os tecidos circundantes (VELTEN *et al.* , 2001; ASSERGHINE *et al.*, 2018).

Em testes de tribocorrosão, a combinação metal sobre metal resultou em maior abrasão e desgaste de adesão em comparação com cerâmica sobre metal. Em experimentos de desgaste de cerâmica sobre metal, a taxa de desgaste aumentou em cargas mais altas e menores comprimentos de curso, sugerindo um mecanismo de desgaste por abrasão e transferência de material (UREÑA *et al.* , 2019) .

Uma outra pesquisa investigou os comportamentos de corrosão, desgaste e corrosão-desgaste da liga Ti-30Zr em solução de Hank. Os resultados mostraram que a corrosão acelerou o desgaste da liga, reduziu o potencial de corrosão e aumentou a taxa de corrosão. Além disso, o volume de desgaste da liga Ti-30Zr aumentou com a carga aplicada e o coeficiente de atrito médio da liga com corrosão foi menor do que aquele sem corrosão. O mecanismo de desgaste por partículas abrasivas de dois corpos foi identificado como o principal mecanismo de desgaste com e sem corrosão (LIU *et al.*, 2019).

A liga Ti-16Mo foi avaliada quanto à corrosão, desgaste e tribocorrosão em solução salina com tampão de fosfato, sendo observado que a abrasão e adesão foram os principais mecanismos de desgaste. A perda total de material foi de 16,56 mm/ano, e a liga foi considerada uma boa opção para aplicações de implantes ortopédicos. Porém, a tribocorrosão aumentou significativamente a taxa de corrosão e desgaste (XU *et al.*, 2020).

CORREA *et al.*, (2016) avaliaram o comportamento tribocorrosivo de duas novas ligas de titânio, Ti-15Zr-7.5Mo e Ti-15Zr-15Mo, para aplicações biomédicas. Ambas as ligas apresentaram um comportamento tribocorrosivo superior ao CP-Ti, com abrasão sendo o principal mecanismo de desgaste. A Ti-15Zr-7.5Mo apresentou as melhores propriedades de tribocorrosão e pode ter potencial para aplicações odontológicas. As microestruturas foram compostas por grãos equiaxiais e estruturas aciculares.

Na interação mecânica, o desgaste durante o movimento do material produz uma perda progressiva de peso com a liberação de compostos (RAMALHO *et al.*, 2006; HUQ *et al.*, 2002), que podem ser avaliados em diferentes parâmetros como força de atrito, deformação plástica, amostra e contrapartida, dureza, carga aplicada e dissipação de energia (HUQ *et al.*, 2002; ABDO *et al.*, 2014; JAHANGIRI^a *et al.*, 2012). O último

é conceituado como quantificando a dissipação de energia devido à resistência ao atrito das superfícies que se movem entre si (JAHANGIRI^b *et al.*, 2012).

O uso de informações de desgaste pode ajudar a compreender melhor o desempenho do biomaterial. Além disso, VIEIRA *et al.*, (2006) observaram a influência mecânica sobre os eventos complexos de tribocorrosão. A variação na energia dissipada produz na composição da solução com a presença de inibidores de corrosão e a duração do teste de desgaste no ambiente biológico. Outro achado interessante utilizando o conceito de dissipação de energia durante a tribocorrosão foi obtido por JAHANGIRI^b *et al.*, (2012) utilizando perda volumétrica por energia dissipada, parâmetro que pode compor uma ferramenta eficaz para comparar materiais durante testes de desgaste.

Pesquisas atuais concordam com a aplicação de multicamadas e composição no desempenho físico e eletroquímico das amostras de titânio, o que indica uma maneira de superar as preocupações sobre os problemas de longo prazo do implante. Portanto, o efeito da degradação do desgaste sobre esses revestimentos requer atenção e mais evidências.

2.5 Tratamento superficial

Pesquisadores discutem o progresso e os desafios associados à melhoria das interações químicas e físicas entre as células e a superfície do biomaterial argumentando que a biocompatibilidade não deve ser definida apenas como a ausência de efeitos adversos, mas também deve ser medida em termos de sua afinidade com as células-alvo para estimular a formação de novo tecido, o que depende das características químicas tanto dos biomateriais quanto do ambiente biológico (RAHMATI *et al.*, 2020).

Existem substâncias que têm potencial para melhorar as propriedades da superfície do titânio, como as espécies de fosfato de cálcio (CaP), que são materiais sintéticos que podem aprimorar o crescimento e a diferenciação celular, bem como a bioatividade do implante. Além disso, as modificações na superfície do material têm sido capazes de promover a formação de osso novo para aplicação médica prática (ISHIKAWA *et al.*, 2020; LU *et al.*, 2020).

A hidroxiapatita (HAP) e o fosfato tricálcico (TCP) são as formas mais usadas de fosfatos de cálcio (CaP). Sua principal vantagem são suas propriedades bioativas e osteocondutoras, que facilitam a rápida formação óssea e a forte fixação biológica dos tecidos ósseos, devido à sua similaridade química com ossos e dentes humanos. No entanto, há espaço para a melhoria de seu desempenho biológico, resistência mecânica e

tenacidade à fratura, um meio de atender à aplicação final dos implantes de suporte de carga (VLADESCU *et al.*, 2016).

Foi desenvolvido um método eficiente para funcionalização de titânio com peptídeos DMP1, melhorando sua biocompatibilidade, bioatividade e capacidade osteogênica. A imobilização dos peptídeos levou à formação de minerais de CaP próxima à do HAP. Os resultados indicaram um aumento na resistência à corrosão e tribocorrosão do material funcionalizado. Essas descobertas podem avançar a medicina regenerativa por meio de implantes avançados (TRINO^b *et al.* 2018).

Várias abordagens são usadas para melhorar a bioatividade e a resistência à corrosão e tribocorrosão dos materiais à base de titânio. A incorporação de dióxido de titânio na superfície é uma estratégia usada para melhorar a formação óssea e o processo de osseointegração. Diferentes metodologias são estudadas para promover a formação de uma camada de óxido de titânio em ligas de titânio, incluindo a abordagem sol-gel com incorporação adicional de moléculas orgânicas, que melhora a biocompatibilidade, bioatividade, capacidade osteogênica, aspectos eletroquímicos e mecânicos desses materiais. (TRINO^a *et al.* 2018).

Por outro lado, diferentes metodologias produzem camadas de TiO₂ eletroquimicamente oxidadas através da aplicação de um potencial eletroquímico entre titânio e contra-eletrodos (FAZEL *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2020; CAPELLATO *et al.*, 2020; FONTES *et al.*, 2020). Esses processos podem produzir superfícies ordenadas de alta qualidade com propriedades isolantes e possibilidades de personalizar os parâmetros do processo com incorporação adicional de outros compostos.

Outros estudos utilizam outros revestimentos como óxido de grafeno (GO) em uma liga médica de titânio (TLM) para melhorar suas propriedades. O GO adicionado ao sistema aumentou a uniformidade da superfície, selou poros e reduziu a rugosidade. Além disso, aumentou a densidade, resistência à carga crítica e reduziu o coeficiente de atrito em 50%. O GO também melhorou a resistência à corrosão do revestimento. Testes biomiméticos mostraram uma maior biocompatibilidade após a adição de GO (WANG *et al.*, 2022).

Outro estudo comparou revestimentos de TiN depositados por diferentes tempos em Ti-CP G4 e verificou que os revestimentos depositados por 80 minutos apresentaram melhor desempenho em relação à corrosão e tribocorrosão do que os revestimentos depositados por 30 minutos e o metal não revestido. Isso foi atribuído à espessura mais espessa do revestimento e à formação da fase Ti₂N, que conferiu maior resistência ao

desgaste. Os resultados indicam que é importante ajustar cuidadosamente o tempo de deposição de acordo com as condições de contato das aplicações desejadas (ÇAHA *et al.*, 2019).

Um estudo avaliou revestimentos de titânio puro e Ti6-Al-4V com revestimento híbrido PEO e tratamento alcalino. O tratamento alcalino aumentou a bioatividade da superfície, enquanto a intensidade de descarga do segundo passo do revestimento PEO afetou a resistência à corrosão. Um novo método gráfico para medir a porosidade dos revestimentos HPEO foi desenvolvido e os óxidos com maior porosidade apresentaram maior bioatividade em solução SBF. O método HPEO pode ser usado para desenvolver revestimentos com alta porosidade, alta resistência à corrosão e bioatividade. (NABAVI *et al.*, 2019).

BOCCHETTA *et al.*, (2021) discutem o desenvolvimento de ligas β -Ti com estabilizadores β -biocompatíveis para obter um desempenho semelhante às ligas Ti-6Al-4V. A pesquisa aborda a segurança das ligas biomédicas, a relação entre a nanoestrutura e a corrosão, e problemas de toxicidade de implantes. O estudo também explora vários métodos de modificação de superfície, incluindo passivação eletroquímica, oxidação térmica e oxidação eletrolítica por plasma, para melhorar as propriedades mecânicas, biológicas e químicas das ligas. As camadas passivas produzidas têm melhor resistência à corrosão e podem aumentar a bioatividade das ligas Ti modificadas, aumentando a afinidade com células ósseas.

Recentes pesquisas na engenharia de superfície de biomateriais à base de titânio foram conduzidas por meio de técnicas eletroquímicas, como anodização, oxidação de micro-arco e eletrodeposição, que oferecem vantagens como processamento suave, baixo custo e produção em larga escala. A modificação da superfície do titânio pode ajudar a resolver preocupações pós-cirurgia, como infecção associada ao implante e afrouxamento mecânico. As técnicas de anodização em eletrólito de nitrato aquoso e eletrodeposição de revestimentos à base de hidroxiapatita são as mais investigadas, mas cada técnica possui características específicas e esforços devem ser direcionados para promover sua aplicação clínica (GAO *et al.*, 2018).

Estudos investigam o uso de tratamentos eletroquímicos para produzir revestimentos porosos em implantes de titânio e suas ligas, visando melhorar as propriedades mecânicas e biológicas do material e acelerar o processo de osseointegração. Embora essas técnicas tenham mostrado melhorias significativas, ainda há riscos de reações indesejáveis, como infecções e trombozes. Pesquisas futuras

devem se concentrar em compreender melhor os mecanismos de formação de revestimento e desenvolver novos revestimentos biocompatíveis, além de incorporar medicamentos nos revestimentos (MAKURAT-KASPROLEWICZ, *et al.*, 2023).

A deposição eletroquímica pulsada, uma variação do processo contínuo de eletrodeposição, tem sido demonstrada como uma metodologia adequada para alcançar revestimentos resistentes à corrosão, diminuindo a liberação de íons e promovendo a formação de apatita em ligas de NiTi, de acordo com os achados de (TOHIDI *et al.*, 2020).

No desempenho solo ou combinação com rotas eletroquímicas, os revestimentos inorgânicos afetam as propriedades e ligas eletroquímicas e biológicas do titânio. As possibilidades incluem a incorporação de elementos cálcio e fósforo durante a oxidação eletrolítica plasmática (ZHANG *et al.*, 2020), a combinação de anodização com cronoamperometria contínua (SHEYKHOESLAMI *et al.*, 2018), ou anodização e oxidação eletrolítica plasmática (COSTA *et al.*, 2020). A combinação de TiO₂ e CaP melhora a resistência à corrosão interna do dióxido de titânio com a bioatividade dos compostos de fosfato de cálcio (SHEYKHOESLAMI *et al.*, 2018; COSTA *et al.*, 2020).

Seguindo as abordagens relatadas para superar a complexidade de materiais à base de titânio no ambiente fisiológico, a presente proposta de pesquisa foi investigar o desempenho tribológico de uma nova rota para a obtenção de revestimentos bombardeados de TiO₂ e CaP utilizando configuração eletroquímica de baixo custo, com foco na compreensão da degradação do desgaste e da combinação de ambos em ensaios de tribocorrosão e no uso de dissipação de energia na interpretação de eventos mecânicos.

Contudo sobre o que a literatura diz sobre as ligas novas desenvolvidas Ti-10Nb-8Zr-6Zr com e sem ECAP, Ti-15Zr e Ti-15Zr-5Mo e os revestimentos de TiO₂ e CaP que podem substituir os implantes comerciais que apresentam rejeição e toxicidade ao paciente, a pesquisa foi feita para preencher as lacunas que envolvia o desenvolvimento dessas novas ligas e modificação da superfície estudadas analisando a resistência a corrosão e a tribocorrosão.

Capítulo 3:

Materiais e Métodos do sistema

Ti-10Mo-8Nb-6Zr e Ti-10Mo-8Nb-6Zr

ECAP

3.1. Processamento da liga Ti-10Mo-8Nb-6Zr

As ligas Ti-10Mo-8Nb-XZr ($X = 4, 5$ e 6% em peso) foram produzidas no Laboratório Processamento de Materiais do Departamento de Materiais e Tecnologia da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá da UNESP, a partir de titânio comercialmente puro (grau 2), molibdênio e zircônio, e um disco de nióbio. Esses metais têm um nível de pureza superior a $99,0\%$, classificado como comercialmente puro. A fusão da liga foi realizada em um forno de fusão a arco sob uma atmosfera de argônio. Os lingotes foram homogeneizados a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ por $86,4\text{ ks}$, temperados em água a $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ por $7,2\text{ ks}$. Em seguida, foram forjados na Faculdade de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo produzindo hastes com 10 mm de diâmetro e, para eliminar o estresse gerado, as amostras são novamente temperadas novamente, conforme CAROBOLANTE *et al.* (2020).

3.2. ECAP

A tecnologia ECAP foi realizada na *Ufa State Aviation Technical University* na Rússia. As amostras em forma de uma haste, foi pressionada através da matriz usando um êmbolo em $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ com um diâmetro de canal de 10 mm e um ângulo de interseção do canal de 120° em $n = 7$ passes. A área da seção transversal permanece inalterada, enquanto a mesma amostra pode ser pressionada repetidamente para obter uma tensão excepcionalmente alta. Entre cada passe, as amostras foram aquecidas em um forno por 10 minutos na temperatura de deformação. Essa temperatura de deformação foi escolhida para evitar a formação de fases α e ω secundárias e, assim, aumentar a plasticidade, segundo SHEREMETYEYEV *et al.* (2021).

3.3. Corte e Metalografia

Nesta abordagem, as quatro amostras de titânio puro (Ti-CP G4), Ti-6Al-4V, Ti-10Mo-8Nb-6Zr com e sem ECAP foram cortadas na USITEO em Pederneiras por eletroerosão com fio de molibdênio na cortadora de marca Actspark mostrada na Figura A.1 do Anexo A.

As amostras foram preparadas usando técnicas metalográficas na embutidora Arotec Pre 30Mi mostrada na Figura A.2a no Anexo A. Posteriormente, os discos embutidos foram lixados em uma politriz Arotec, modelo Arotec Aropol-2v mostrada na Figura A.2b no Anexo A. As lixas utilizadas possuem granulometria de 100, 150, 320, 400, 600, 800 e 1200 mesh no Laboratório de Analiticidade da UNESP no campus de Bauru.

Antes dos ensaios de corrosão e tribocorrosão, as amostras passaram por um banho ultrassônico com água Milli Q por 30 (trinta) minuto no equipamento UNIQUE, modelo USC-700 mostrado na Figura A.3a no Anexo A, onde permaneceram dez minutos em água deionizada pelo ultrapurificador mostrado na Figura A.3b no Anexo A, dez minutos em álcool isopropílico (Isopropanol ou 2-Propano) mostrado na Figura A.3c no Anexo A, e dez minutos em água deionizada.

Posteriormente ao banho um ataque químico foi realizado, utilizou-se uma solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) na proporção de 3:7, nessa ordem mostrado na Figura A.4a e A.4b no Anexo A, respectivamente. Um béquer foi colocado em um banho de gelo para refrigeração, adicionou-se 3 mL de H_2O_2 em seguida 7 mL de H_2SO_4 , o béquer com a solução permaneceu no banho de gelo por aproximadamente dez minutos como mostrado na Figura A.4c no Anexo A, após este período o béquer foi retirado e os substratos foram imersos na solução, onde permaneceram durante duas horas. Após o período de imersão as amostras foram lavadas três vezes com água deionizada e uma vez com acetona e colocadas para secar em uma chapa aquecedora Corning, modelo PC-420D, à 55°C como mostrado na Figura A.4d no Anexo A, (TRINO^a *et al.* 2018).

3.4. Composição de fase

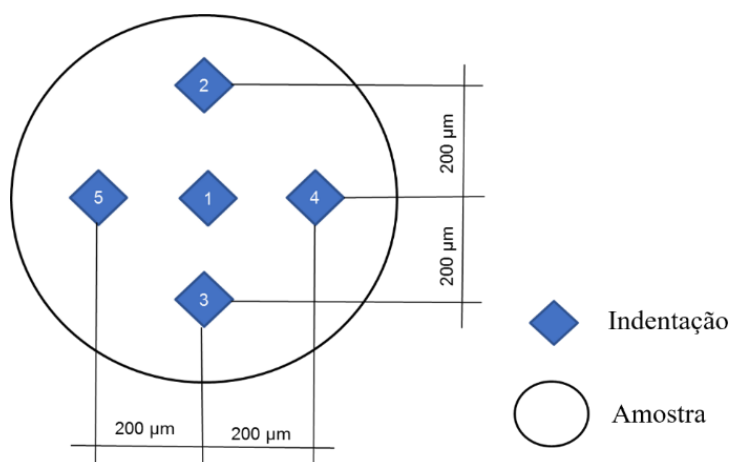
A difração de raio X foi feita no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec) do campus da UNESP em Sorocaba no Difratômetro Panalytical X'pert Pro mostrado na Figura A.5 no Anexo A, Fonte de radiação Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). 40vk 15ma. Fluxo

3.5. Caracterizações microestruturais

3.6. Testes de microdureza

A microdureza foi feita no Microdurômetro Micromet 5114 da Faculdade de Odontologia de Bauru da Universidade de São Paulo no Centro Integrado de Pesquisas (FOB/USP – CIP), mostrado na Figura A.7 no Anexo A, nas seguintes condições carga 0,2452 N com permanência 15 segundos, objetiva de 40x e com espaçamento entre indentações de 200 µm como ilustrado na Figura 3.1. Foram feitas cinco indentações em cada amostra e uma média foi obtida.

Figura 3.1: Desenho esquemático das indentações.



FONTE: AUTORA.

3.7. Ângulo de contato

As medidas do ângulo de contato foram realizadas pela técnica da gota sésil com auxílio de um goniômetro Ramé-Hart 100-00 e do software fornecido pelo fabricante do sistema no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec) do campus da UNESP em Sorocaba mostrado na Figura A.8 no Anexo A. As leituras foram feitas usando gotas de água deionizada (3µl) à temperatura ambiente.

3.8. Testes eletroquímicos

Testes de corrosão foram realizados no Grupo de Materiais Avançados UNESP do campus de Bauru, em ligas de titânio para investigar o efeito da corrosão natural. As amostras foram embutidas em resina de poliéster com um catalisador, modelo desenvolvido pelo grupo de pesquisa como mostrado Figura A.9a no Anexo A. para otimizar a preparação para as medidas para encaixar em uma célula eletroquímica usando um padrão de três eletrodos. Um dos eletrodos é a amostra usada como eletrodo de trabalho. Cobrimos sua área de superfície em 100 mL de PBS usado para cada amostra como eletrólito na temperatura fisiológica de 37 °C mantendo essa temperatura com a chapa aquecedora. O segundo eletrodo é um contra eletrodo feito de platina. Por fim, o terceiro foi o eletrodo Ag/AgCl como referência. A medição eletroquímica foi realizada por um potenciostato Metrohm Autolab mostrado na Figura A.9b no Anexo A. usando o software específico da NOVA. O protocolo eletroquímico foi baseado em pesquisas anteriores de TRINO^a *et al.* (2018) com modificação. Inicialmente, medimos o Potencial de Circuito Aberto (OCP) por 3600 segundos para permitir que as amostras se estabilizassem nas condições experimentais da célula eletroquímica. Em seguida, usamos a polarização linear para determinar o potencial de corrosão (E_{corr}) e a taxa de corrosão usando a extrapolação de Tafel variando de -1 V a 2,5 V com taxa de varredura de 10 mV/s.

3.9. Testes de tribocorrosão

Foram desenvolvidos testes de tribocorrosão no laboratório de caracterização física e reológica de materiais em ligas de titânio para investigar o efeito de processos de atrito no ambiente biológico utilizando PBS. As amostras foram colocadas na parte inferior da configuração da célula eletroquímica usando um padrão de dois eletrodos. Um dos eletrodos foi a amostra utilizada como eletrodo de trabalho. A área de superfície foi envolvida em 50 mL de PBS usado para cada amostra como eletrólito na

temperatura fisiológica de 37°C. O segundo eletrodo consistiu em um eletrodo de referência Ag/AgCl, saturado em KCl. O teste de tribocorrosão foi realizado nesta célula eletroquímica usando um tribômetro de esfera sobre placa rotacional mostrado na Figura A.10 no Anexo A. A amostra estava voltada para cima contra a esfera de alumina do contra-corpo de 6 mm e a força normal aplicada foi de 1,5 N, e foi fixada e conectada ao tribômetro. Primeiramente, mantivemos os corpos de prova de cada liga sob PBS até atingir a estabilização do OCP. Em seguida, o atrito permaneceu por 30 minutos, determinamos o coeficiente de atrito (COF) entre a esfera de alumina e a superfície da liga. Durante o deslizamento, os dados da força de atrito instantânea, na frequência de 1 Hz, em seguida, foi feita a integração pelo Origin, em uma média de 10 em 10 pontos foram obtidos. Por fim, após a parada do atrito, iniciou-se a passivação até atingir a estabilização do OCP por 30 minutos.

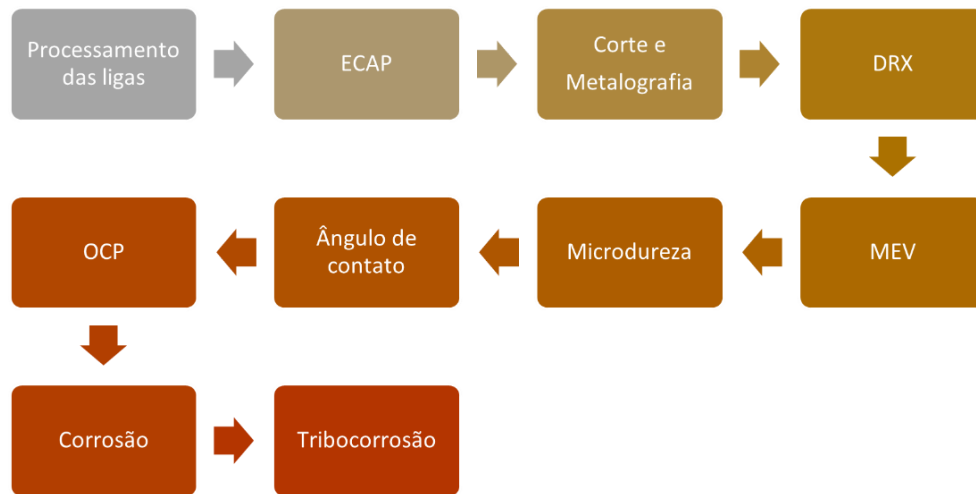
3.10. Caracterização da solução e da trilha de desgaste

Após os testes de corrosão e tribocorrosão utilizando sua solução, mediu-se no UV/visível 1800 da marca Shimadzu, mostrado na Figura A.11a no Anexo A. variando de 200 a 325 o comprimento de onda para identificar uma possível liberação de titânio no ambiente biológico após o experimento. De acordo com a lei de Lambert-Beer que relaciona a absorbância (Abs) e concentração (Conc), os resultados obtidos no comprimento de onda de WL264 e as concentrações de TiO₂ (anatase) em pó pesadas para definir a escala quantitativa de Ti em mg/ml foram plotada para obter o declive da curva de calibração para a fórmula ($Abs = 0,4319 \times Conc$) que quantifica a análise da liberação de titânio.

Além disso, analisamos rugosidade da superfície (Sq) da amostra pela raiz quadrada da média ou *root mean square* (RMS) e a topografia das trilhas de desgaste após tribocorrosão com Microscopia Confocal Leica DCM3D mostrado na Figura A.11b no Anexo A. Foram realizadas medições com área medida de 1,27 x 0,95 mm² com uma ampliação total de 100 vezes. As medições foram feitas com uma precisão de 200 nm. Com base nessas medições, foram geradas uma imagem tridimensional.

O diagrama esquemático mostra na Figura 3.2 o fluxograma da metodologia do sistema 2.

Figura 3.2: Metodologia do sistema 2.



FONTE: AUTORA.

Capítulo 4:

Resultados e Discussões do Sistema

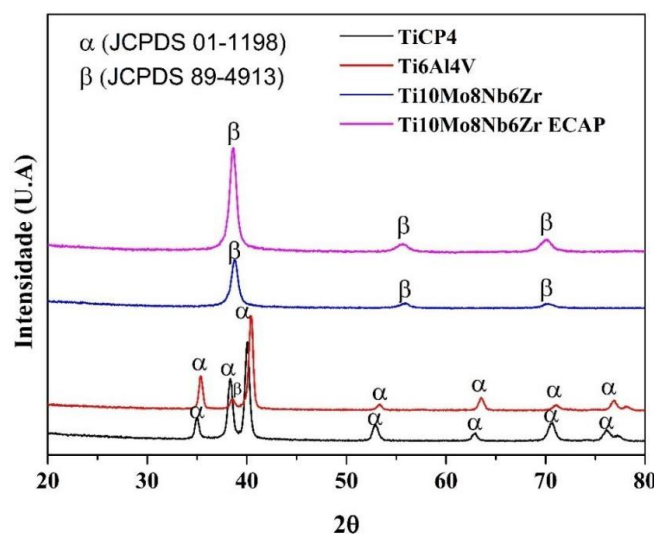
Ti-10Mo-8Nb-6Zr e Ti-10Mo-8Nb-6Zr

ECAP

4.1 Composição de fase

A figura 4.1. mostra estudos de difração de raio X de duas amostras de referência o titânio puro grau 4 e a amostra de Ti-6Al-4V e das duas as ligas de Ti-10Mo-8Nb-6Zr com e sem ECAP. Contudo, é possível perceber o efeito na largura meia altura da composição da fase do processamento ECAP com o ordenamento e alinhamento dos grãos. O Ti-10Mo-8Nb-6Zr com ECAP teve uma diminuição no tamanho do cristalito na qual o estresse na amostra levou a picos menos alargados e mais intenso indicando que a amostra com ECAP apresenta defeitos menores quando comparada com as amostras com picos mais alargados e menos intensos.

Figura 4.1: Difratoograma das amostras do sistema Ti-10Mo-8Nb-6Zr e amostras de referência.

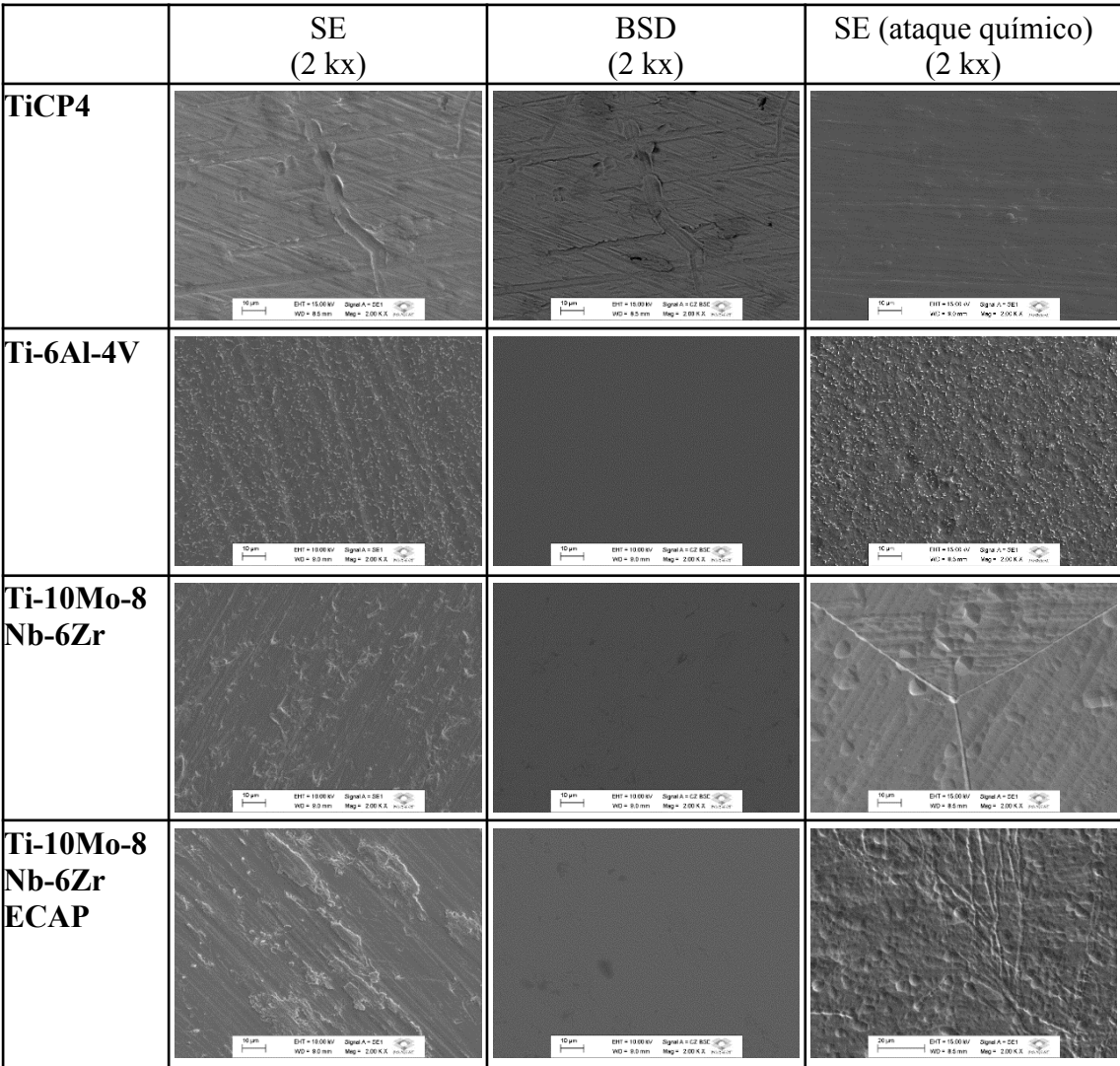


FONTE: AUTORA.

4.2. Caracterização microestrutural

Pode-se perceber a dominância da fase β em ambos os grupos Ti-10Mo-8Nb-6Zr e Ti-10Mo-8Nb-6Zr ECAP. Depois do ataque químico, o grupo Ti-10Mo-8Nb-6Zr apresenta a microestrutura bem definida e podemos observar o contorno dos grãos. Entretanto, o grupo Ti-10Mo-8Nb-6Zr com ECAP mostrou sutilmente a microestrutura na Figura 4.2. De acordo com POLYAKOVA *et al.* (20 19), a microestrutura após ECAP é caracterizada por elementos estruturais ultrafinos na forma de fragmentos de grão/subgrão com tamanho de seção transversal inferior a 1 μm , orientados ao longo da haste do eixo da haste.

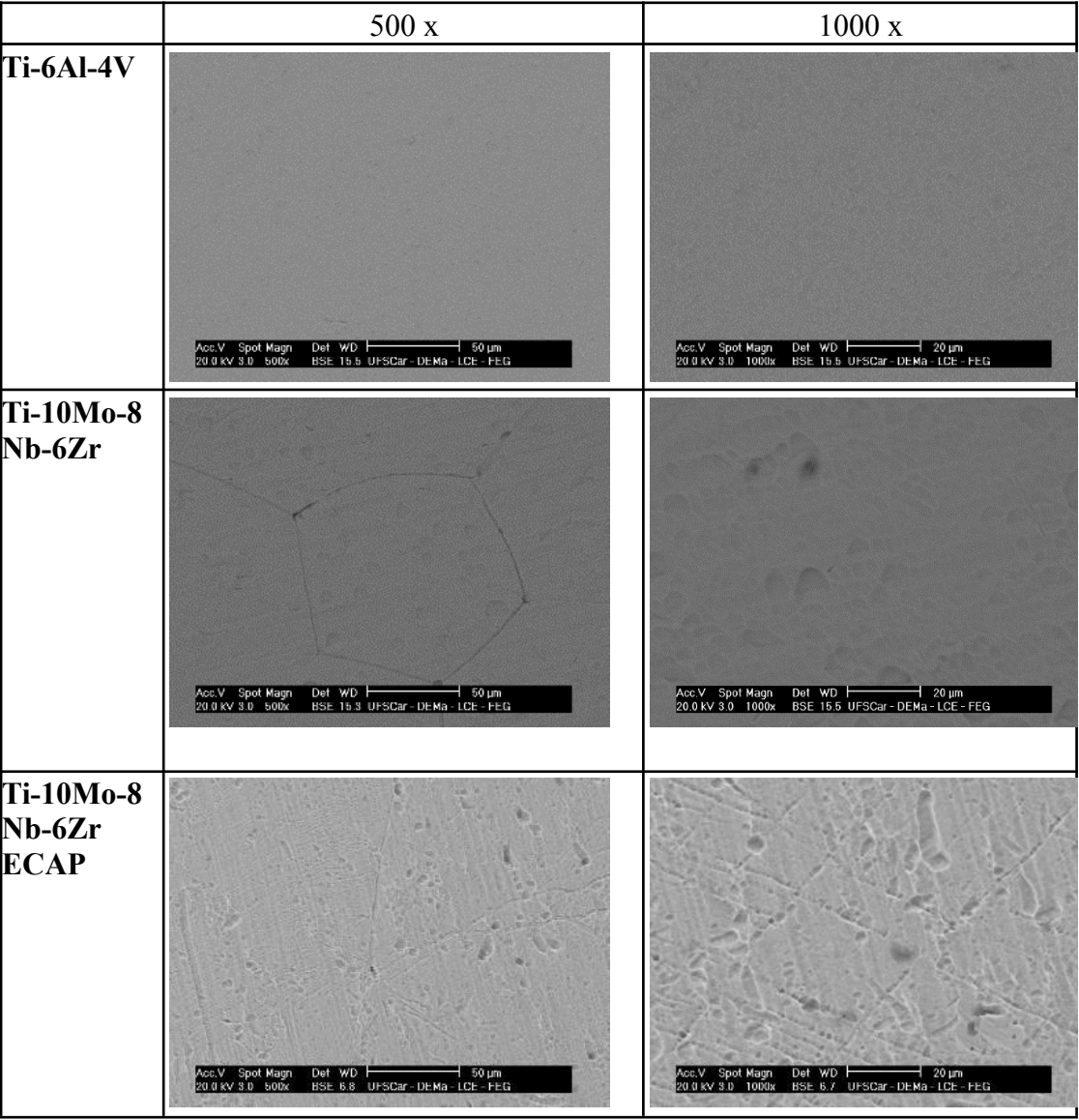
Figura 4.2: Microscopia.



FONTE: AUTORA.

Foi feito também um MEV-FEG na tentativa de mostrar que a amostra com ECAP possui grãos nanocristalinos na Figura 4.3. Entretanto, podemos observar mesmo na escala micro, que houve uma diferença na microestrutura que pode ser atribuída a alguma evidência de nanoestruturação da microestrutura nesta amostra.

Figura 4.3: Microscopia MEV-FEG.



FONTE: AUTORA.

4.3. Testes de microdureza

Pode-se observar que entre as microdurezas dessas quatro ligas mostradas, o Ti-CP G4 (273 HV) apresenta uma menor microdureza quando comparado com Ti-6Al-4V (294 HV). Entretanto, a dureza aumenta significativamente no grupo

Ti-10Mo-8Nb-6Zr ECAP no valor médio de 716,04 HV quase o dobro quando comparado ao grupo e Ti-10Mo-8Nb-6Zr controle no valor médio de 495,44 HV indicado na Figura 4.4 e na Tabela 4.1.

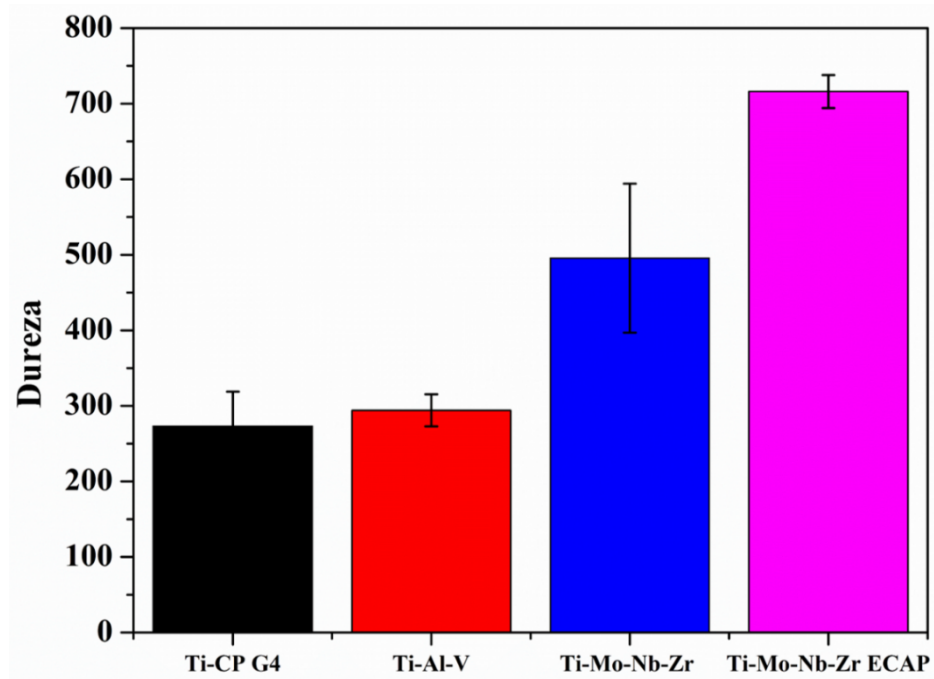
Entretanto, o endurecimento das amostras do sistema quaternário foi dado por solução sólida pela adição do elemento de liga provavelmente devido ao elemento de liga Molibdênio considerado um material com alta dureza. Além do endurecimento por deformação plástica na amostra com ECAP e quanto maior a dureza do material, mais difícil a deformação plástica.

Além disso, RODRIGUEZ-CALVILLO *et al.* (2015) afirmam que os valores de microdureza aumentam com o número de passadas de ECAP até a quarta passada, onde se observa um valor estável, provavelmente devido à combinação do processo de restauração estático e dinâmico. Então, as propriedades mecânicas como dureza, resistência ao escoamento e desgaste são relacionadas.

Segundo CHURAKOVA *et al.* (2021), a tensão de escoamento da liga Ti-10Mo-8Nb-6Zr aumenta significativamente devido ao ECAP, mas o material se torna quebradiço. SILVA JUNIOR (2017) concorda que o ECAP promove um aumento considerável nas propriedades mecânicas dos materiais quando comparado aos métodos convencionais de conformação plástica. Como a amostra não altera seu diâmetro, o processo permite que ela passe várias vezes pela matriz, refinando os grãos e induzindo um acúmulo de deformações plásticas que podem aumentar o limite de resistência à tração, tenacidade e dureza.

Ressalta-se que o Ti-10Mo-8Nb-6Zr com ECAP indica a influência do processamento nas propriedades da liga com maior resistência à corrosão devido à formação de grãos nanocristalino, com menos defeitos e com mais homogeneidade. RAJABI *et al.* (2019) dizem que a modificação de grãos por tratamento de atrito mecânico de superfície melhorou as propriedades de desgaste. Técnicas para melhorar a superfície podem melhorar as propriedades mecânicas e de desgaste dos metais pela formação de grãos super-refinados. Além disso, a oxidação e o tamanho do grão afetam significativamente as propriedades mecânicas e de desgaste dos materiais nanocristalinos para aumentar a dureza por endurecimento na superfície.

Figura 4.4: Gráfico de valores médios da microdureza Vickers das amostras Ti-CP G4, Ti-6Al-4V, Ti-10Mo-8Nb-6Zr e Ti-10Mo-8Nb-6Zr ECAP.



FONTE: AUTORA.

Tabela 4.1: Microdureza Vickers.

Indentação	Dureza Vickers Média
TiCP4	273,16
Ti6Al4V	294,04
Ti-10Mo-8Nb-6Zr	495,44
ECAP	716,04

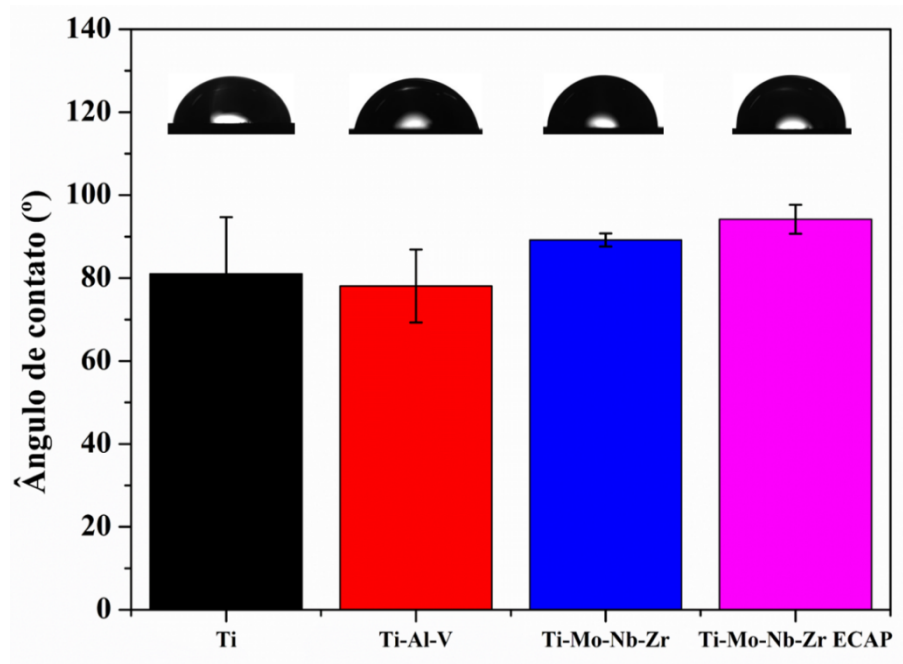
FONTE: AUTORA.

4.4. Ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato foram feitas para estabelecer uma relação entre as estruturas manométricas e a molhabilidade. A molhabilidade é medida medindo o ângulo de contato. Ângulo de contato mais baixo (menor ou igual a 90) significa maior molhabilidade, enquanto ângulo de contato mais alto (maior que 90) infere menor molhabilidade. E podemos perceber de fato que na Figura 4.5, que a quaternária com ECAP é a mais HIDROFÓBICA dentre as quatro ligas estudadas na qual apresenta

melhores características com relação a resistência à corrosão. Enquanto, o ângulo de contato menor ou igual a 90° significa maior molhabilidade. No caso aqui, a liga de Ti-Al-V é a mais HIDROFÍLICA na qual é melhor com relação aos biomateriais devido uma possível ancoragem celular melhor.

Figura 4.5: Ângulo de contato das amostras TiCP4, Ti-6Al-4V, Ti-10Mo-8Nb-6Zr e Ti-10Mo-8Nb-6Zr ECAP.



FONTE: AUTORA.

4.5. Testes eletroquímicos

Podemos relacionar a estrutura manométrica com as medidas de OCP e corrosão. O OCP, registrado até a estabilização, é mostrado na Figura 4.6, os valores médios de OCP estão listados na Tabela 4.2. Podemos observar que a amostra de Ti-10Mo-8Nb-6Zr ECAP exibiu um valor OCP positivo de 0,0310 V com relação às outras ligas estudadas. Portanto, a liga quaternária com ECAP apresentou um OCP mais nobre ou mais positivo, indicando a estabilidade do Titânio com a recuperação do óxido natural formado na superfície. Além disso, a liga com ECAP inicia o OCP com um potencial menor e com o passar do tempo o seu potencial vai aumentando ainda mais e podemos perceber também que ela estabiliza mais rapidamente quando comparada com as outras ligas sem muitas oscilações no potencial ao longo do tempo. Em contraste, as outras ligas estudadas neste sistema demonstram valores negativos de OCP. A quaternária sem ECAP começa em um potencial mais positivo e vai se estabilizar em

um potencial menor. PEREIRA JÚNIOR (2019) diz que o Ti-10Mo-8Nb-6Zr é mais favorável que o Ti-CP G4. Este fato demonstra que a liga desenvolvida é mais nobre que o Ti-CP G4 devido aos seus elementos de liga que melhoram as propriedades mecânicas e eletroquímicas.

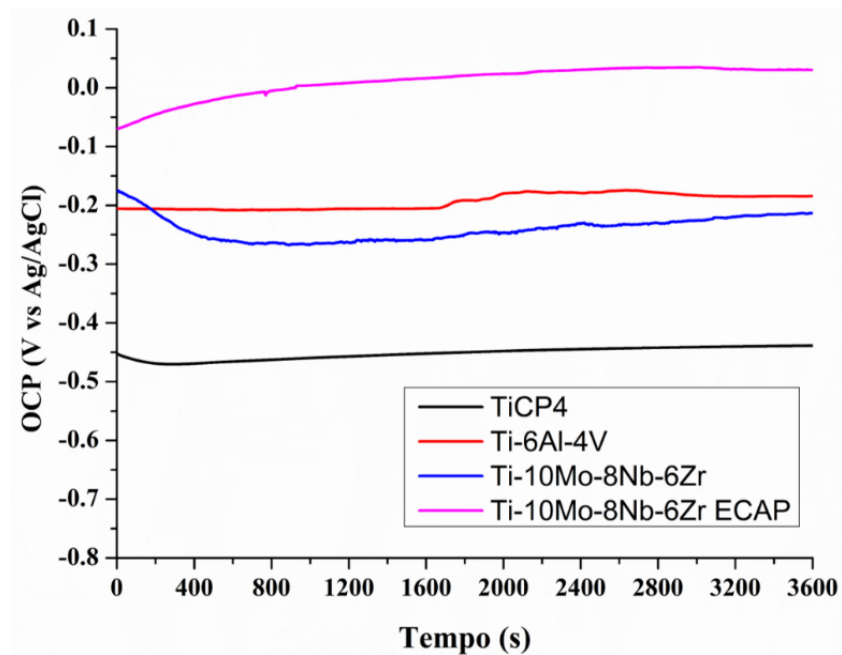
Com relação a corrosão, a liga quaternária com ECAP apresenta um potencial mais positivo quando comparada com as outras ligas estudadas com um potencial de -0,3V, o que leva um melhor comportamento à corrosão, conforme indicado na Figura 4.7. e mostrado na Tabela 4.2.

Por outro lado, na região catódica da extrapolação linear de Tafel que é mais suscetível a formação de *pitting* por conta dessas oscilações, com a quebra da estabilização do filme passivo de óxido natural. LOTO (2017) afirma que este fenômeno pode ser devido à consequente quebra da camada de óxido de titânio apresentando instabilidade com o aumento das ondulações no final da curva de Tafel. PRANDO *et al.* (2018) afirmam que os ânions de alguns sais podem causar uma ruptura local do filme protetor e iniciar pites ou outras formas de corrosão localizada, que se propagam rapidamente. WANG *et al.* (2017) concordam que os processos de desgaste podem danificar essa película protetora após a implantação. Estes autores defendem a ideia de que o filme se decompõe com a possibilidade de liberar partículas com potencial toxicológico à solução.

Além disso, existe a desvantagem a longo prazo pois podemos perceber que a liga com ECAP apresenta a maior taxa de corrosão ao longo prazo de aproximadamente 0,38 mm/ano. Assim, o resultado do grupo de ligas analisado por extrapolação de Tafel mostra que a melhor taxa de corrosão está na liga Ti-6Al-4V de 0,0062 mm/ano. ALMANZA *et al.* (2017) afirmam que resistência à corrosão aumentada na liga Ti-6Al-4V, possivelmente devido à formação de uma camada passiva de TiO₂. Portanto, o Ti-10Mo-8Nb-6Zr ECAP pode sofrer corrosão mais do que as outras ligas estudadas.

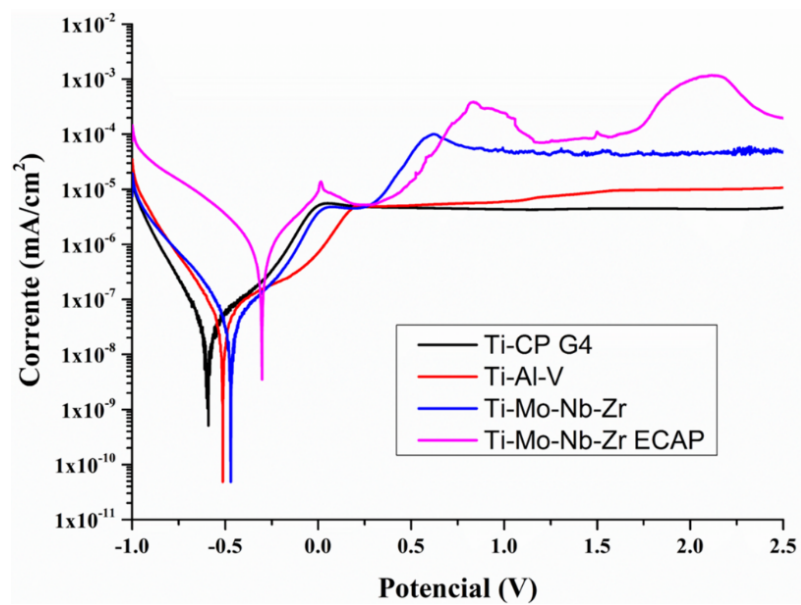
Então podemos perceber que o sistema quaternário seja ele com ou sem o processamento ECAP apresentou uma taxa de corrosão maior. O que de fato, precisa ser otimizado pois implica em um desempenho frente à corrosão inferior ao sistema que já é utilizado comercialmente para aplicações em biomateriais.

Figura 4.6: Potencial de circuito aberto (OCP).



FONTE: AUTORA.

Figura 4.7: Curvas de polarização linear de Ti-CP G4, Ti-Al-V, Ti-Mo-Nb-Zr e Ti-Mo-Nb-Zr ECAP obtidas em solução de PBS.



FONTE: AUTORA.

Tabela 4.2: Parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização linear das ligas estudadas em PBS.

Ligas	OCP (V)	Ecorr (V)	Icorr (mA/cm ²)	Resistencia a Polarização (Ω/cm ²)	Taxa de corrosão (mm/ano)
Ti-CP4	-0,4390	-0,5989	6,8216x10 ⁻⁸	1,0458x10 ⁶	0,0005
Ti-6Al-4V	-0,1840	-0,5152	6,5397x10 ⁻⁸	1,0744x10 ⁶	0,0062
Ti-10Mo-8Nb-6Zr	-0,2130	-0,4714	6,8022x10 ⁻⁸	0,8189 x10 ⁶	0,0383
Ti-10Mo-8Nb-6Zr ECAP	0,0310	-0,3029	1,8547x10 ⁻⁷	0,0815x10 ⁶	0,3798

FONTE: AUTORA.

4.6. Testes de tribocorrosão

É possível perceber nos resultados da Figura 4.8 e da Tabela 4.3 que os estudos de tribocorrosão nas nossas quatro ligas estudadas quando comparadas mostra que a liga com ECAP apresenta o maior coeficiente de atrito de 0,5689, portanto maior é o desgaste.

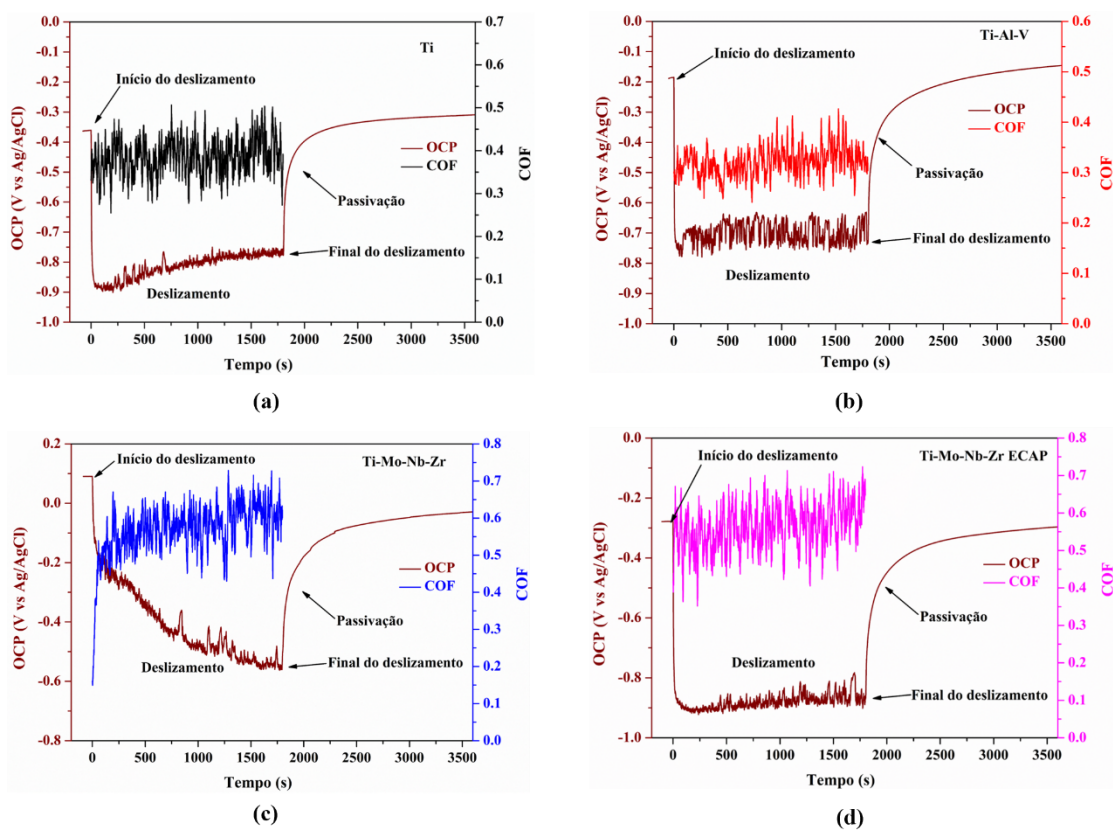
Além disso, quanto maior o ruído durante o atrito significa que a liga de titânio têm uma maior dificuldade de recuperar sua camada passiva durante o teste de desgaste por deslizamento. Portanto, a amostra com o maior desvio padrão de OCP durante o atrito foi a liga com ECAP (± 0.1014).

Outra desvantagem do sistema Ti-10Mo-8Nb-6Zr com relação a tribocorrosão é que podemos observar que OCP tende a não voltar ao mesmo patamar antes de começar o atrito. Então a capacidade de passivação desse sistema quaternário é menor quando comparamos com a liga de Titânio puro e a liga de Ti-6Al-4V que mesmo após o atrito tem uma capacidade de passivação maior pois volta para um OCP aproximado do inicial. No entanto, o Ti-6Al-4V OCP antes do deslizamento foi -0,1852 V, e a passivação mais próxima de -0,1315 V.

TOPTAN *et al.* (2017) indicaram que as amostras apresentaram maiores valores de OCP antes, durante e após o deslizamento. Então, eles sugerem uma menor tendência

à corrosão, não apenas devido à melhor resistência à corrosão pelas camadas de óxido formadas na superfície externa e nas superfícies dos poros, mas também devido à sua alta dureza e, portanto, alta resistência ao desgaste. Como observado, o OCP influencia não apenas a resistência ao desgaste, mas também as propriedades mecânicas.

Figura 4.8: Evolução dos valores de potencial de circuito aberto (OCP vs. Ag/AgCl) antes, durante e após testes de tribocorrosão usando esfera de alumina contra a) Ti-CP G4, b) Ti-Al-V, c) controle Ti-Mo-Nb-Zr e d) Ti-Mo-Nb-Zr ECAP.



FONTE: AUTORA.

Tabela 4.3: Parâmetros eletroquímicos e tribológicos obtidos das curvas de polarização potenciodinâmica das ligas estudadas em PBS.

Ligas	OCP (V) Antes do atrito	OCP (V) Média durante atrito (DP)	Δ OCP (V)	Passivação (V)	COF

Ti-CP G4	-0.3605	-0.8115 (± 0.0339)	0.4510	-0.2998	0.3858
Ti-6Al-4V	-0.1852	-0.6987 (± 0.0307)	0.5135	-0.1315	0.3212
Ti-10Mo-8Nb-6Zr Control	-0.2783	-0.8778 (± 0.0202)	0.5994	-0.2701	0.5642
Ti-10Mo-8Nb-6Zr ECAP	0.0890	-0.4123 (± 0.1014)	0.5013	-0.0075	0.5689

FONTE: AUTORA.

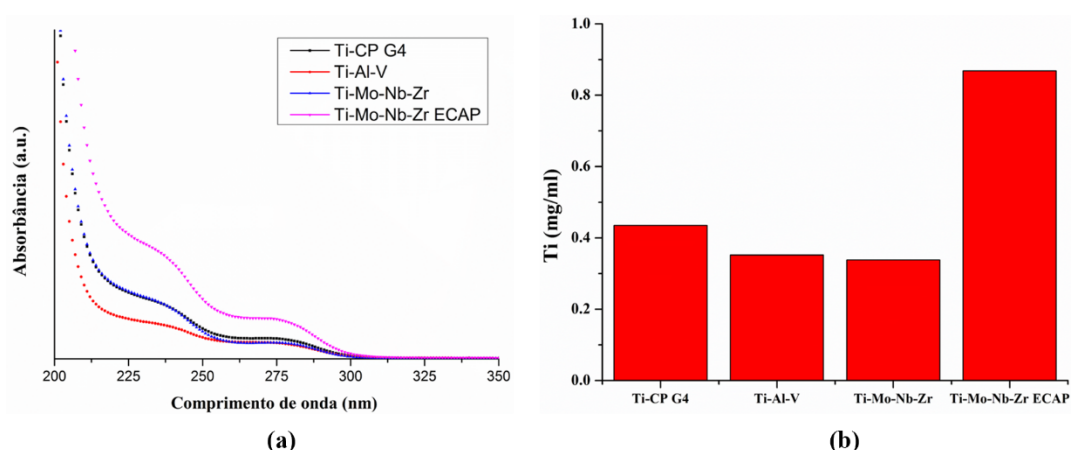
4.7. Caracterização da solução

4.7.1. Depois da corrosão

A espectroscopia UV/visível realizada com a solução após o teste de corrosão indica que todas as amostras apresentam perfil semelhante, com duas bandas largas entre 200 nm e 300 nm. Pode-se observar na Figura 4.9 que a amostra ECAP apresenta a excitação mais significativa em ambas as bandas devido ao aumento dos produtos de corrosão liberados para a solução em comparação com as demais amostras. A análise quantitativa indica liberação de titânio de todas as peças devido ao teste de corrosão, com maior destaque nas amostras ECAP, seguida das amostras de titânio, com menor liberação no controle Ti-10Mo-8Nb-6Zr.

Os resultados UV/Visível podem identificar o fenômeno de liberação de óxido de titânio, o que indica tanto experimentos eletroquímicos quanto tribológicos. Os picos de titânio podem ser atribuídos à quebra do filme devido a uma mudança de potencial no teste eletroquímico. Outra possível causa pode ser o atrito mecânico no teste tribológico. Esses resultados corroboram a preocupação com a liberação de íons e detritos para uma solução. O Ti-10Mo-8Nb-6Zr ECAP se destacou com os maiores picos de liberação de óxido de titânio e indicou preocupações quanto ao seu desempenho na aplicação médica com as ligas estudadas. Segundo ALVES *et al.* (2017), essa liberação pode induzir um processo inflamatório adverso.

Figura 4.9: Espectro UV da solução de corrosão e concentração de TiO_2 .



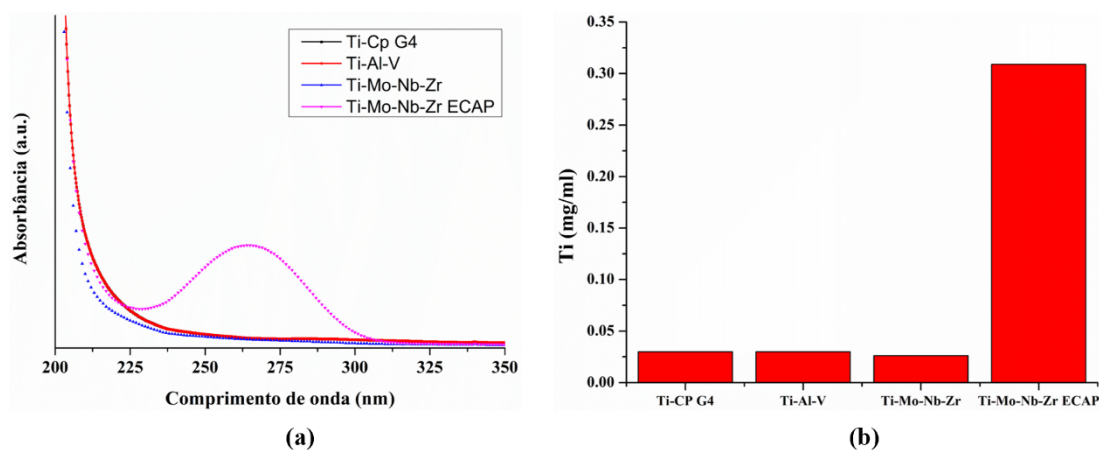
FONTE: AUTORA.

4.7.2. Depois da tribocorrosão

Nos espectros de UV, a Figura 4.10 mostra uma única banda bem definida a 272 nm do ECAP Ti-10Mo-8Nb-6Zr resultante da liberação de titânio das amostras. Além disso, avaliamos a liberação de titânio para ajustar a intensidade da banda com as curvas de Anatase. Apenas a amostra ECAP libera uma quantidade significativa de titânio, chegando a 30 mg/mL, significativamente maior que todos os outros grupos.

Além disso, o UV/Visível mostra uma quantidade considerável de titânio liberado na solução da liga Ti-10Mo-8Nb-6Zr ECAP para testes de corrosão e tribocorrosão.

Figura 4.10: Espectro UV da solução de tribocorrosão e concentração de TiO_2 .



FONTE: AUTORA.

4.8. Caracterização da trilha de desgaste

Foi feita uma correlação com a rugosidade pois HANIEF *et al.* (2016) afirmam que a rugosidade da superfície influencia a taxa de desgaste à medida que a área de contato aumenta tanto a taxa de desgaste quanto a rugosidade da superfície diminui. Portanto, quanto maior a rugosidade, maior a área de contato e consequentemente maior o coeficiente de atrito. Nos resultados da Tabela 4.4 podemos observar a influência da rugosidade nas ligas de Ti-CP G4 e na liga de Ti-6Al-4V.

Entretanto, a dureza das amostras do sistema quaternário foi o que mais intensificou o coeficiente de atrito provavelmente devido ao elemento de liga Molibdênio considerado um material com alta dureza.

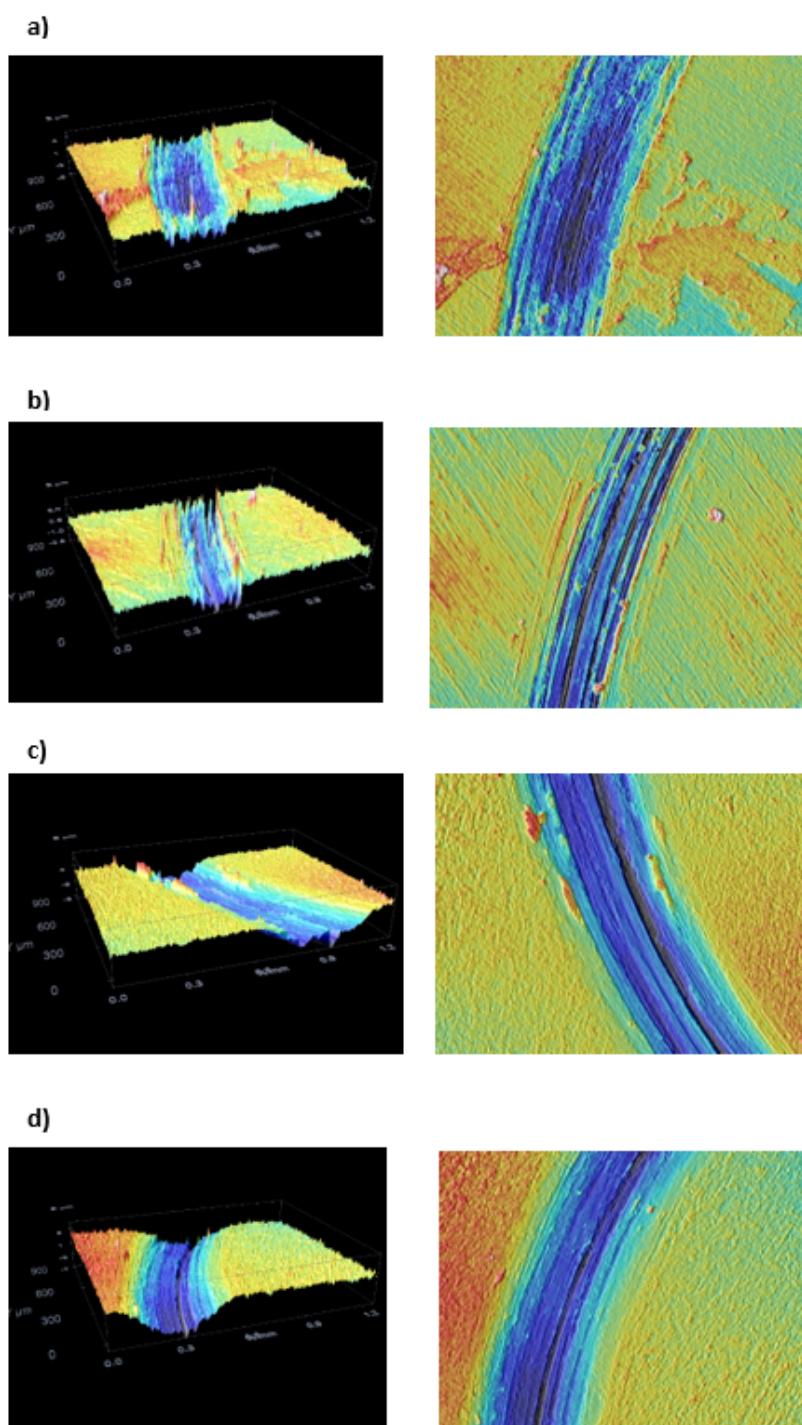
A associação do desgaste na tribocorrosão leva à modificação da superfície com deformação do implante observada na trilha de desgaste observado na Figura 3.11. A liga Ti-6Al-4V teve o coeficiente de atrito menor e a trilha consequentemente menor também, o que indica um menor desgaste quando comparadas com as ligas estudadas nesse sistema. Portanto como na corrosão e na tribocorrosão o sistema quaternário precisa ser aprimorado.

Tabela 4.4: Parâmetros obtidos na microscopia confocal.

Ligas	Sq
TiCp G4	1.7165 μm
Ti-6Al-4V	993.29 nm
Ti-10Mo-8Nb-6Zr Control	3.0420 μm
Ti-10Mo-8Nb-6Zr ECAP	2.3499 μm

FONTE: AUTORA.

Figura 4.11: Perfis 3D obtidos por microscopia confocal na região central das trilhas de desgaste de a) Ti-CP G4, b) Ti-Al-V, c) controle Ti-Mo-Nb-Zr e d) Ti-Mo-Nb-Zr ECAP.



FONTE: AUTORA.

Capítulo 5:

Materiais e Métodos do Sistema

Ti-15Zr e Ti-15Zr-5Mo

5.1. Materiais

Antes do desenvolvimento de ligas binárias Ti-15Zr ou Ti-Zr e ternárias Ti-15Zr-5Mo ou Ti-Zr-Mo, os materiais brutos de barras cilíndricas de titânio comercialmente puro grau 2 (Aldrich Inc., cidade de São Paulo, Brasil, pureza de 99,7%), folha de zircônio puro (Aldrich Inc., São Paulo, Brasil, pureza de 99,8%) e fio de molibdênio puro (Aldrich Inc., São Paulo, Brasil, pureza de 99,9%) foram pesados e separados para estabelecer a proporção de cada composição da liga do material e foi feito a decapagem na solução de 80% de ácido nítrico e 20% de ácido fluorídrico na capela como ilustrado na Figura A.12 no Anexo A e depois todo o material foi secado com um secador. A barra de titânio comercialmente puro grau 4 (CP-Ti G4) (Acnis do Brasil, cidade de Sorocaba, Brasil, pureza de 98,56%) foi adquirida para comparação.

5.2. Processamento de liga

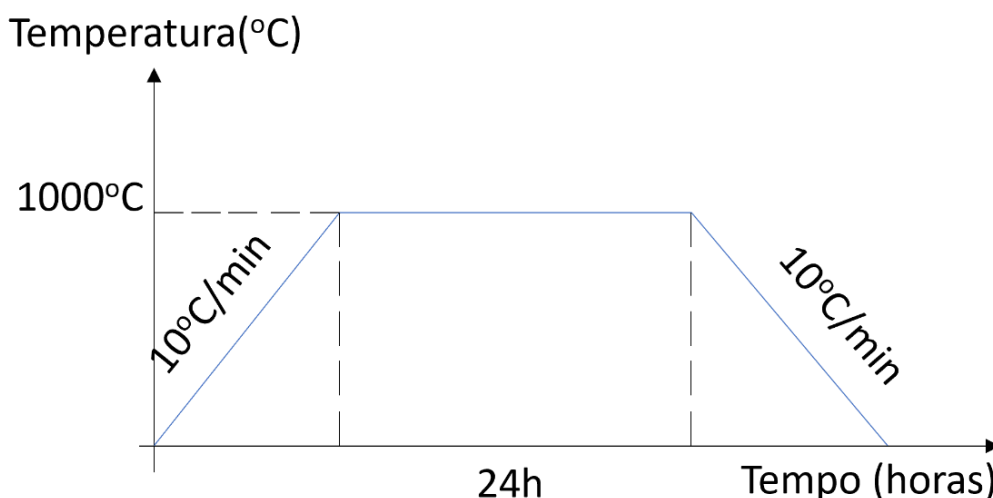
As amostras de Ti-Zr e Ti-Zr-Mo foram produzidas em um forno de fusão por arco sob um ambiente de argônio (Ar) no Laboratório de Analiticidade da UNESP no campus de Bauru. Na Figura A.13a no Anexo A mostra a matéria-prima decapada no cadinho para ser fundida. A Figura A.13b no Anexo A ilustra o momento em que o forno de fusão a arco está sendo operado. Já na Figura A.13c no Anexo A mostra a matéria-prima foi fundida resultando na bruta de fusão que está sendo resfriada no cadinho.

Foram desenvolvidos dois lingotes com porcentagem de molibdênio distintas Ti-15Zr-XMo ($X = 0, 5\text{wt}$) como podemos observar na Figura A.14 no Anexo A.

Posteriormente, os lingotes foram submetidos a dois tratamentos térmicos em um forno resistivo tubular sob vácuo de 10^{-5} Torr do Laboratório de Analiticidade da UNESP no campus de Bauru mostrado na Figura A.15 no Anexo A.

Inicialmente, foram homogeneizados a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 h, com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e resfriados à temperatura ambiente a uma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ descrito no diagrama esquemático da Figura 5.1.

Figura 5.1: Esquema de Tratamento Térmico de homogeneização.



FONTE: AUTORA.

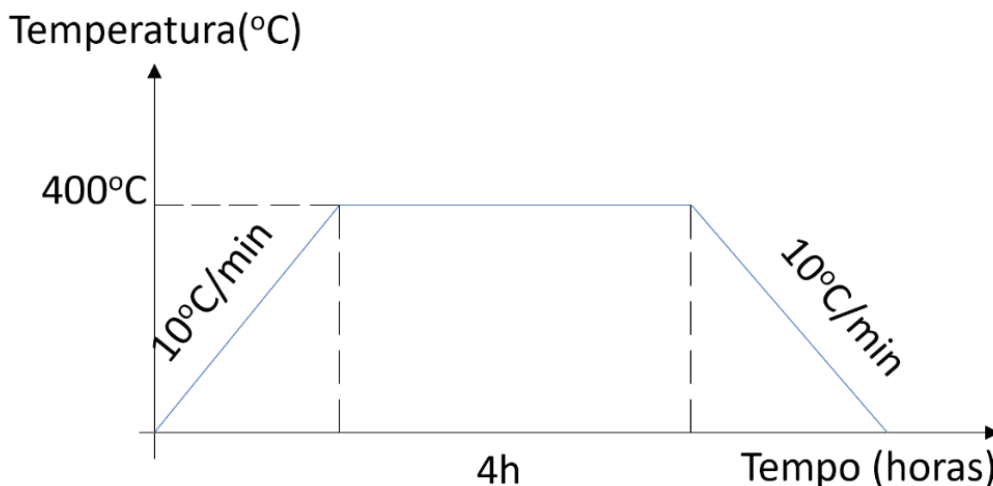
E o resultado depois do tratamento térmico de homogeneização, foram brutas de fusão com uma coloração diferente, como pode-se observar na Figura A.16 no Anexo A.

Em seguida, foram forjados usando uma prensa rotativa SWAGE, FEN 3F 1000 (fabricante FENN, cidade de Connecticut, Estados Unidos da América), a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ com resfriamento ao ar para formar hastes ($\phi = 11\text{ mm}$) na Faculdade de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo produzindo hastes com 11 mm de diâmetro como mostrado na Figura A.17 no Anexo A.

Além disso, para eliminar o estresse gerado, foi empregado um tratamento térmico de solubilização depois do forjamento, em que se aquece as hastes forjadas até $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ durante 4 horas e resfria-se com taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até atingir a temperatura ambiente como descrito no diagrama esquemático

da Figura 5.2. E para serem estudadas as hastes como mostradas na Figura A.18 no Anexo A foram cortadas em discos de 3mm de espessura na USITEO em Pederneiras.

Figura 5.2: Esquema de Tratamento Térmico de solubilização.



FONTE: AUTORA.

5.3. Corte e Metalografia

As amostras foram cortadas em discos de 3 mm de espessura usando um cortador (Actspark, modelo SP1, São Paulo, Brasil) por eletroerosão com fio de molibdênio na USITEO em Pederneiras. As superfícies das amostras foram submetidas a técnicas metalográficas, incluindo inclusão em baquelite e lixamento usando papéis de lixa de carbetto de silício (SiC), até 1200 mesh no do Laboratório de Analiticidade da UNESP no campus de Bauru. E finalmente, as amostras passaram por um banho ultrassônico com água Milli Q por 30 minutos.

5.4. Medidas de Densidade

Uma balança analítica (Ohaus Corporation, modelo Explorer, Nova Jersey, Estados Unidos da América) com um kit de densidade mostrada na Figura A.19 no Anexo A foi usada para calcular os valores de densidade a partir do princípio de Arquimedes e comparar os valores teóricos pelas densidades médias ponderadas dos elementos de liga.

5.5. Análise Química

A espectroscopia de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (XRF) foi utilizada para conduzir a análise química usando o equipamento EDX-720 (Shimadzu, cidade de Barueri, Brasil). Para identificar o tipo e a quantidade de elementos na amostra, o XRF irradia a amostra com raios-X, medindo a energia (comprimento de onda) e a intensidade dos raios-X fluorescentes emitidos.

5.6. Composição de Fases

A difração de raios-X (XRD) foi usada para determinar as fases cristalográficas usando um difratômetro Rigaku D/Max (fabricado pela Rigaku, cidade de Tóquio, Japão) com uma fonte de radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), operando a 40 kV e 15 mA. O corte de divergência para o modo de varredura contínua mostrado na Figura A.20 no Anexo A foi configurado em $1/4^\circ$ em uma configuração $\theta-2\theta$. As medições foram feitas no modo de tempo fixo em um ângulo rasante (ω) de 3° , um tamanho de passo de $0,02^\circ$ e uma duração por passo de 3 s.

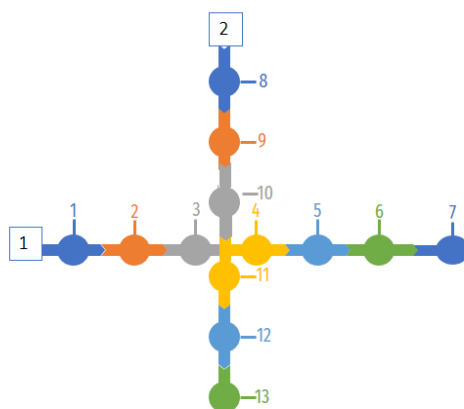
5.7. Caracterizações microestruturais

Microscopia óptica (MO; microscópio BX51M, Olympus, São Paulo, Brasil) e microscopia eletrônica de varredura (MEV; modelo EVO-LS15, Carl Zeiss, Jena, Alemanha) foram usadas para revelar as características microestruturais. A magnificação usada no MEV foi de 1000x com interações de elétrons secundários (SE). As amostras foram primeiramente submetidas aos processos metalográficos convencionais, incluindo a moagem com papel de lixa impermeável de carvão de silício até #2000, polimento com suspensões de alumina coloidal (0,25 μm) e ataque com solução de Kroll.

5.8. Testes de Microdureza

A microdureza Vickers foi medida usando um durômetro (Struers LLC, modelo Duramin-40 AC3, Cleveland, Estados Unidos da América) com uma carga de 10 gf e tempo de espera de 10 s. Um total de 2 padrões de indentação foram coletados com um total de 13 pontos, incluindo o primeiro padrão com 7 pontos ao longo da direção horizontal e o segundo com 6 pontos na direção vertical como mostra a Figura 5.3.

Figura 5.3: Desenho esquemático das indentações.



FONTE: AUTORA.

5.9. Testes Eletroquímicos

Uma célula eletroquímica foi montada, na qual as amostras foram inseridas em uma configuração de três eletrodos para realizar os testes de corrosão. A amostra CP-Ti G4, com uma área de superfície de 1,26 cm², e as amostras Ti-Zr e Ti-Zr-Mo, com 0,95 cm², foram configuradas como eletrodos de trabalho, um fio de platina foi o eletrodo de contrapeso e um eletrodo Ag/AgCl foi utilizado como referência. A célula eletroquímica foi imersa em 100 mL de PBS (pH = 7,4, Sigma-Aldrich Merck, São Paulo, Brasil), em uma temperatura fisiológica de 37 °C, controlada por uma manta aquecedora. Foram utilizados potenciostatos Autolab (Metrohm, São Paulo, Brasil) e o software NOVA 2.3 para as medidas eletroquímicas mostradas na Figura A.21 no Anexo A. A metodologia eletroquímica desenvolvida por TRINO^a et al. (2018) com modificações foi utilizada neste estudo. Inicialmente, o potencial de circuito aberto (OCP) foi medido para estabilizar a superfície da amostra sob as condições experimentais da célula eletroquímica. Posteriormente, a polarização linear foi realizada para investigar o efeito da corrosão natural. O potencial de corrosão (E_{corr}), a densidade de corrente de corrosão (I_{corr}), a resistência de polarização (R_p) e a taxa de corrosão (CR) foram determinados pelo método de extrapolação de Tafel, variando de -1 V a 2 V, com uma taxa de varredura de 10 mV.s⁻¹. Todos os testes eletroquímicos foram realizados em duplicata.

5.10. Testes EIS

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi aplicada para avaliar a integridade do filme passivo e a estabilidade da superfície após interação com o eletrólito. A EIS foi registrada em frequências variando de 10^6 a 10^{-1} Hz, usando uma amplitude de tensão senoidal de 10 mV e frequências de 10 Hz para pontos por década. Os dados da EIS foram analisados com o programa NOVA do potenciostato Autolab da Metrohm. Os gráficos de Nyquist e Bode foram construídos empregando as partes real (Z'), imaginária (Z''), total ($|Z|$) e ângulo de fase. Além disso, parâmetros como resistência de solução (R_s), resistência de polarização (RP), elementos de fase constante (CPE) e coeficiente de transferência de carga (α) foram calculados para determinar a cinética das reações eletroquímicas entre a superfície metálica e a solução PBS.

Os valores de RP nos ensaios de corrosão foram obtidos pelo programa NOVA utilizando a equação de Butler-Volmer com os resultados da extrapolação de Tafel (Equação 5.1), onde I é a densidade da corrente; η é polarização; e β_a e β_c são encostas de Tafel anódicas e catódicas, respectivamente. A Equação (5.2) foi utilizada para o cálculo do RP (LUKÁCS *et al.*, 2022).

$$I = I_{corr} \left(e^{\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right)} - e^{\left(\frac{-\eta}{\beta_c}\right)} \right) \quad (5.1)$$

$$\frac{1}{R_p} = I_{corr} \left(\frac{1}{\beta_a} + \frac{1}{\beta_c} \right) \quad (5.2)$$

As taxas de corrosão da polarização, CR ($\text{mm}\cdot\text{ano}^{-1}$), foram determinadas usando a Equação (5.3), onde M, F, S, d e t são o peso molar equivalente ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), constante de Faraday ($96.500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), a área de superfície do eletrodo, densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) e tempo de imersão, respectivamente (KAKAEI *et al.*, 2019).

$$CR = \frac{I_{corr} \cdot t \cdot M}{F \cdot S \cdot d} \quad (5.3)$$

5.11. Testes de Tribocorrosão

Foram realizados testes de tribocorrosão para investigar os efeitos dos processos de atrito em um ambiente biológico usando PBS. As amostras foram colocadas no fundo de uma célula eletroquímica em uma configuração de dois eletrodos. A amostra e

um eletrodo Ag/AgCl foram usados como eletrodo de trabalho e referência, respectivamente. Uma quantidade de 50 mL de PBS foi adicionada à célula eletroquímica e aquecida a 37 °C como mostrado na Figura A.22 no Anexo A. Os experimentos de tribocorrosão foram realizados usando um tribômetro de bola em placa rotativa. A amostra foi mantida verticalmente contra uma bola de alumina (Al_2O_3) (Anton Paar Tritec SA, São Paulo, Brasil), que tem uma composição de 99,80%, um diâmetro de 6 mm, uma dureza de 1.650 e uma rugosidade de 0,02 m com um corpo de contrapeso que tinha uma carga de 1,5 N. A carga escolhida foi destinada a imitar a mastigação, já que os biomateriais investigados são aplicados em implantes dentários (CHERAGHALI *et al.* , 2022) .

Em cada amostra, foram mostradas três zonas de potencial distintas. Primeiro, a zona de estabilização que corresponde ao período anterior ao deslizamento até o equilíbrio natural entre a superfície e a solução. As amostras de cada liga foram mantidas em PBS até que o potencial de circuito aberto (OCP) fosse estabilizado. Na segunda zona, o potencial de atrito de deslizamento corresponde ao período de desgaste mecânico quando o atrito começava. O potencial de atrito de deslizamento foi mantido por 30 minutos e o coeficiente de atrito (COF) entre a esfera de alumina e a superfície das amostras foi determinado. Durante o deslizamento, os dados da força de atrito instantânea, na frequência de 1 Hz, em seguida, foi feita a integração pelo Origin, em uma média de 10 em 10 pontos foram obtidos. A passivação foi mantida até que o OCP se estabilizasse por aproximadamente 30 minutos. Todos os testes de tribocorrosão foram realizados em duplicata.

Foram realizadas medições com área medida de 1,27 x 0,95 mm² com uma ampliação total de 100 vezes. As medições foram feitas com uma precisão de 200 nm. Com base nessas medições, foram geradas uma imagem tridimensional com filtro thresholding. As pistas foram analisadas em 6 pontos distintos possibilitando estatísticas e a quantificação do volume perdido sob tribocorrosão. O volume calculado foi obtido entre a pista de deslizamento, definida visualmente através de n pontos. Para todas as pistas analisadas, o volume medido foi comparado com o volume avaliado em uma região não desgastada da mesma amostra. Essa região não desgastada estava alinhada à pista de deslizamento, possuindo a mesma área e contorno, funcionando como uma superfície de referência. A diferença entre o volume medido para a pista de deslizamento e o volume medido para a superfície de referência foi considerada como o volume desgastado devido à tribocorrosão.

Além disso, a topografia bidimensional (2D) das trilhas de desgaste após os testes de tribocorrosão foi examinada usando um microscópio confocal, DCM3D (LEICA, Wetzlar, Alemanha) com magnificação usada de 100x. A perda de volume através do perfil foi calculada usando a Equação (5.4), onde V_m , R_m e A_m são a perda média de volume (mm^3), o raio médio (2 mm) e a área média (mm^2), respectivamente (MEHKRI *et al.* , 2021) .

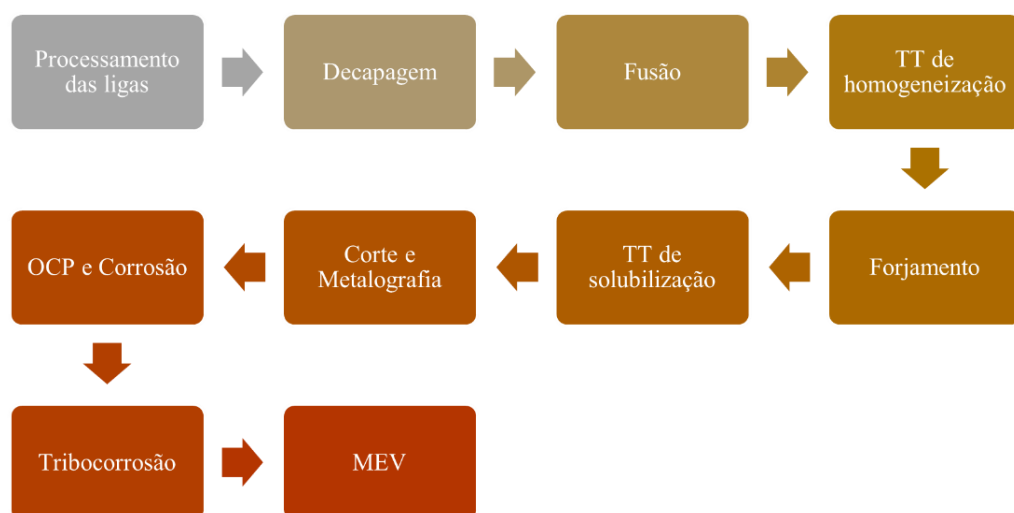
$$V_m = 2 \cdot \pi \cdot R_m \cdot A_m \quad (5.4)$$

A taxa de desgaste foi determinada usando a Equação (5.5), onde W_r , V_m e ET são a taxa de desgaste ($\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), a média da perda de volume (mm^3) e a energia total ($\text{N} \cdot \text{m}$), respectivamente. A taxa de desgaste é o V dividido por ET , como mostrado (CHEN *et al.* , 2023) :

$$W_r = \frac{V_m}{ET} \quad (5.5)$$

O diagrama esquemático mostra o fluxograma da metodologia que foi seguida na Figura 5.4.

Figura 5.4: Metodologia do sistema 2.



FONTE: AUTORA.

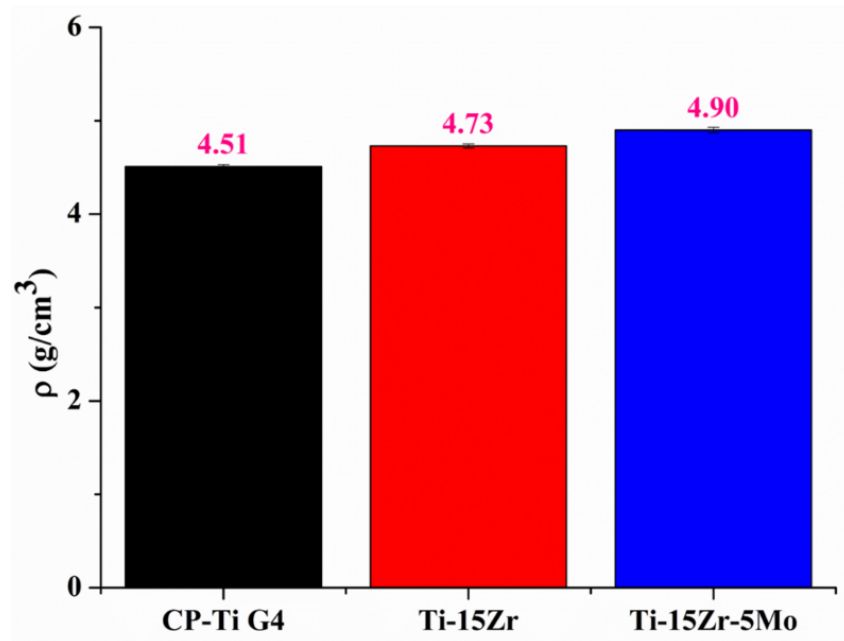
Capítulo 6:

Resultados e Discussões do Sistema Ti-15Zr e Ti-15Zr-5Mo

6.1. Medidas de densidade

A Figura 6.1 mostra que os valores de densidade das amostras CP-Ti G4, Ti-Zr e Ti-Zr-Mo concordaram com os valores teóricos, pois estavam próximos de $4,51 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $4,72 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e $4,86 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, respectivamente (KOLKEN *et al.* , 2021). Uma vez que as densidades teóricas foram adquiridas a partir da média ponderada das densidades individuais de cada elemento até sua composição nominal, pode-se inferir que as amostras binárias e ternárias produzidas apresentaram boa qualidade para o estudo.

Figura 6.1: Comparação de valores de densidade.



FONTE: AUTORA.

6.2. Análise química

As composições químicas das ligas desenvolvidas e do titânio adquirido (CP-Ti G4) foram validadas por XRF e estão apresentadas na Tabela 6.1. Como resultado, o teor de ligas binárias e ternárias estava em excelente concordância com a composição nominal; enquanto o Mo ternário é ligeiramente maior, está dentro da flutuação e resolução das técnicas. Algumas impurezas, como Fe, foram detectadas no CP-Ti G4, o que é consistente com a ficha técnica de titânio comercialmente puro grau 4 (Acris do Brasil., Sorocaba, Brasil 98,56% de pureza), de acordo com a norma ASTM F67 (ASTM F67, 2006).

Tabela 6.1: Análise química do teor de amostras (wt.%).

Amostras	Ti	Fe	Zr	Mo
CP-Ti G4	99.78	0.22	-	-
Ti-Zr	84.98	-	15.02	-
Ti-Zr-Mo	77.80	-	15.90	6.30

FONTE: AUTORA.

6.3. Composição da fase

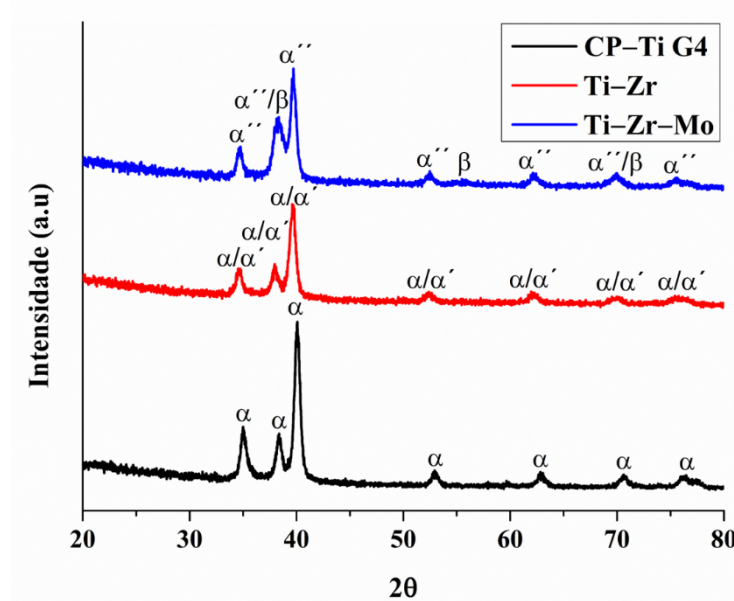
A Figura 6.2 mostra os padrões de DRX das amostras Ti-Zr, Ti-Zr-Mo e CP-Ti G4. A amostra CP-Ti G4 apresentou picos correspondentes a uma única fase α -Ti (JCPDS 00-044-1294). Isso é esperado, considerando que é um grau comercialmente puro de Ti com uma estrutura hexagonal estável à temperatura ambiente em sua forma metálica.

Da mesma forma, o Ti-Zr exibiu o mesmo padrão que o CP-Ti G4. No entanto, CORREA *et al.*, (2020) demonstraram que os picos difratados da fase martensítica α' (estrutura cristalina hcp distorcida) podem ser formados em amostras Ti-Zr, resultantes da ação Zr no decaimento da temperatura M_s para precipitação da fase α . Em nosso estudo, a liga binária Ti-Zr foi solubilizada com uma taxa de resfriamento do forno. No entanto, foi rápido o suficiente para formar essa fase metaestável, seguindo os resultados relatados por CORREA *et al.*, (2020). Os picos de difração deslocaram-se ligeiramente para ângulos menores em comparação com os de CP-Ti G4, o que é atribuído ao grande raio atômico de Zr (160 pm) em comparação com Ti (147 pm). Isso dilata os parâmetros das células hcp e faz com que os picos mudem de acordo com a lei de Bragg. CORREA *et al.*, (2015) afirmam que o perfil XRD do titânio na estrutura hexagonal (fase α e α') é idêntico devido ao mesmo grupo espacial. De acordo com

BISWAS *et al.*, (2022), a transição martensítica em ligas de titânio é causada por deformação ou transição de fase no resfriamento de altas temperaturas. Como resultado, no caso das ligas binárias Ti-Zr, essas condições foram bem estabelecidas para obter a fase de α martensítica em forma de acicular na fase de α da matriz. Portanto, esta liga pode ser indexada com a mesma fase α -Ti (JCPDS 00-044-1294).

O Ti-Zr-Mo mostra um ligeiro aumento na intensidade de pico em aproximadamente 38° , indicando a presença de uma fase secundária β -Ti. Além disso, o material ternário foi submetido a uma taxa de resfriamento do forno no tratamento da solução, sendo rápido o suficiente para formar fases metaestáveis, α'' e β . A fase β corresponde à fase cúbica centrada no corpo (bcc) β -Ti (JCPDF 01-089-3726). Espera-se que esses picos se formem adicionando Mo, o que reduz a temperatura de transição de fase (β -transus) e o início martensita (M_s) temperatura (CORREA *et al.*, 2017). CORREA *et al.*, (2020) demonstraram resultados semelhantes em relação a essas fases metaestáveis nesta liga, encontrando uma composição bifásica de ortorrômbica (fase martensítica α'') e bcc (fase β -Ti) após as etapas de tratamento térmico de homogeneização a 100°C por 24 h com resfriamento lento, laminação a quente a 100°C com resfriamento a ar e tempera a 850°C por 20 h com resfriamento a água foram realizadas nos lingotes.

Figura 6.2: Padrões de difração de raios X das amostras com α (fase alfa), α' (fase alfa martensítica), α'' (fase alfa metaestável) e β (fase beta) identificada.



FONTE: AUTORA.

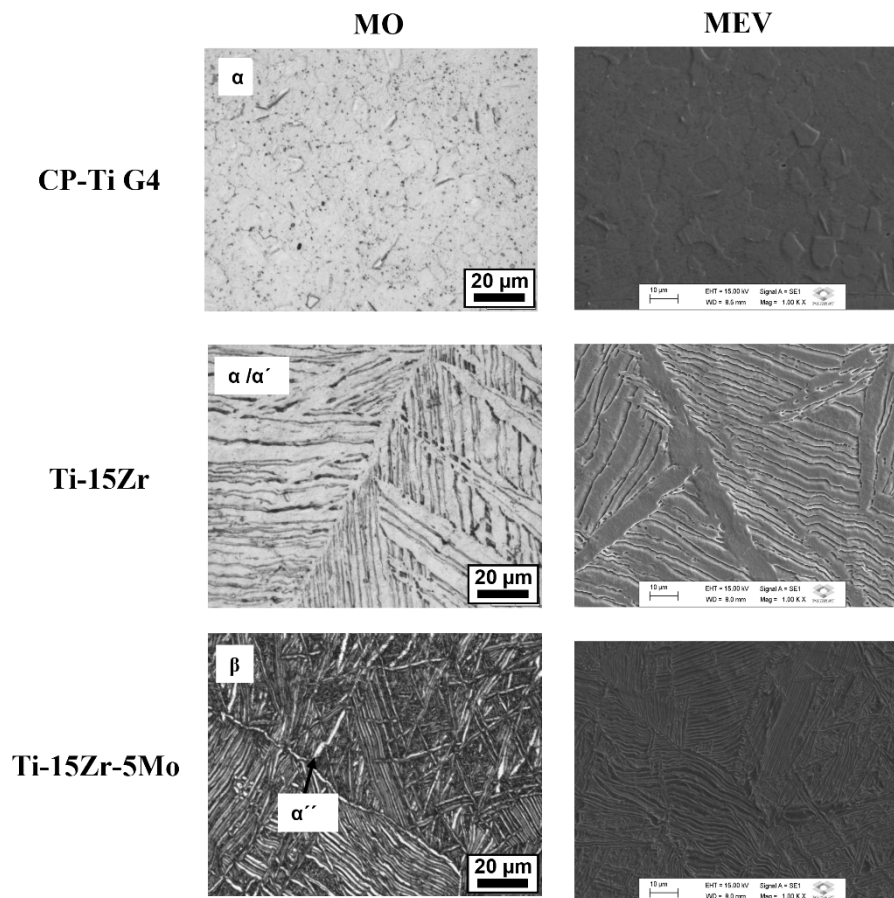
6.4. Caracterizações microestruturais

Com base nas micrografias de MO e MEV mostradas na Figura 6.3, é possível notar que o CP-Ti G4 foi inteiramente composto pelos grãos de fase α .

A microestrutura da amostra de Ti-Zr consistiu em pequenas estruturas aciculares, típicas da fase martensita α' . Algumas ripas foram permeadas, o que está relacionado à fase α . De acordo com BISWAS *et al.*, (2022), as fases aciculares α' e α de ripas constituem a microestrutura de ligas binárias Ti-Zr com estruturas distribuídas e orientadas aleatoriamente.

De acordo com CORREA *et al.*, 2015, a liga Ti-15Zr-5Mo apresentou grãos irregulares de fase β com a formação de agulhas finas de martensita α'' em conjunto com a região intragranular. Neste estudo, Ti-Zr-Mo teve uma matriz de fase β na microestrutura, com alguma quantidade de martensita α'' provavelmente formada durante o resfriamento do tratamento térmico de solubilização.

Figura 6.3: MO e MEV das amostras.



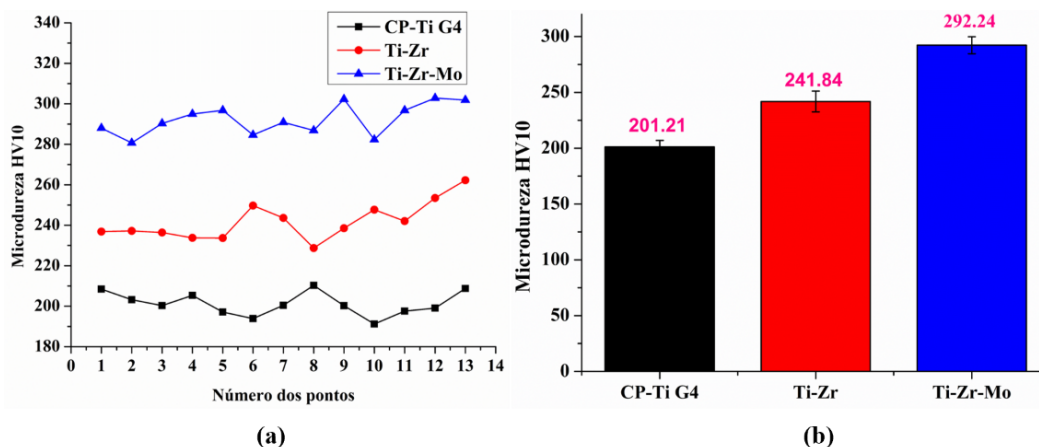
FONTE: AUTORA.

6.5. Testes de microdureza

A Figura 6.4a demonstra os resultados de microdureza de Vickers obtidos nos pontos 1–13; A Figura 6.4b mostra os valores médios de microdureza. O CP-Ti G4 retrata uma dureza média de 201 ± 6 , que é inferior à das ligas binárias e ternárias. A amostra Ti-Zr mostra uma microdureza média de 241 ± 9 , enquanto a amostra Ti-Zr-Mo demonstra a maior dureza média de 292 ± 8 . Os resultados indicam um aumento na microdureza de Vickers com adição de Zr e Mo, que são elementos de liga endurecedora. Mo foi revelado para ser o material de liga mais duro em pesquisas recentes sobre ligas à base de Ti para aplicações biomédicas (BASAVARAJAPPA *et al.*, 2023). No entanto, CORREA *et al.*, 2015 sugeriram um comportamento de dureza não linear com a concentração de Mo e Zr, devido à combinação da solução sólida e dos mecanismos de endurecimento por precipitação de fase.

Assim, dois mecanismos poderiam ser propostos para explicar o endurecimento das amostras: (1) os elementos de liga (Zr e Mo) atuaram como endurecedores no endurecimento da solução sólida e (2) o endurecimento fase-precipitação é causado pelas fases metaestáveis (α' , α'' e β).

Figura 6.4: a) Microdureza de Vickers por números pontuais. b) Gráficos de barras dos valores médios da microdureza de Vickers.



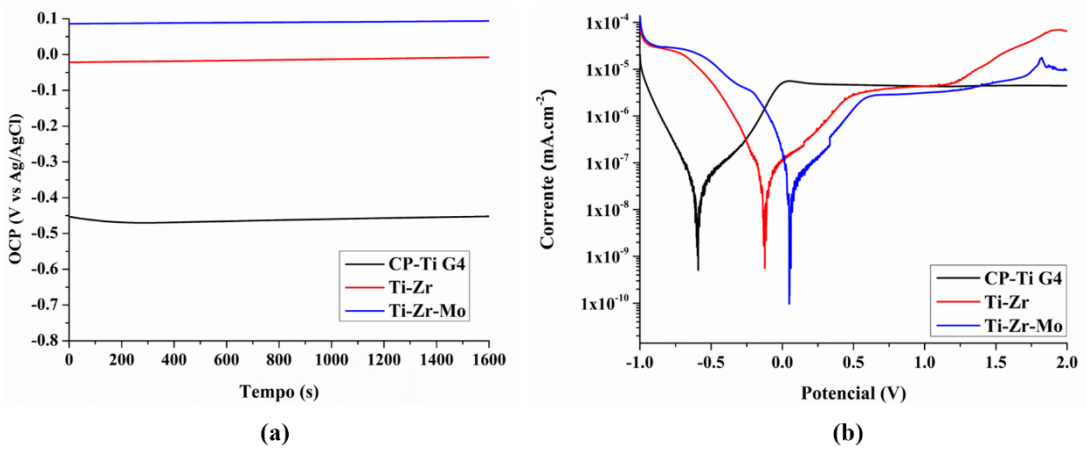
FONTE: AUTORA.

6.6. Testes eletroquímicos

O OCP, registrado até a estabilização, é mostrado na Figura 6.5, e os valores médios de OCP estão listados na Tabela 6.2. A amostra de Ti-Zr-Mo exibiu um valor OCP positivo de 0,10 V. Em contraste, as ligas Ti-Zr e CP-Ti G4 demonstram valores negativos de OCP de -0,01 V e -0,44 V, respectivamente. Um OCP positivo indica um

comportamento nobre e uma recuperação estável da camada natural de TiO_2 formada na superfície. Essa melhora no equilíbrio natural pode estar relacionada aos elementos de liga Zr e Mo adicionados ao Ti, que suporta a estabilidade.

Figura 6.5: a) Potencial de circuito aberto (OCP) b) extrapolação linear de Tafel em PBS.



FONTE: AUTORA.

Tabela 6.2: Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir de curvas de polarização linear das ligas estudadas na PBS.

Ligas	OCP (V)	E_{corr} (V)	E_{corr} (mA·cm ⁻²)	R_p (Ω·cm ²)	CR (mm·ano ⁻¹)
CP-Ti G4	-0,44	-0,60	$6,82 \times 10^{-8}$	$1,05 \times 10^6$	$0,5 \times 10^{-3}$
Ti-Zr	-0,01	-0,12	$6,54 \times 10^{-8}$	$7,77 \times 10^5$	$0,6 \times 10^{-3}$
Ti-Zr-Mo	0.10	0.05	6.13×10^{-8}	$5,26 \times 10^5$	$0,5 \times 10^{-3}$

FONTE: AUTORA.

Quando Zr é adicionado a uma liga, o efeito protetor de Zr é uma função da camada natural de ZrO e do limite de grãos onde o ZrO prolifera, formando assim uma camada protetora entre esses limites e promovendo uma menor densidade de corrente de corrosão (JI *et al.* , 2022) . Além disso, o ZrO_2 compete com o TiO_2 , dependendo de como ele está ligado na superfície. Quanto maior a sua quantidade na superfície, mais excelente a resistência à corrosão, devido à sua alta estabilidade (JI *et al.* , 2020) . XU *et*

al., (2020) relataram que propriedades como microdureza, potencial de corrosão e corrente de corrosão aumentaram com a contribuição positiva das concentrações de Zr até 40% em peso. CARDOSO *et al.*, (2022) estudaram o efeito da adição de Mo na adesão e viabilidade celular e concluíram que a adesão celular foi baixa para as ligas investigadas. No entanto, o valor de adesão da liga binária Ti-5Mo foi observado como sendo o mais próximo do de Ti-6Al-4V do que os de outras ligas com 10% e 20% de Nb. A liga binária com Ti-5Mo e as ligas com Nb mostraram melhor viabilidade para Ti-6Al-4V. Além disso, o Mo formou uma camada fina, densa e compacta de óxido passivo, retardando o processo de dissolução do titânio e favorecendo a resistência à corrosão (BOLAT *et al.*, 2013).

O método de extrapolação linear de Tafel (Figura 6.5b) foi utilizado para avaliar o processo de corrosão das amostras. A liga ternária mostra os maiores valores positivos de E_{corr} de 0,05 V durante o processo de corrosão, seguida pela liga binária com um valor de -0,12 V. O CP-Ti G4 exibe o menor valor de E_{corr} de -0,60 V. Quanto mais positivo o valor de E_{corr} , melhor a resposta eletroquímica em comparação com outras amostras. A densidade da corrente de corrosão (I_{corr}) foi obtida a partir da intersecção das regiões anódica e catódica da extrapolação linear de Tafel, que é uma das principais variáveis a se relacionar com a corrosão. Quanto menores os valores de densidade de corrente, melhor a resistência à corrosão.

A liga ternária com o menor valor de I_{corr} de $6,13 \times 10^{-8} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ é a mais resistente ao processo de corrosão. As amostras binárias de liga e CP-Ti G4 exibem valores de I_{corr} de $6,54 \times 10^{-8}$ e $6,13 \times 10^{-8} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, respectivamente. No entanto, um alto RP implica uma alta resistência à corrosão. O RP atua como um resistor com efeito isolante devido ao filme natural de TiO_2 formado pelos produtos de reação na superfície da amostra. As ligas binárias e ternárias apresentam valores de RP menores que as CP-Ti G4. No entanto, todas as amostras apresentam bons valores para serem utilizadas na medicina.

Altos valores de RC estão associados a uma liberação significativa de íons metálicos e partículas da superfície do implante, o que pode afetar as células e tecidos vivos circundantes, causando assim necrose (COSTA *et al.*, 2019). A liberação de íons e detritos pode aumentar em ambientes complexos com atrito durante a tribocorrosão. O Ti-Zr-Mo e o CP-Ti G4 exibem a mesma taxa de corrosão (CR) de $0,5 \times 10^{-3} \text{ (mm} \cdot \text{ano}^{-1})$, enquanto Ti-Zr mostra uma CR alta de $0,6 \times 10^{-3} \text{ (mm} \cdot \text{ano}^{-1})$. Os valores são baixos e significativamente próximos em todas as ligas investigadas e outras

investigações na literatura; por exemplo, GINDRI *et al.* , (2016) obtiveram um valor de $0,3 \times 10^{-3}$ (mm·ano⁻¹) para Ti-CP, indicando a aplicabilidade dessas ligas na medicina. Notavelmente, o CP-Ti G4 já é usado comercialmente no caso da odontologia para implantes de pilares dentários. Além disso, é utilizado no caso ortopédico para a cabeça do acetábulo de implantes de quadril.

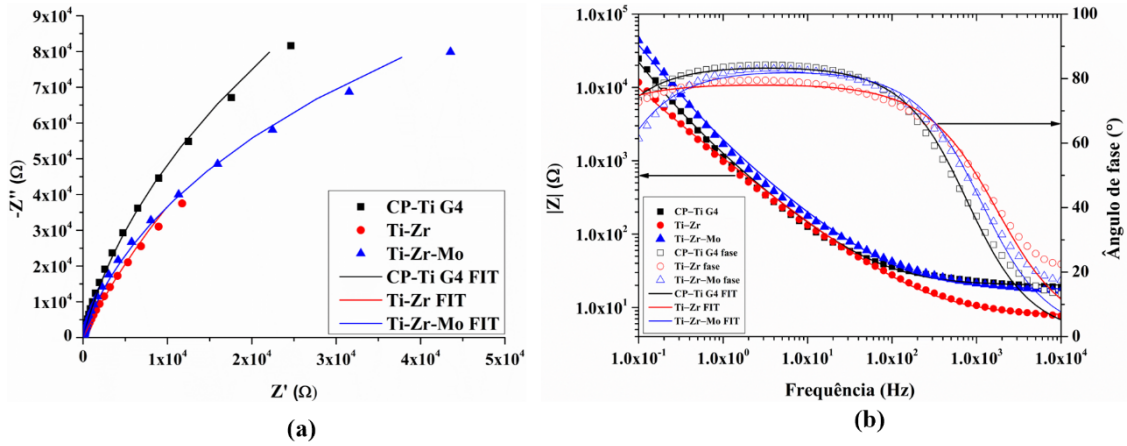
Além disso, todas as amostras investigadas retratam os longos estágios de passivação até 2 V, indicando que uma camada protetora se forma nas superfícies das amostras devido à conhecida estabilização quase linear da capacidade protetora de passivação das ligas de Ti. O CP-Ti G4 exibe uma zona estável de até 2 V, enquanto um aumento gradual na corrente na região anódica é observado nas ligas Ti-Zr e Ti-Zr-Mo por causa da dissolução do filme. Portanto, materiais com baixa *RC* devem ser usados como implantes para evitar a liberação de íons e detritos na corrente sanguínea, o que pode causar alergias ou toxicidade no organismo. CUI *et al.* , (2022) sugeriram que a adição de Zr melhorou a resistência à dissolução química do filme de passivação de TiO₂, e a adição de Mo formou um filme de passivação com excelente resistência à corrosão na superfície da liga.

6.7. Testes de EIS

EIS foi realizado para avaliar a cinética de corrosão das superfícies da amostra em contato com o eletrólito. O diagrama de Nyquist (Figura 6.6a) mostra um arco aberto com diâmetro aumentado no CP-Ti G4, indicando comportamento mais capacitivo do que outras ligas investigadas. A superfície Ti-Zr mostra uma pequena magnitude com a adição de Zr à liga. Além disso, a superfície Ti-Zr-Mo exibe um comportamento mais resistivo com uma magnitude significativamente maior, sugerindo uma impedância superior com maior resistência à troca iônica. Maiores valores de impedância indicam melhora do comportamento eletroquímico (CORDEIRO *et al.* , 2018) . O diagrama de Bode (Figura 6.6b) descreve curvas de decaimento e valores de impedância semelhantes ($|Z|$) para as três amostras investigadas, indicando comportamento corrosivo semelhante no eletrólito. Isso é excelente porque as ligas investigadas seguem o mesmo padrão do grau comercial CP-Ti G4. Além disso, a superfície Ti-Zr-Mo mostra um valor mais elevado de $|Z|$ em todas as frequências, com tendência a aumentar em baixas frequências em comparação com as demais ligas investigadas. O $|Z|$ valores em ângulos baixos e altos indicam as impedâncias de superfície e eletrolíticas, respectivamente. Em relação ao gráfico de ângulo de fase,

todas as curvas dos grupos seguem um padrão semelhante, exibindo um baixo ângulo de fase em altas frequências com tendência a aumentar entre 10^{-3} e 10^0 Hz e diminuir em baixas frequências.

Figura 6.6: a) O diagrama de Nyquist e b) o diagrama de Bode.



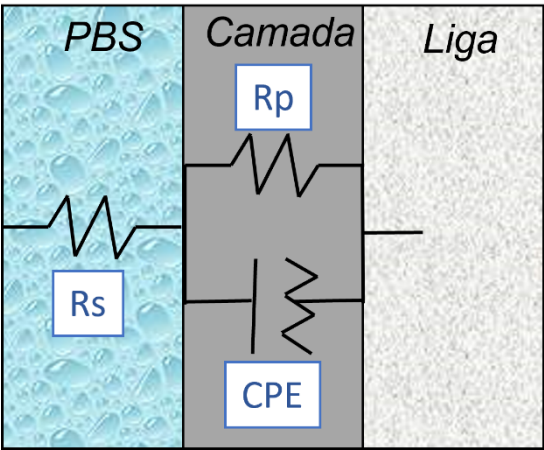
FONTE: AUTORA.

Os dados foram modelados em circuito elétrico equivalente, como mostra a Figura 6.7, para todas as amostras. Os parâmetros calculados estão listados na Tabela 6.3. O circuito equivalente consiste em uma resistência à solução ôhmica (R_s) do eletrólito, uma solução experimental de fluido corporal humano (PBS) em série com um arranjo paralelo de um elemento de fase constante (CPE) e um resistor. O CPE representa um capacitor não ideal devido à natureza não homogênea da camada passiva formada na superfície da liga. O resistor expressa o R_P que, neste caso, representa a resistência à corrosão da camada passiva natural, que atua como um amortecedor ao fluxo de elétrons, causando uma resistência através da interface do material metálico. A PBS mede o nível de proteção proporcionado pela camada passiva natural que se forma na interface (SOCORRO-PERDOMO *et al.*, 2022). Um valor de R_P de $5,98 \times 10^5 \Omega$ é observado para Ti-Zr, seguido pelo de CP-Ti G4 ($5,04 \times 10^5 \Omega$).

O coeficiente de transferência de carga (α) foi calculado para deduzir a cinética da reação eletroquímica. O α , próximo a 1, descreve o comportamento capacitivo das amostras; um valor de α próximo de 0 indica um comportamento resistivo. O CP-Ti G4 mostra maior comportamento de capacitância com $\alpha = 0,93$, o que é consistente com o arco aberto no diagrama de Nyquist. Ti-Zr e Ti-Zr-Mo exibem um comportamento

capacitivo menor do que o de CP-Ti G4 por causa da camada protetora natural formada na superfície. Portanto, observa-se uma melhora significativa pela adição de Zr e Mo nas propriedades eletroquímicas obtidas a partir das curvas potenciodinâmicas das superfícies binárias e ternárias das ligas. Os resultados dos testes seguem a sequência das amostras, partindo do melhor comportamento na resistência à polarização do Ti-Zr-Mo, seguido pelo Ti-Zr, até o menor desempenho do CP-Ti G4, que é usado em aplicações biomédicas.

Figura 6.7: O modelo de circuito elétrico equivalente Randles.



FONTE: AUTORA.

Tabela 6.3: Parâmetros obtidos a partir do modelo de circuito equivalente.

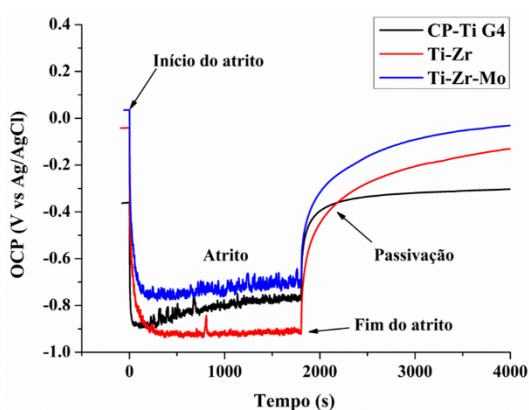
Elemento	CP-Ti G4	Ti-Zr	Ti-Zr-Mo
$R_s (\Omega)$	20.06	7.73	17.67
$R_p (\Omega)$	$5,04 \times 10^5$	$5,98 \times 10^5$	$2,73 \times 10^5$
CPE (C)	$1,81 \times 10^{-5}$	$3,92 \times 10^{-5}$	$1,60 \times 10^{-5}$
α	0.93	0.87	0.92

FONTE: AUTORA.

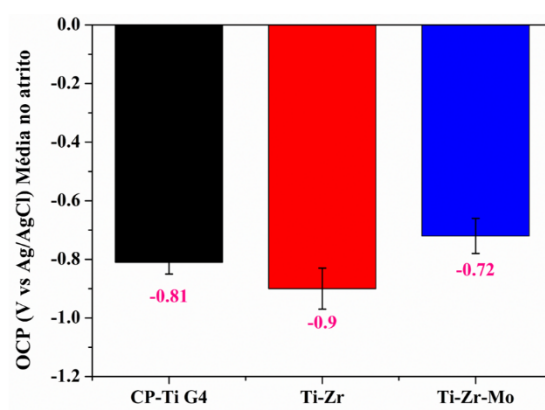
6.8. Testes de Tribocorrosão

A análise de tribocorrosão de cada liga foi realizada para avaliar a variação do OCP. O COF para diferentes ligas é mostrado na Figura 6.8, e os valores estão listados na Tabela 6.4. Além disso, os resultados são plotados em gráficos de barras para comparar os resultados obtidos para as ligas investigadas. A Figura 6.8a demonstra que o potencial inicial de CP-Ti G4 na zona de estabilização é de $-0,36$ V antes do início do atrito ou deslizamento, o que é menor que o das demais ligas investigadas, indicando maior reatividade.

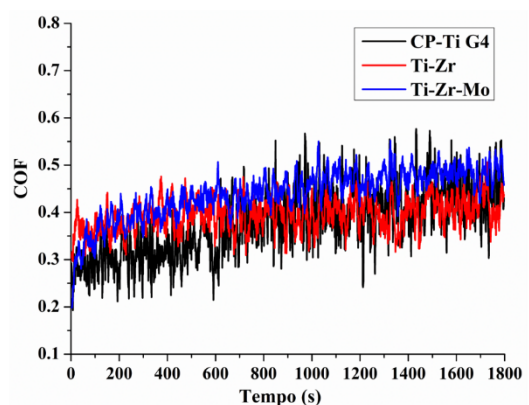
Figura 6.8: a) O potencial de circuito de caneta (OCP vs. Ag/AgCl) antes, durante e após os ensaios de tribocorrosão de todas as ligas investigadas. b) bar parcelas de valores médios em deslizamento. c) Coeficiente de atrito (COF) durante o deslizamento. d) bar parcelas de média COF.



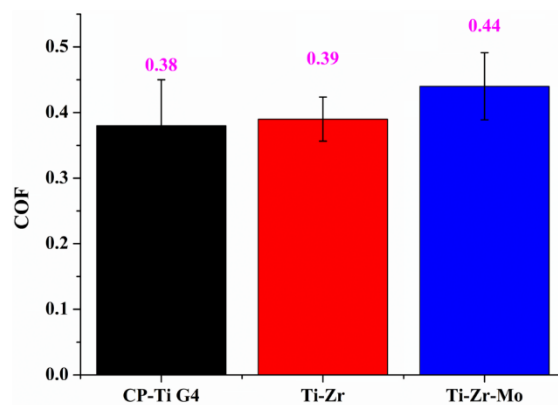
(a)



(b)



(c)



(d)

FONTE: AUTORA.

Tabela 6.4: Parâmetros eletroquímicos e tribológicos, obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmica das ligas estudadas em PBS.

Ligas	OCP (V) Início do atrito	OCP (V) Média no atrito	$ \Delta $ OCP Total (V)	Passivação (V)	COF
CP-Ti G4	-0,36	$0,81 \pm 0,04$	$0,53 \pm 0,24$	-0,30	$0,38 \pm 0,07$
Ti-Zr	-0,04	$0,90 \pm 0,07$	$0,45 \pm 0,35$	-0,13	$0,39 \pm 0,03$
Ti-Zr	-0,04	$0,90 \pm 0,07$	$0,45 \pm 0,35$	-0,13	$0,39 \pm 0,03$

FONTE: AUTORA

Durante o deslizamento, esse potencial cai para $-0,81 \pm 0,04$ V, onde o desvio padrão representa pequenas oscilações, indicando uma rápida recuperação com os arranhões de tribocorrosão. As observações estão de acordo com a literatura (AMPADI RAMACHANDRAN *et al.* , 2021) . As flutuações potenciais estão relacionadas aos fenômenos de destruição e recuperação da camada passiva durante o processo. Uma vez que o deslizamento termina na zona de passivação, o potencial se recupera rapidamente para um valor de -0,30 V, semelhante ao OCP na zona de estabilização. Isso indica a estabilidade do Ti com a recuperação do óxido total após danos por desgaste devido à formação de uma nova barreira na superfície contra a corrosão (CORREA *et al.* , 2016) . Além disso, observa-se que os OCPs das ligas binárias e ternárias retornam a valores mais altos do que os de CP-Ti G4 após o deslizamento, indicando uma melhor capacidade de passivação do filme.

O Ti-Zr exibe melhor potencial, estabilizado em -0,04 V, do que o CP-Ti G4. Além disso, o OCP da liga binária diminui instantaneamente quando o deslizamento começa, exibindo assim um desvio padrão mais alto ($0,45 + 0,35$ V) da variação total do OCP ($|\Delta|$ OCP) do que todas as ligas investigadas. No entanto, a liga binária atinge apenas -0,13 V na zona de passivação, que é 0,14 V menor do que o potencial inicial alcançado na zona de estabilidade. Além disso, Barão et al. (BARÃO *et al.* , 2021) sugeriu que a liga Ti-5Zr exibiu melhor tribocorrosão e resistência mecânica do que a CP-Ti G4. Em contraste, o Ti-Zr-Mo representou apenas o potencial OCP positivo com 0,04 V, maior do que as outras ligas investigadas, indicando uma menor reatividade. BUCIUMEANU *et al.* , 2018 relataram uma mudança catódica abrupta no potencial e na ação mecânica da esfera de alumina durante o processo de deslizamento, o que

remove o filme de TiO_2 , naturalmente devido às mudanças significativas nas propriedades eletroquímicas. No entanto, a liga ternária atinge apenas -0,27 V na zona de passivação, que é 0,31 V menor do que o potencial inicial na zona de estabilidade. Assim, devido ao OCP estável, a liga Ti não pode recuperar sua camada passiva na zona de passivação. No entanto, o potencial Ti-Zr-Mo recupera a estabilidade inicial mais rapidamente (-0,27 V) do que o Ti-Zr, que atinge um valor de -0,13 V na zona de estabilização dentro de 3000 s. Assim, as ligas Ti-Zr-Mo e Ti-Zr exibem melhores potenciais de desgaste do que CP-Ti G4.

Apesar dos maiores valores de OCP para Ti-Zr e Ti-Zr-Mo, ambas as ligas apresentam maior variação potencial de $0,90 \pm 0,07$ V e $0,72 \pm 0,06$ V, respectivamente, durante o processo de deslizamento, sem variação perceptiva no desvio padrão. Uma maior variação no potencial de deslizamento indica a subsequente recuperação e destruição do TiO_2 durante todas as zonas de deslizamento. POHRELYUK *et al.*, (2018) sugeriu que o filme de óxido original foi removido da superfície do metal durante o processo de deslizamento, quando o ponto alto da camada endureceu o óxido, deixando o metal subjacente descoberto. O novo metal reagiu rapidamente com o oxigênio do ar para formar uma nova camada de óxido, que foi removida no ciclo seguinte. Essas sequências de eventos são observadas na passivação das ligas binárias e ternárias neste estudo.

Além disso, o COF mecânico foi investigado para as ligas com base nos ensaios de tribocorrosão, que indicam a resistência ao deslizamento entre as superfícies da amostra e suas contrapartes de alumina. A COF obtida durante o deslizamento é mostrada na Figura 8c. O CP-Ti G4 apresenta a menor resistência, com COF médio de $0,38 \pm 0,07$. O Ti-Zr está em segundo lugar, com um COF de $0,39 \pm 0,03$, seguido pelo Ti-Zr-Mo, com um COF médio de $0,44 \pm 0,05$. O valor COF, em geral, segue a mesma tendência da dureza. Quanto mais dura a liga, maior o COF. Portanto, a tendência observada para o COF é consistente com os dados de microdureza.

Com a adição de Mo, a resistência à tribocorrosão melhora entre 8 e 16% em peso usando a metalurgia do pó. Esses valores são próximos aos de Ti-6Al-4V. Além disso, a liga investigada não possui metais tóxicos. No entanto, XU *et al.*, (2020) relataram que valores acima de 20% em peso de Mo diminuiriam a resistência à tribocorrosão; no entanto, apresentaram valores melhores que os da CP-Ti. Além disso, o maior valor COF da liga ternária pode estar associado à tendência de passivação constante durante o deslizamento (AMPADI RAMACHANDRAN *et al.*, 2021;

HACISALIHOGU *et al.* , 2015) , o que poderia dificultar a liberação de detritos durante o processo de desgaste (COSTA *et al.* , 2021; MESSOUS *et al.* , 2021) .

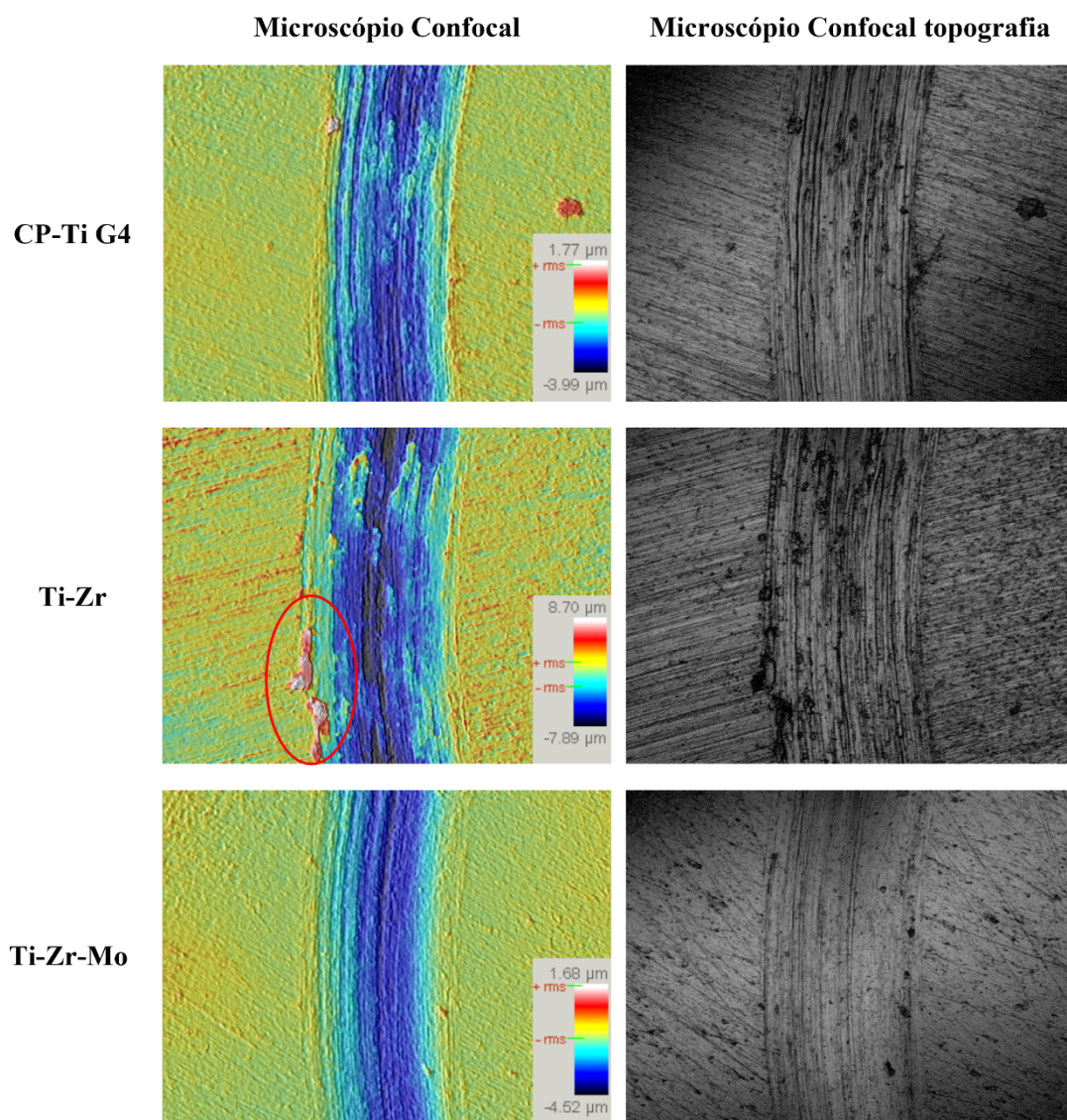
As topografias da esteira de desgaste das ligas de titânio foram comparadas após tribocorrosão (Figura 6.9). As linhas nos canais indicam um mecanismo de desgaste abrasivo, caracterizado pela proveniência do descolamento do material devido a danos por desgaste (MARQUES *et al.* , 2016) . As análises topográficas e químicas das amostras Ti-Zr e CP-Ti G4 mostram várias semelhanças químicas e morfológicas (MEDVEDEV *et al.* , 2016) . As imagens confocais demonstram uma pista um pouco mais desgastada na liga Ti-Zr do que na CP-Ti G4, o que concorda com um maior coeficiente de atrito para a liga Ti-Zr. De acordo com ALVES *et al.* , (2013) , uma vez que o filme de óxido anódico é desgastado, o desgaste torna-se maior do que o desgaste medido em titânio puro sob as mesmas condições de teste. Isso ocorre devido aos mecanismos do terceiro corpo resultantes de detritos de desgaste de óxido abrasivo, que permanecem na área de contato (SOUZA *et al.* , 2015) . A topografia confocal indica a presença desse mecanismo de terceiro corpo na borda da pista, circulado na liga Ti-Zr (Figura 9). Em contraste, a liga Ti-Zr-Mo mostra o maior COF entre as ligas investigadas. Além disso, a esteira apresenta uma espessura menor, indicando menos desgaste do que as outras ligas investigadas devido à elevada dureza da liga ternária. TOPTAN *et al.* , (2017) alegaram que as amostras com valores mais elevados de OCP nas três zonas de deslizamento (antes, durante e após o deslizamento) exibiram maior resistência à corrosão devido às camadas de óxido produzidas nas superfícies e sua alta dureza, o que também aumentou a resistência ao desgaste. A ordem em que as amostras são executadas, devido à camada mais fina vista nas imagens de microscopia confocal, é Ti-Zr-Mo > Ti-Zr > CP-Ti G4.

A Figura 6.10a mostra o perfil topográfico bidimensional (2D) das esteiras de desgaste após a tribocorrosão ter sido utilizada para calcular a perda de volume e, consequentemente, a taxa de desgaste. A Figura 6.10b demonstra a perda de volume das ligas investigadas, indicando que (1) a liga ternária representa uma perda de volume significativamente maior do que as outras ligas; e (2) a profundidade média da pista de desgaste é coerente com o COF, seguindo a mesma ordem de CP-Ti G4 < Ti-Zr < Ti-Zr-Mo. Além disso, a Figura 6.10c mostra os dados obtidos a partir da energia total durante os anos 1800 dos ensaios de tribocorrosão. No caso da liga Ti-Zr-Mo, apesar da maior perda de volume ($96,3 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$), foi necessário usar mais energia ($5,51 \text{ N}\cdot\text{m}$) para remover material durante a tribocorrosão, principalmente devido às propriedades

de dureza. Portanto, a taxa de desgaste de Ti-Zr-Mo mostrou um desempenho ligeiramente melhor do que a de Ti-Zr, como mostrado na Figura 6.10d.

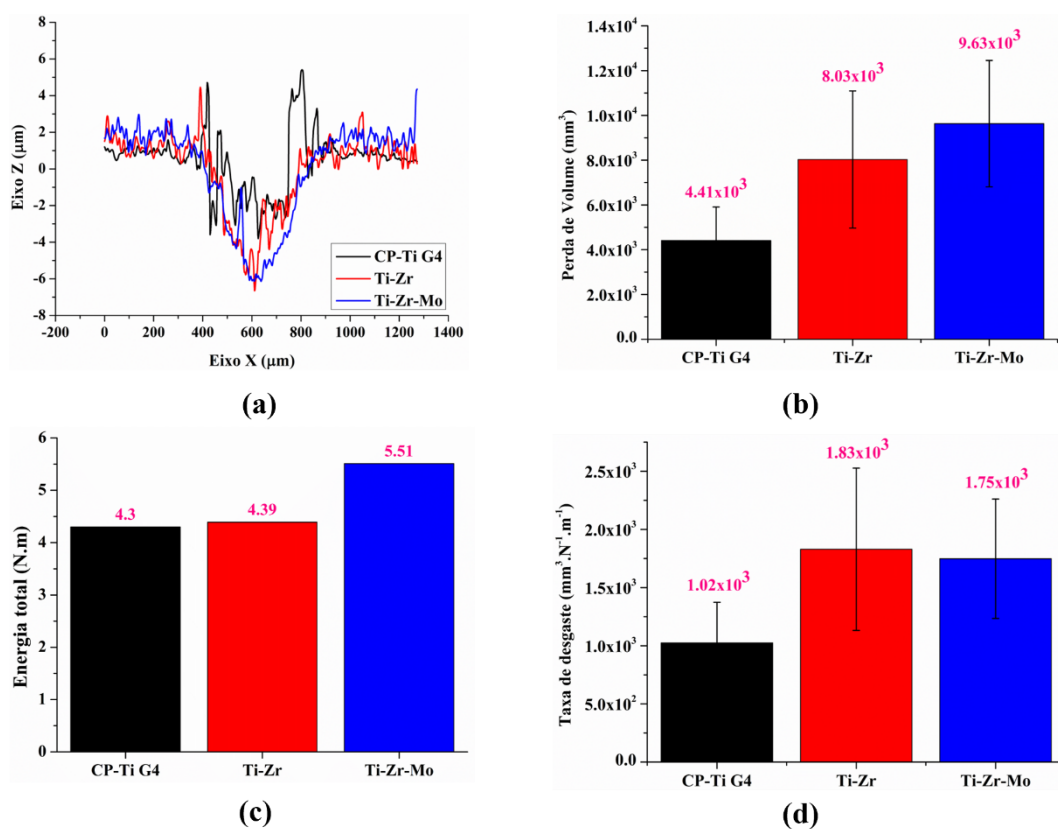
Portanto, os valores de dureza, OCP, COF, pista de desgaste e perda de volume de ambas as amostras desenvolvidas foram estudados e comparados em tribocorrosão com as excelentes propriedades bem conhecidas do titânio puro. Os valores são aproximados e, às vezes, se sobrepõem ao comportamento CP-Ti G4.

Figura 6.9: Perfis obtidos por microscopia confocal 100X na região central das faixas de desgaste.



FONTE: AUTORA.

Figura 6.10: a) Perfil no eixo X e Z. b) Gráfico de barras de perda de volume. c) Energia total. d) Taxa de desgaste.



FONTE: AUTORA.

Capítulo 7:

Materiais e Métodos dos Revestimento de Óxido de Titânio e Fosfato de Cálcio Depositado Eletroquimicamente em Titânio

7.1. Materiais

Quatro amostras foram preparadas utilizando técnicas metalográficas até granulometria 1200 mesh do papel de lixa de carbetto de silício e foi feita a limpeza com solução Piranha por 2 horas. A primeira amostra era de titânio puro (CP-Ti G4) sem revestimento, também chamada de Ti. A segunda amostra, CP-Ti G4, revestida com óxido de titânio (TiO_2), foi chamada de Ti/ TiO_2 . A terceira amostra era de CP-Ti G4 revestido com CaP, conhecida como Ti/CaP. Finalmente, a quarta amostra, CP-Ti G4 revestido com ambos TiO_2 e CaP, foi identificada como Ti/ TiO_2 /CaP.

7.2. Deposição

As amostras revestidas com TiO_2 foram obtidas por cronoamperometria, realizada usando um potenciostato Metrohm Autolab e o software NOVA em solução de H_2O_2 (10% em v/v em água com 0,5 g de NaCl) por 1800 s em um sistema de três eletrodos, com titânio, platina e Ag/AgCl como eletrodos de trabalho, contra-eletrodos e eletrodos de referência, respectivamente. A oxidação foi realizada por 1800 s com 1 V contra o eletrodo de referência com solução de 10% de H_2O_2 e 0,5 g de NaCl. A deposição de TiO_2 foi realizada nas superfícies do substrato de titânio, sendo repetida três vezes para as duas condições estudadas (Ti/ TiO_2 e Ti/ TiO_2 /CaP).

De maneira similar, fosfato de cálcio foi depositado pela técnica de cronoamperometria pulsada em uma solução de CaCl_2 0,17 M + $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ 0,10 M. A deposição foi repetida 10 vezes a 50 °C em -1,5 V. Foi conduzido com a energia ligada e desligada por 30 s e 60 s, respectivamente. A deposição de CaP foi realizada em duas superfícies distintas. O substrato de titânio foi revestido com CaP em uma superfície

para produzir Ti/CaP. Outra superfície era de óxido de titânio, na qual o CaP foi colocado para produzir Ti/TiO₂/CaP. Este método foi realizado três vezes para cada um dos dois casos estudados (Ti/CaP e Ti/TiO₂/CaP).

Cada um dos quatro grupos investigados tinham três amostras. A corrosão foi realizada em uma das amostras. A tribocorrosão foi realizada em outra amostra. Finalmente, uma amostra foi utilizada para realizar testes de confocal, MEV, DRX, molhabilidade e nanoindentação.

7.3. Caracterizações topográficas e microestruturais

O Microscópio Confocal LEICA DCM3D foi utilizado para analisar a topografia das amostras e medir a variação da rugosidade em seis pontos diferentes, além de quantificar o volume da trilha de desgaste por meio de medidas confocais em seis pontos distintos.

Além disso, a Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) da marca Carl Zeiss e o modelo EVO-LS15 foram utilizados para observar a variação na rugosidade da superfície, a formação de camadas de revestimento e analisar a trilha de desgaste.

7.4. Composição de fases

A Difração de Raios X (XRD) utilizando um difratômetro RIGAKU DMAX foi realizada com uma fonte de radiação de Cu K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) trabalhando em 40 kV e 15 mA. Medido em um tamanho de passo de 0,02°, tempo por passo de 3 s e ângulo (ω) de 3°. A configuração foi feita com uma fenda de discrepância de 1/4° em um arranjo θ -2 θ .

7.5. Teste de molhabilidade

A molhabilidade foi realizada usando a técnica de gota sésil com um goniômetro Ramé-Hart 100-00 e software fornecido pelo fabricante do sistema. As medições foram realizadas utilizando gotas de 3 μL de água deionizada à temperatura ambiente e repetidas 30 vezes para cada amostra.

7.6. Teste de corrosão

Foram realizados testes de corrosão em uma amostra de cada grupo para investigar o efeito da corrosão natural nos revestimentos usando PBS. As amostras foram colocadas na parte inferior da configuração da célula eletroquímica usando um eletrodo padrão de três eletrodos. Um dos eletrodos é a amostra usada como eletrodo de

trabalho envolvido em 100 mL de solução de tampão fosfato (PBS) com pH 7,4 simulando um fluido humano, usado para cada amostra como eletrólito na temperatura fisiológica de 37 °C. O segundo eletrodo é um eletrodo de contração feito de platina. O terceiro foi Ag / AgCl como o eletrodo de referência. A medição eletroquímica foi realizada por um potenciostato Metrohm Autolab usando o software NOVA. O protocolo eletroquímico foi baseado no trabalho anterior (ZAKIR *et al.*, 2020). Primeiro, o potencial de circuito aberto (OCP) foi realizado por uma hora para estabilizar as amostras nas condições específicas da célula eletroquímica. Em seguida, a polarização linear variou de -1 V a 2 V com uma taxa de varredura de 10 mV / s.

O potencial de corrosão (E_{corr}), a densidade de corrente (I_{corr}), a resistência de polarização (R_p) e a taxa de corrosão (CR) foram obtidos pelos resultados do software NOVA. Além disso, a eficiência de proteção (PE) foi obtida pela metodologia de ÇOMAKLI *et al.*, (2018).

7.7. Teste de nanoindentação

As propriedades mecânicas dos filmes eletrodepositados foram realizadas em testes de nanoindentação. As indentações foram feitas em profundidades de 25, 50, 100 e 150 nm em 20 pontos de cada amostra do grupo revestido, possibilitando assim a obtenção da nano dureza (H) e módulo de elasticidade (E).

7.8. Teste de tribocorrosão

O teste de tribocorrosão foi realizado em uma amostra de cada grupo para investigar o efeito dos revestimentos nos processos de atrito no ambiente biológico usando PBS. As amostras foram colocadas na parte inferior da mesma configuração de célula eletroquímica de corrosão, no entanto, usando um eletrodo padrão de dois. Um dos eletrodos é a amostra usada como eletrodo de trabalho à temperatura fisiológica de 37°C. O segundo eletrodo é Ag / AgCl como eletrodo de referência.

Com relação à montagem do tribômetro, foi projetado para segurar a esfera de alumina de 6 mm de diâmetro contra a amostra voltada para cima e submetida a uma carga de 1,55 N. No início dos experimentos, cada amostra foi mantida em 100 mL de PBS até que a estabilização do potencial de circuito aberto (OCP) fosse alcançada. Em seguida, o OCP foi mantido sem mudanças e o deslizamento começou com a atrito dinâmica aplicada por 1800 s. Durante a última etapa, a abrasão entre a esfera de alumina e a superfície da amostra foi usada para determinar o coeficiente de atrito

(COF). Finalmente, após interromper o deslizamento, a passivação começou até atingir a estabilização do OCP.

7.9. Medição da dissipação de energia mecânica

A potência instantânea dos dados dos testes de tribocorrosão foi calculada usando a Equação (7.1), onde P , Fa , ω e Rm são a potência instantânea (mJ/s), a força de atrito (N), a velocidade angular (rad/s) e o raio médio da trilha de desgaste (m), respectivamente. A potência P se refere à quantidade de energia dissipada por unidade de tempo devido à atrito entre o contracorpo (AlO_3 - diâmetro de 6 mm) e as amostras estudadas. O valor de ω foi fixado em 2 rad/s e foi controlado e medido por um sensor de movimento rotacional (RMS-PASCO: CI6538). A atrito (Fa) foi medida usando um sistema mecânico com um sensor de força (FS-PASCO: CI6537). Enquanto a amostra girava a uma velocidade de 2 rad/s, a esfera de diâmetro 6 mm (AlO_3) foi fixada ao sistema mecânico que continha o sensor de força. Dessa forma, uma trilha de desgaste com um raio Rm foi feita na amostra e subsequentemente avaliada. Além disso, a temperatura da solução foi mantida e controlada a 37 °C.

$$P = Fa \cdot \omega \cdot Rm \quad (7.1)$$

A energia dissipada durante o processo de desgaste foi avaliada durante os testes de tribocorrosão em PBS. A interferência da deposição de revestimento na energia total dissipada (ET) foi devida ao desgaste mecânico. Essa interferência foi calculada a partir da energia total dissipada de acordo com a Equação (7.2). ET foi calculado integrando a curva de potência (P) de 0 a 1800 s (LI *et al.*, 2020b).

$$ET = \int_0^{1800s} P(t)dt \quad (7.2)$$

7.10. Medição da perda de volume e taxa de desgaste na trilha

A microscopia confocal foi usada para medir a perda de volume através dos perfis nos eixos x e z após a tribocorrosão e para investigar a morfologia das trilhas de desgaste. Além disso, a MEV foi usada para observar a presença do terceiro corpo após o deslizamento.

A perda de volume, que é a quantidade total de material desprendido, foi quantificada de acordo com a Equação (7.3), onde V , Rm e Am são a perda de volume (μm^3), o raio médio da trilha de desgaste do deslizamento ($2 \times 10^3 \mu\text{m}$) e a área da seção transversal da trilha de desgaste obtida na microscopia confocal (μm^2), respectivamente.

$$V = 2 \cdot \pi \cdot Rm \cdot Am \quad (7.3)$$

A taxa de desgaste foi determinada usando a Equação (7.4), onde Wr , Vm e ET são a taxa de desgaste ($\mu\text{m}^3/\text{J}$), perda de volume (μm^3) e energia total (J). A taxa de desgaste é calculada dividindo Vm por ET , como mostrado:

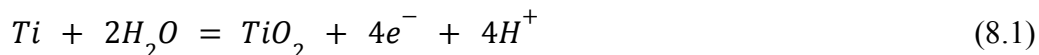
$$Wr = \frac{Vm}{ET} \quad (7.4)$$

Capítulo 8:

Resultados e Discussões do Revestimento de Óxido de Titânio e Fosfato de Cálcio Depositado Eletroquimicamente em Titânio

8.1. Deposição

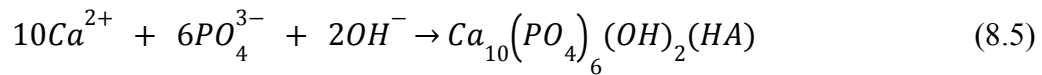
A figura 8.1a apresenta o perfil de cronoamperometria da oxidação de uma amostra mostrada em dois passos durante esses 1800 s. O primeiro passo é uma diminuição drástica na corrente durante os primeiros 50 s devido à formação de uma camada de óxido coesiva de acordo com a Equação (8.1), descrita por (ZAKIR *et al.*, 2020):



No segundo passo, pode-se observar uma rápida diminuição na corrente, levando a um valor constante de potencial. Isso está relacionado à interação entre os grupos Ti e OH na superfície de uma camada de TiO_2 durante a aplicação do sobrepotencial. Além disso, essa camada de TiO_2 atua como uma barreira para a transferência de elétrons na superfície do cátodo.

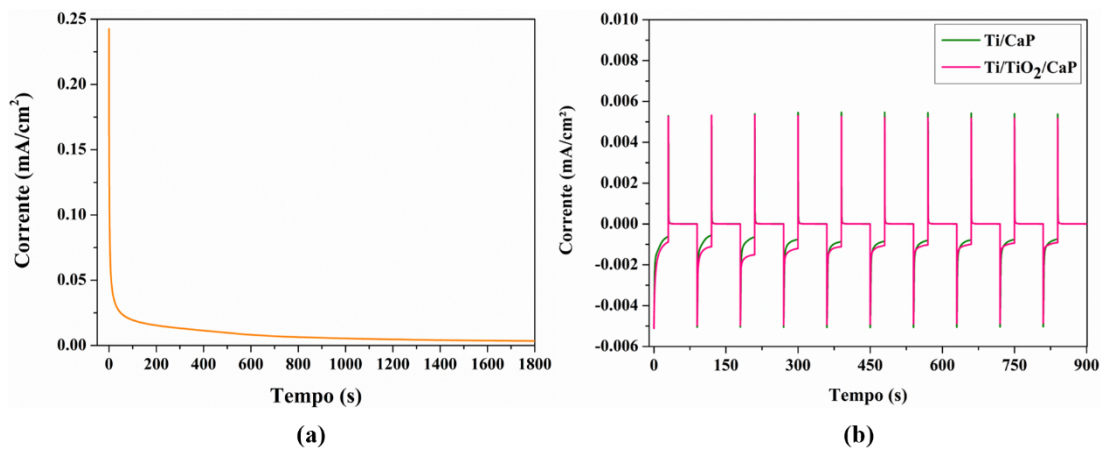
A Figura 8.1b mostra o perfil da cronoamperometria pulsada. Pode ser observado que, em ambos os casos, a densidade de corrente atinge 5,0 mA/cm² no potencial aplicado. No entanto, após desligar, ela diminui rapidamente devido à adesão de um revestimento resistivo na superfície do cátodo, promovida pela redução de moléculas de água (Equação 8.2) e reações de desidratação de fosfato (Equações 8.3 e 8.4), conforme descrito por LI^a *et al.*, (2020). Essas reações induzem um consequente aumento de hidroxila próxima à superfície, promovendo o aumento do pH local e levando à precipitação de espécies de cálcio. Posteriormente, o precipitado interage com

grupos de fosfato disponíveis para produzir compostos de fosfato de cálcio (Equação 8.5) na superfície.



O uso da metodologia pulsada apresenta pequenas diferenças de acordo com o pré-tratamento do substrato. Por exemplo, nas amostras de óxidos de Ti, a densidade de corrente sempre apresentou uma taxa de diminuição menor em comparação com as amostras não tratadas, possivelmente devido à interferência da camada de óxido na taxa de deposição do composto. Esse fato, combinado com a sequência de tempo de desligamento da energia, permitiu uma melhor ordenação do fosfato de cálcio, evitando a escassez de íons de cálcio devido ao seu consumo durante as fases de energia ligada e bolhas liberadas da superfície, derivadas da (Equação 8.2) (GOPI *et al.*, 2012; SCHMIDT *et al.*, 2020; VIDAL *et al.*, 2019).

Figura 8.1: (a) Gráficos cronamperométricos da oxidação do titânio. (b) Gráficos cronamperométricos pulsados do depósito de fosfato de cálcio.



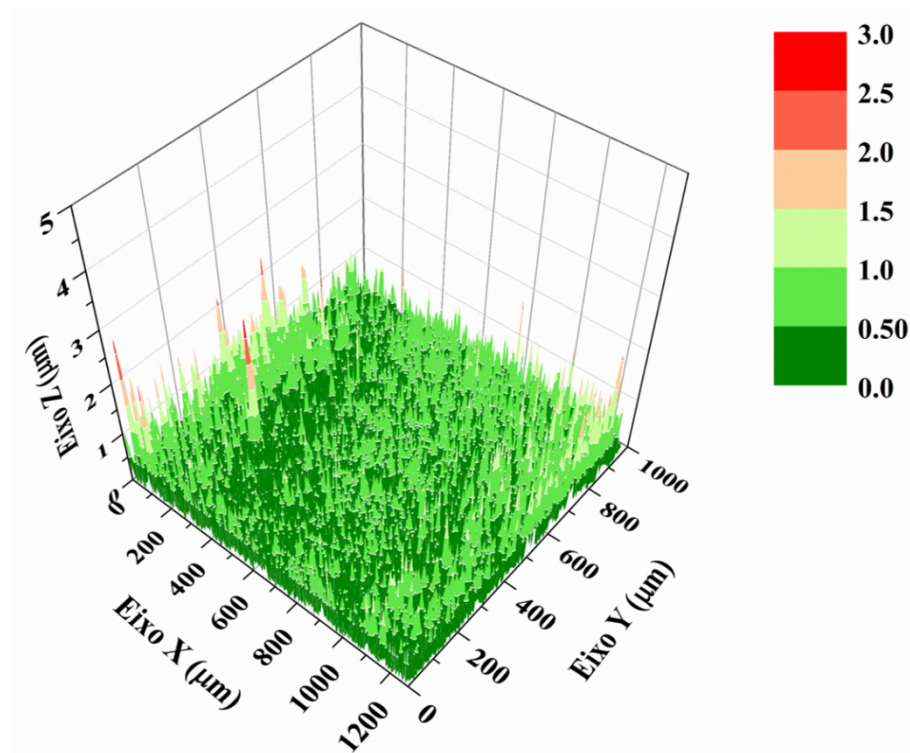
FONTE: AUTORA.

8.2. Caracterizações topográficas e microestruturais

A topografia da superfície foi avaliada usando microscopia confocal para determinar como o processo de eletrodeposição afeta a rugosidade da amostra. Este parâmetro influencia a interação e fixação das células na superfície do implante (MOKABBER *et al.*, 2019; SINGH *et al.*, 2021). Além disso, a penetração do eletrólito no material é afetada devido à distribuição de vales e poros. A microscopia eletrônica de varredura também foi utilizada para observar a presença do terceiro corpo após o deslizamento (FATHYUNES *et al.*, 2019).

A Figura 8.2 mostra a imagem tridimensional da topografia de perfil da superfície representativa da superfície de Ti não revestida (CP-Ti G4). Todas as amostras apresentam topografia regular, com distribuição uniforme de picos e vales, com rugosidade média da superfície (S_q) mostrada na Tabela 1, variando de $274,95 \pm 51,64$ nm na amostra de Ti até $442,34 \pm 40,86$ nm na Ti/TiO₂/CaP, demonstrando a influência direta do processo de eletrodeposição na topografia final.

Figura 8.2: Perfil topográfico 3D representativo da microscopia confocal da superfície de Ti não revestido (CP-Ti G4)



FONTE: AUTORA.

Tabela 8.1: Parâmetros obtidos a partir de microscopia confocal.

Amostras	Rugosidade média Sq (nm)
Ti	274.95 ± 51.64
Ti/TiO ₂	436.61 ± 36.62
Ti/CaP	398.27 ± 121.71
Ti/TiO ₂ /CaP	442.34 ± 40.86

FONTE: AUTORA.

Com relação aos diferentes processos de revestimento, é perceptível a variação na morfologia da superfície, com aumento no valor de Ra após a deposição de compostos na superfície de titânio, aumentando de $398,27 \pm 121,71$ nm em CaP para $442,34 \pm 40,86$ nm em TiO₂/CaP. As diferenças internas nos dois processos de eletrodeposição podem explicar esses valores.

Na eletrodeposição, a redução de CaP ocorre em potenciais negativos, concorrendo com a evolução do hidrogênio, o que pode dificultar a deposição de pequenas quantidades de compostos de fosfato de cálcio, com uma consequente variação limitada da rugosidade média da superfície durante a deposição de hidroxiapatita em titânio eletrolítico oxidado por plasma (PEO), conforme observado por ZHANG *et al.*, 2020.

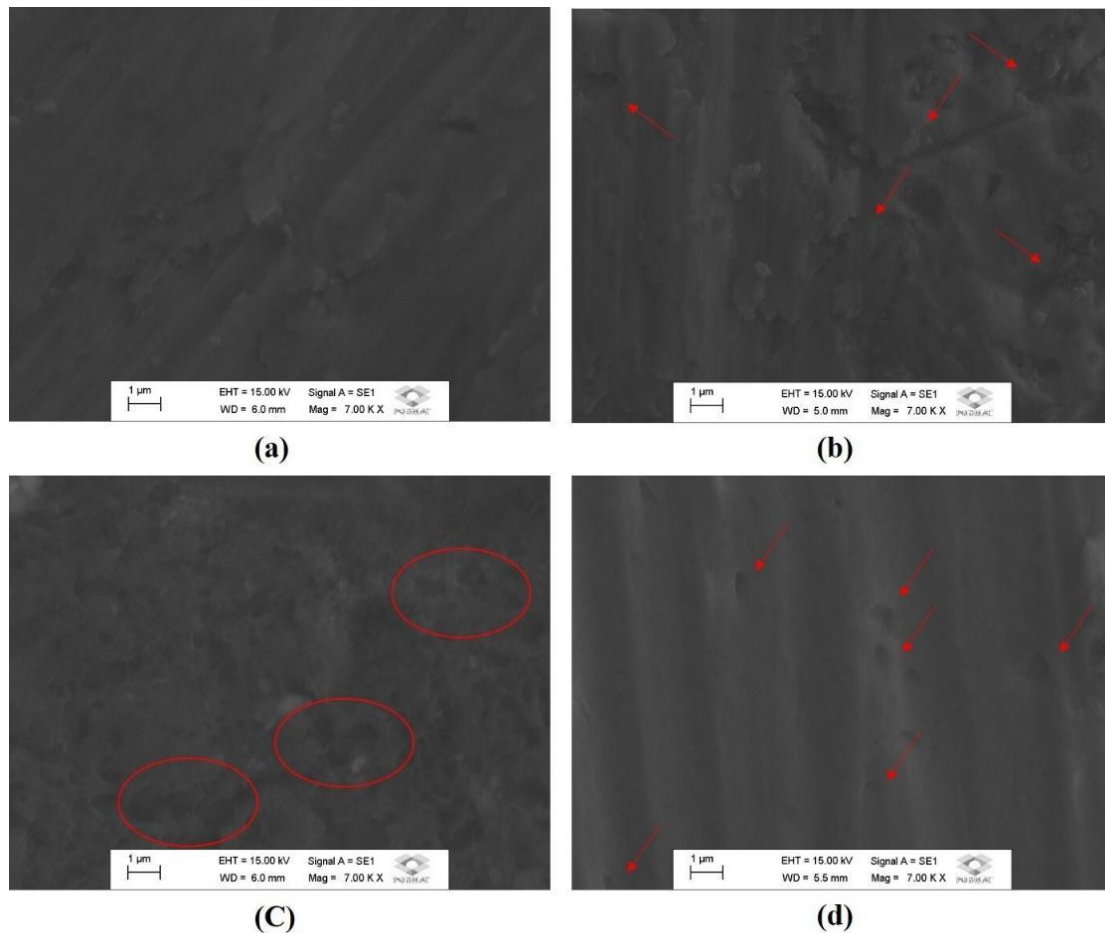
Por outro lado, a formação eletrolítica de óxido de titânio em potenciais anódicos está relacionada a uma variação significativa no parâmetro Ra (BEHERA *et al.*, 2018; PANTOVIĆ PAVLOVIĆ *et al.*, 2019), aumentando a rugosidade devido à formação da camada densa de óxido, de acordo com a Equação (8.2). Além disso, a promoção de locais de ancoragem para compostos posteriores de CaP está de acordo com a alteração do Ra em Ti/TiO₂/CaP (BEHERA *et al.*, 2018).

A variação na rugosidade da superfície e a formação das camadas de revestimento são corroboradas pelas áreas rugosas distintivas observadas por microscopia eletrônica de varredura na Figura 8.3.

No Ti/TiO₂, as áreas irregulares estão relacionadas à formação de óxido no substrato de titânio, indicado pelas setas vermelhas. Enquanto na amostra Ti/CaP, podem ser observadas áreas mais dispersas com pequenos poros devido à dissolução de

titânio e à redução de fosfato de cálcio concomitante na superfície de titânio, indicado pelos círculos vermelhos. Finalmente, a amostra Ti/TiO₂/CaP apresenta uma superfície lisa com grandes cavidades, contribuindo para o aumento dos valores médios de Ra observados na análise confocal.

Figura 8.3: Microscopia eletrônica de varredura de a) Ti b) Ti/TiO₂ c) Ti/CaP d) Ti/TiO₂/CaP.



FONTE: AUTORA.

8.3. Composição de fases

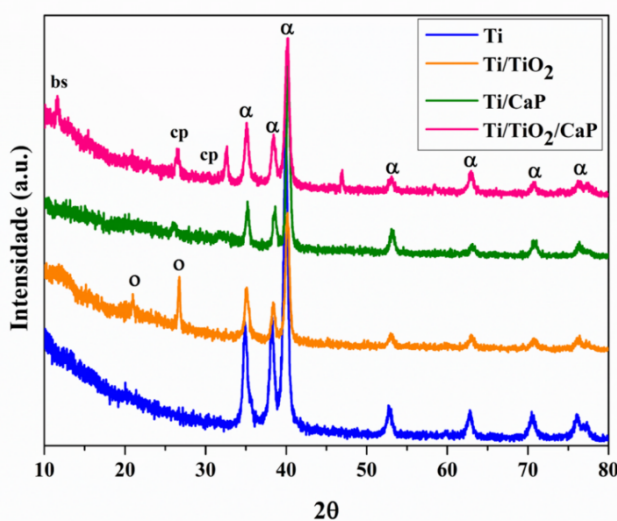
A técnica de difração de raios-X foi utilizada para analisar os efeitos do processo de deposição na formação de filmes inorgânicos. Seus resultados são apresentados na Figura 8.4. na qual é possível observar que o substrato metálico apresenta apenas picos relacionados à fase alfa do titânio (JCPDS 01-089-2959), característica de substratos de CP-Ti G4.

Após os diferentes processos de eletrodeposição, foi possível observar a formação de outras fases cristalinas de acordo com a metodologia adotada. Por exemplo, no caso da amostra revestida apenas com óxido de titânio (Ti/TiO₂), ocorreu a formação da fase Ti₃O₅ (JCPDS 01-072-0519), que se mantém estável em temperatura ambiente.

No caso da amostra com deposição isolada de fosfato de cálcio (Ti/CaP), ocorre a formação de uma fase de hidróxido hidratado de fosfato de cálcio, denominada Brushita (JCPDS 00-011-0293). Nessa amostra, não houve fase perceptível de óxido de titânio, indicando que o processo reduziu efetivamente os compostos de fosfato de cálcio na superfície de CP-Ti G4. Esse fato corrobora as variações observadas por microscopia confocal e eletrônica de varredura.

A utilização de um pré-revestimento de óxido de titânio (Ti/TiO₂/CaP) possibilitou a modificação das fases depositadas resultantes da redução de fosfato de cálcio. Além disso, a presença prévia de Ti₃O₅ permitiu a interação entre as espécies de cálcio reduzidas e o óxido disponível, permitindo a formação da fase de óxido de cálcio-titânio (JCPDS 01-082-0232). Adicionalmente, nessa configuração, há também a formação de Brushita (JCPDS 00-011-0293), fase hidróxido hidratado de fosfato de cálcio, característica de condições de deposição de fosfato de cálcio em meio ácido em óxido de titânio (SHAHMOHAMMADI *et al.*, 2021). Essa evidência demonstra a capacidade de novas configurações de eletrodeposição pulsada em múltiplas etapas para obter diferentes fases cristalinas a partir da mesma solução precursora.

Figura 8.4: Padrões de difração de raios X das amostras estudadas.



FONTE: AUTORA.

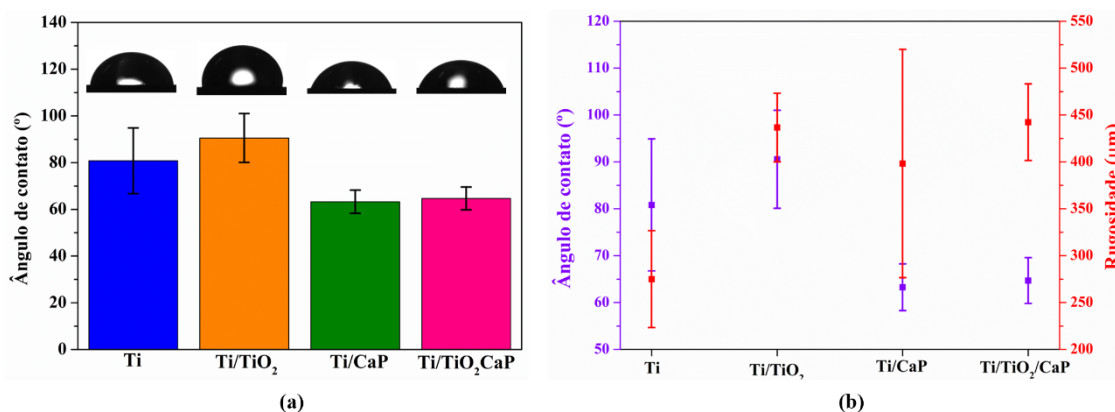
8.4. Teste de molhabilidade

Os testes de ângulo de contato foram realizados para encontrar uma relação entre os revestimentos e a molhabilidade e os resultados são expostos na Figura 8.5. Portanto, pode-se observar na Figura 8.5a que ambas as amostras com revestimento de CaP são as mais hidrofílicas entre as quatro amostras estudadas devido ao ângulo de contato menor que 90° , o que significa uma molhabilidade maior (menor ângulo de contato) (LIU *et al.*, 2021). Por outro lado, o caso da amostra com Ti/TiO₂ é a mais hidrofóbica devido ao ângulo de contato maior que 90° , o que sugere uma menor molhabilidade. Portanto, as superfícies de Ti/TiO₂ mostraram a menor molhabilidade, seguidas pelas superfícies de Ti, Ti/TiO₂/CaP e Ti/CaP.

De acordo com RAMACHANDRAN *et al.*, 2015, a densidade de corrente de corrosão diminuiu e o potencial de corrosão aumentou devido à criação de uma superfície super hidrofóbica. Portanto, amostras hidrofílicas têm uma tendência maior de corroer mais rapidamente devido à sua absorção de mais fluidos em comparação com amostras hidrofóbicas. No entanto, os resultados de corrosão mostraram que aqueles com TiO₂ formaram uma camada protetora, impedindo a corrosão.

ROSALES-LEAL *et al.* (2010) afirmam que a rugosidade influencia fortemente a molhabilidade; à medida que a área superficial aumenta com maior rugosidade, o ângulo de contato medido diminui, tornando-se mais hidrofílico. No entanto, essa afirmação pode ser enganosa porque o efeito da rugosidade supera a influência da energia interfacial.

Figura 8.5: (a) Ângulo de contato dos grupos de amostras analisadas. (b) Correlação entre o ângulo de contato e a rugosidade.



FONTE: AUTORA.

Na Figura 8.5b, pode-se observar que, apesar de manterem alta rugosidade, tanto o Ti/CaP, quanto Ti/TiO₂/CaP diminuem o ângulo de contato, tornando-se mais hidrofílicos quando comparados com o Ti/TiO₂. A hidrofiliicidade pode possibilitar uma ancoragem celular melhor, um requisito para biomateriais.

8.5. Teste de corrosão

A deposição de espécies de fosfato de cálcio isoladas ou combinadas com óxidos de titânio afetou o comportamento de corrosão do CP-Ti G4 nos testes eletroquímicos.

Primeiramente, o potencial de circuito aberto foi registrado durante 3600 s em PBS, apresentado na Figura 8.6a, e o OCP final ao final de 3600 s é descrito na Tabela 8.2. Pode ser observado que a amostra não revestida (Ti) apresenta o OCP mais baixo, com uma leve diminuição nos primeiros 500 s e posterior estabilização em -0,439 V. Em contraste, todas as amostras revestidas apresentaram um comportamento semelhante com um aumento constante no valor do OCP para a direção anódica, com as amostras Ti/TiO₂ e Ti/TiO₂/CaP apresentando valores positivos de 0,250 V e 0,058 V, respectivamente. Uma tendência semelhante pode ser observada na amostra Ti/CaP; no entanto, apesar do aumento no OCP, ele continua no valor negativo com -0,110 V.

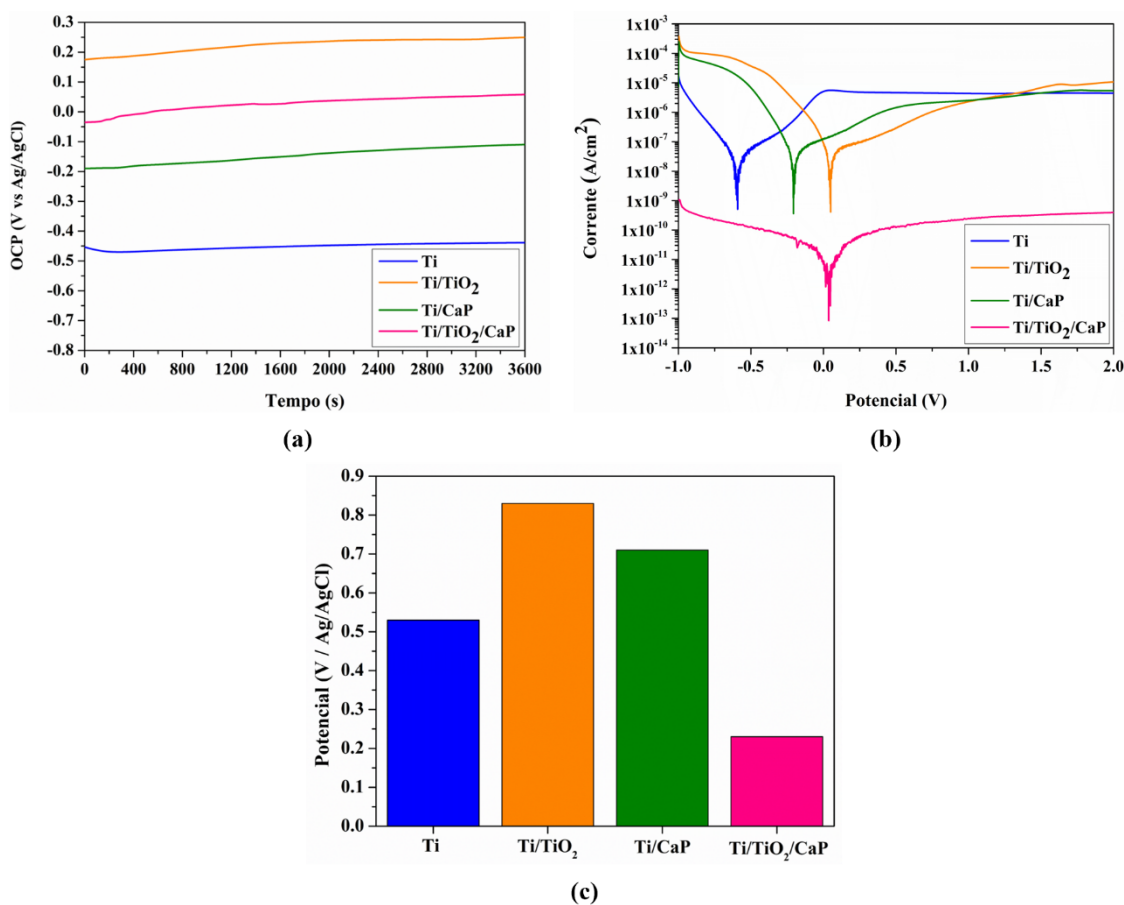
Esse aumento no OCP das amostras revestidas indica o efeito de barreira atribuído às espécies inorgânicas na superfície, que diminui a tendência termodinâmica à corrosão com a mudança do potencial para valores mais positivos (FAZEL *et al.*, 2018). Além disso, esses resultados indicam um desempenho melhor dos revestimentos TiO₂/CaP, em comparação com a amostra eletrodepositada de CaP isolada, mas inferior ao grupo com revestimento apenas de TiO₂.

Essa descoberta pode ser explicada pela dissolução de titânio observada por KATIC *et al.* (2019) durante a deposição eletroquímica de fosfato de cálcio na superfície de titânio, quando os autores encontraram irregularidades na deposição em baixo potencial catódico, promovendo a formação de pequenos poros. Quando o fosfato de cálcio é depositado após a oxidação do titânio, essa camada primária age como uma possível barreira de proteção contra a degradação do titânio durante os potenciais catódicos, mas com uma dissolução parcial, explicando a diferença entre a camada de óxido de titânio isolada de Ti/TiO₂ e o OCP do revestimento de composição múltipla Ti/TiO₂/CaP, que diminui de 0,250 V para 0,058 V.

Após estabelecer o potencial de circuito aberto de todas as amostras, testes de polarização foram realizados para analisar as variações em alguns parâmetros críticos

das amostras de titânio revestidas. Como resultado, o potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente (I_{corr}), resistência de polarização (R_p), taxa de corrosão (CR) e eficiência de proteção (PE) são apresentados na Tabela 8.2 de acordo com os dados obtidos a partir da curva de polarização, exibida na Figura 8.6b.

Figura 8.6: (a) Potencial de circuito aberto (OCP). (b) Polarização potencial dinâmica linear. (c) Faixa de instabilidade na região catódica na polarização potencial dinâmica.



FONTE: AUTORA.

Os dados de extrapolação de Tafel na Tabela 8.2 mostram que as amostras aumentaram a resistência à corrosão após o processo de revestimento, tornando-se mais nobres do que o titânio puro grau 4. A variação positiva do E_{corr} pode ser explicada por que há uma diminuição no I_{corr} e CR e um aumento no R_p (LIU *et al.*, 2021). A Figura 6b apresenta a densidade de corrente em escala logarítmica versus potencial em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl. Pode-se observar que as amostras revestidas em uma etapa apresentam o mesmo comportamento, com deslocamento no E_{corr} para

potenciais mais nobres após a eletrodeposição de CaP ou TiO₂, com valores mais altos alcançados por um filme de óxido de titânio. Comportamento semelhante ao OCP foi relatado por SINGH *et al.*, 2020, que foi explicado pela proteção de barreira devido à baixa condutividade do composto inorgânico (SI *et al.*, 2022), protegendo o titânio da dissolução de íons em contato com o eletrólito (TRINO *et al.*, 2018).

Mesmo com o comportamento isolante devido à baixa condutividade das espécies relacionadas ao fosfato de cálcio, de acordo com FATHYUNES *et al.*, 2019, neste estudo, o Ecorr de Ti/CaP é menor do que Ti/TiO₂. Esse comportamento poderia ser atribuído a pelo menos duas possibilidades. Em primeiro lugar, as fissuras na camada promovem a penetração do eletrólito da solução (SINGH *et al.*, 2021). A segunda possibilidade poderia ser uma consequência da anterior: quando um eletrólito entra em contato com o substrato, o CaP pode atuar como um cátodo, promovendo a corrosão galvânica do titânio, levando à sua dissolução (ZHANG *et al.*, 2020).

Posteriormente, quando aplicada em conjunto, a combinação de óxido de titânio e fosfato de cálcio apresentou Ecorr como semelhante à camada isolada de titânio, com diminuição significativa do Icorr e da corrente de passivação devido a um efeito isolante sinérgico de ambos os compostos cerâmicos (MALEKI-GHALEH *et al.*, 2019).

Este grupo com Ti/TiO₂/CaP apresenta benefícios significativos na proteção contra corrosão, com a expressiva variação de Rp quando comparado ao CaP isolado, elevando quatro ordens de magnitude provenientes de $6,075 \times 10^2 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ em Ti/CaP, aumentando para $3,641 \times 10^6 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ no Ti/TiO₂/CaP. Esse alto Rp dificulta o transporte de elétrons através da superfície do material, impactando o Icorr e o CR correlacionados. Esses parâmetros são fundamentais para avaliar o comportamento eletroquímico de biomateriais e sua perspectiva de uso. Independentemente do Ti/CaP, observa-se na Figura 8.6b que, apesar do comportamento isolante dos compostos inorgânicos de CaP, o aumento do parâmetro eletroquímico é encontrado quando comparado ao Ti. Assim, o Ecorr e o CR após a eletrodeposição do revestimento apresentam valores de $4,632 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ e $15,3 \times 10^{-3} \text{ mm/ano}$ em Ti/CaP, e $2,554 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ e $9,5 \times 10^3 \text{ mm/ano}$ em Ti, respectivamente.

Todas essas alterações de parâmetros eletroquímicos implicam que o CaP isolado (Ti/CaP) eletrodepositado em potenciais catódicos na superfície de titânio em cronoamperometria pulsada resulta em uma superfície mais reativa, implicando danos a longo prazo devido à dissolução do titânio e perda da integridade do implante

(AMPADI RAMACHANDRAN *et al.*, 2021; MESSOUS *et al.*, 2021; ZHOU *et al.*, 2021).

Em relação à Ti/TiO₂/CaP, quando comparada a Ti/CaP, essa dupla camada apresenta três ordens de magnitude decrescentes no I_{corr} para $1,906 \times 10^{-11}$ A/cm² e CR $6,3 \times 10^{-6}$ mm/ano. Enquanto no R_p, houve um aumento de até 3.641×10^6 (kΩ.cm²), promovendo uma ordem de magnitude de quatro.

Além disso, esses achados podem ser correlacionados com uma eficiência de proteção, apresentada na Tabela 8.2, correspondente à relação entre o I_{corr} de amostras revestidas e não revestidas. Além disso, pode-se observar, como nos demais parâmetros, que há melhor desempenho da dupla eletrodeposição (Ti/TiO₂/CaP) com 99,93% de proteção.

Em contrapartida, o Ti/TiO₂ apresentou proteção apenas parcial de 42,95%. Portanto, em relação ao Ti/CaP, ele não apresentou eficiência de proteção. Uma maneira de avaliar o revestimento refere-se à rapidez com que ele pode se estabilizar. Por exemplo, a Figura 6c mostra a estabilização completa do óxido protetor após E_{corr} no lado anódico da curva pode ser observada como sendo mais rápida na amostra Ti/TiO₂/CaP, com 0,23 V, seguida por Ti com 0,53 V, Ti/CaP com 0,71 V e Ti/TiO₂ com 0,83 V. Portanto, a deposição de revestimento em duas etapas usando uma camada intermediária de óxido de titânio entre o Ti-CP G4 e o CaP (Ti/TiO₂/CaP) alcançou sucesso.

Tabela 8.2: Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir de curvas de polarização potenciodinâmica das ligas estudadas em PBS.

Sample	OCP (V)	E _{corr} (V)	I _{corr} (A/cm ²)	R _p (kΩ.cm ²)	CR (mm/year)	PE (%)
Ti	-0.439	-0.599	2.554×10^{-8}	1.100×10^3	9.5×10^{-3}	-
Ti/TiO ₂	0.250	0.044	1.457×10^{-8}	8.351×10^2	3.8×10^{-3}	42.95
Ti/CaP	-0.110	-0.207	4.632×10^{-8}	6.075×10^2	15.3×10^{-3}	0 *
Ti/TiO ₂ /CaP	0.058	0.021	1.906×10^{-11}	3.641×10^6	6.3×10^{-6}	99.93

*Não houve eficiência; pelo contrário, houve um aumento na resistência atual de 81,36%.

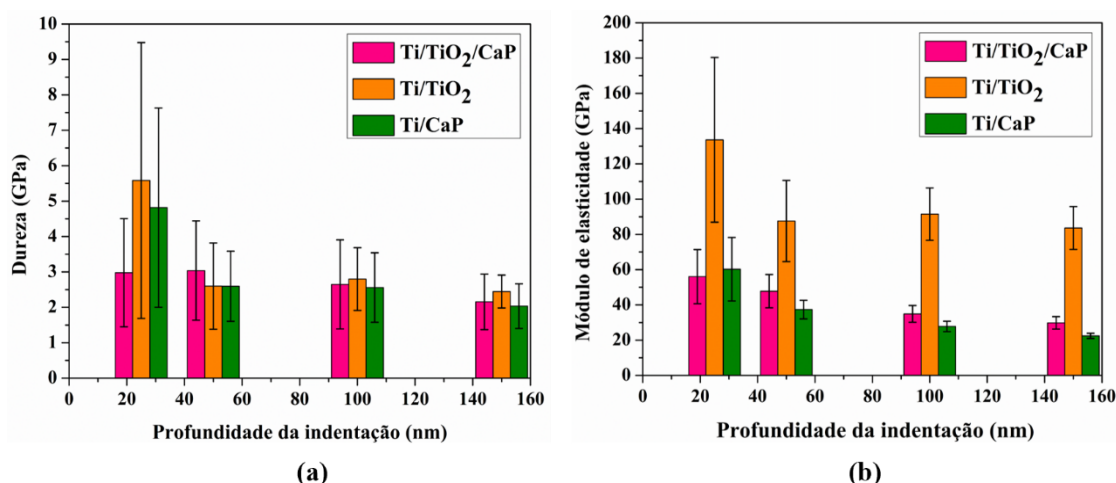
FONTE: AUTORA.

8.6. Teste de Nanoindentação

Ao analisar o comportamento mecânico dos revestimentos depositados separadamente, é possível observar valores mais altos na amostra Ti/TiO₂, alcançando nos primeiros 25 nm do revestimento valores com nanodureza (H) e módulo de elasticidade (E) de $5,6 \pm 3,9$ GPa e $133,7 \pm 46,7$ GPa, respectivamente. Os valores mecânicos diminuem à medida que a profundidade do revestimento aumenta, fazendo a transição para o substrato, assumindo valores em H e E de $2,4 \pm 0,5$ GPa e $83,6 \pm 12,1$ GPa, respectivamente, conforme mostrado na Figura 8.7 referente a H(8.7a) e E(8.7b).

Da mesma forma, a amostra revestida com CaP (Ti/CaP) apresenta valores mais altos de H e E nos primeiros 25 nanômetros de $4,8 \pm 2,8$ GPa e $60,2 \pm 18,0$ GPa, respectivamente.

Figura 8.7: Testes de nanoindentação: (a) Dureza. (b) Módulo de elasticidade.



FONTE: AUTORA.

Ao comparar os dois revestimentos com TiO₂ e Cap (Ti/TiO₂/CaP), a discrepância inicial nos valores de H nesta amostra com as demais Ti/TiO₂ e Ti/CaP em 25 nm foi enorme. No entanto, os valores alterados devido à profundidade de indentação foi aumentada, que tanto Ti/TiO₂ quanto Ti/CaP encontraram semelhantes em 150 nm, e a amostra de Ti/TiO₂/CaP com $2,1 \pm 0,6$ GPa valores idênticos considerando a margem de erro. Por outro lado, o valor de E em 150 nm permaneceu abaixo do encontrado para Ti/TiO₂, atingindo $122,4 \pm 1,5$ GPa.

Ao utilizar o duplo revestimento Ti/TiO₂/CaP, foi possível observar uma alteração em relação aos valores individuais de H e E. Em relação ao H, esta amostra apresentou valores de dureza estáveis permanecendo abaixo de 3,1 GPa, iniciando com

$2,9 \pm 1,5$ GPa em 25 nm de profundidade de indentação e atingindo aproximadamente $2,2 \pm 0,8$ GPa para 50, 100 e 150 nm de profundidade de indentação.

8.7. Teste de Tribocorrosão

A análise de tribocorrosão foi realizada para avaliar a variação do potencial de circuito aberto (OCP) e o coeficiente de atrito (COF) concomitantemente, conforme mostrado na Figura 8.8. Além disso, esses resultados foram associados a colaboração da corrosão eletroquímica e do desgaste mecânico.

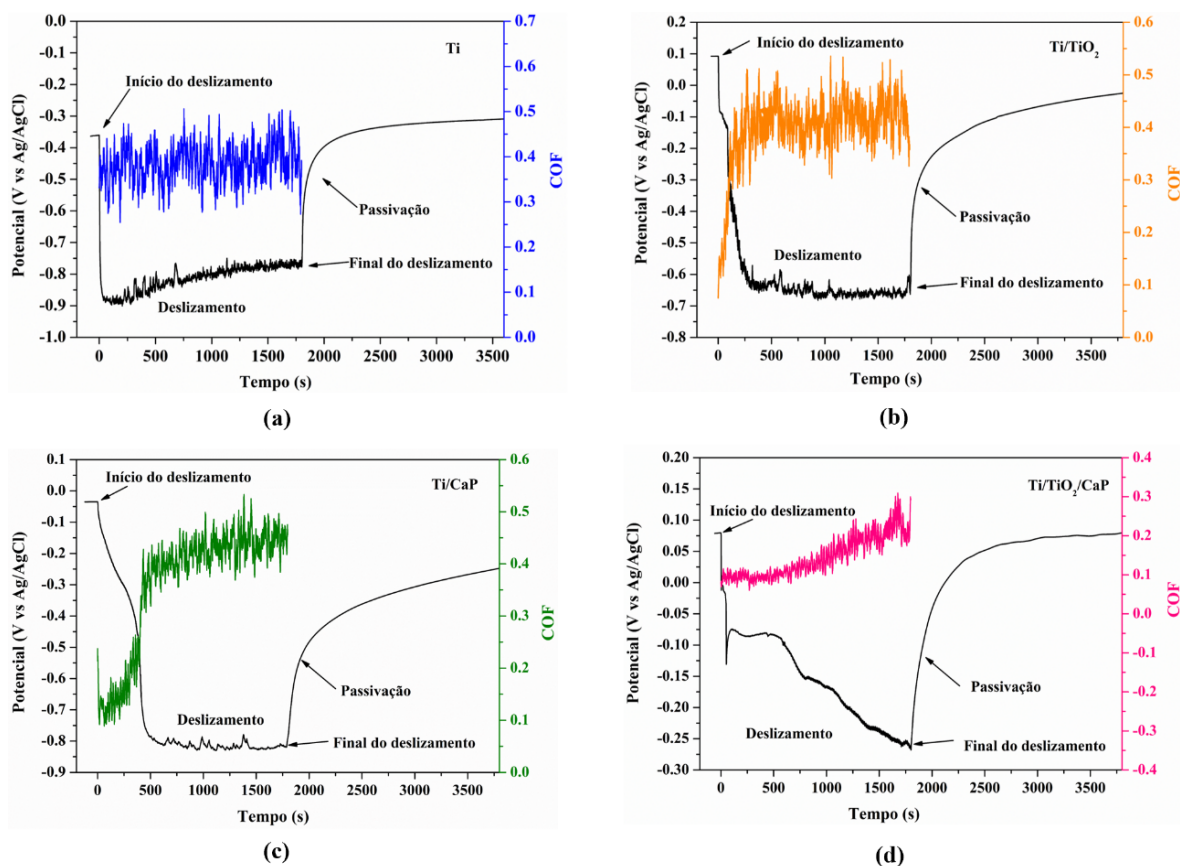
Primeiramente, a amostra de titânio apresenta apenas uma queda de potencial devido ao início do deslizamento. O potencial cai para -0,9 V e aumenta até -0,8 V durante o deslizamento, seguindo trabalhos anteriores que avaliaram amostras de titânio (AMPADI RAMACHANDRAN *et al.*, 2021; SI *et al.*, 2022). No entanto, as amostras revestidas apresentaram degradação eletroquímica e desgaste mecânico em etapas, devido às camadas eletrodepositadas.

As amostras Ti/TiO₂ apresentam uma queda instantânea no potencial de circuito aberto com o início do deslizamento, que pode ser observado até 90 s, com uma queda ligeira e progressiva. Após isso, a amostra apresenta outra queda que começa em 100 s e vai até 220 s, estabilizando no mesmo potencial das amostras não revestidas, que é característico do material nu de titânio. Essa etapa provavelmente é atribuída à degradação da camada amorfa de TiO₂, proporcionando proteção parcial devido à compactação sucessiva dos detritos do revestimento fino e sua ruptura na interface do material nu, onde o OCP atinge um valor estável (SOUSA *et al.*, 2021a).

Da mesma forma, o Ti/CaP apresenta uma queda gradual no potencial durante os primeiros 400 s, durante a transição da camada de CaP para o material nu de titânio, alcançando um potencial estável. Em relação ao coeficiente de atrito, ocorre um aumento até atingir os valores característicos do titânio metálico.

No que diz respeito ao Ti/TiO₂/CaP, o OCP durante o teste de tribocorrosão mudou significativamente. Primeiro, houve uma diminuição instantânea para -0,01 V, seguida por outra queda para -0,13 V. Depois, ocorreu uma diminuição posterior e estabilização em aproximadamente -0,08 V até 530 s. Em seguida, foi observada uma diminuição permanente no OCP no período de deslizamento até o potencial de -0,26 V. Nesse grupo, o OCP do substrato não havia atingido todos os períodos de deslizamento do Ti/TiO₂/CaP, evidenciando que o revestimento proposto promove uma proteção eficiente contra a degradação por desgaste.

Figura 8.8: Potencial de circuito aberto (OCP) e coeficiente de atrito (COF) adquiridos durante testes de tribocorrosão em PBS. (a) Ti (b) Ti/TiO₂ (c) Ti/CaP (d) Ti/TiO₂/CaP.



FONTE: AUTORA.

No que se refere à contribuição mecânica para a degradação devido ao atrito entre as superfícies e à consequente formação de detritos, a contribuição pode ser analisada usando o coeficiente de atrito (COF). O conceito é de resistência natural ao deslizamento entre duas superfícies em contato (BLAU, 2001). Além disso, o COF é diretamente proporcional à força aplicada e independente da área de contato. Analisando os dados de OCP e COF, pode-se observar que o potencial eletroquímico alcança um valor estável relacionado à resposta do titânio. O COF se estabiliza em um valor médio de 0,45, e esses resultados foram previamente alcançados por pesquisadores na literatura (SOUSA *et al.*, 2021a, 2021b).

O COF de cerca de 0,45 está relacionado ao contato entre a esfera e o titânio. Abaixo desse valor, o COF corresponde à esfera e à superfície do revestimento.

Portanto, esse parâmetro pode avaliar as propriedades mecânicas das camadas de TiO_2 , CaP e TiO_2/CaP eletrodepositadas. Todos os valores de COF foram divergentes após cada método de eletrodeposição.

Como observado na Figura 8.8, o COF permanece estável durante todos os experimentos quando há apenas um substrato de titânio devido à resistência interna ao deslizamento da esfera na superfície do material. No entanto, nas amostras revestidas, ocorre uma transição entre a camada superficial e a resposta ao desgaste do substrato, aumentando até um valor estável de COF 0,45, semelhante à variação do OCP.

Nas amostras revestidas com Ti/TiO_2 e Ti/CaP , o atrito começou com valores rasos, aproximadamente 0,1, correspondendo à camada lubrificante característica do TiO_2 amorfo e fosfato de cálcio depositados no substrato de titânio, que aumentou de acordo com a degradação da camada no caso de compostos isolados. Por outro lado, o $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{CaP}$ apresentou um baixo COF durante todos os experimentos, alcançando 0,25, o que corrobora os achados na variação do OCP devido às principais interações entre a interface alumina e TiO_2/CaP durante os experimentos.

A tribocorrosão e a eletroquímica apresentam três resultados principais para a amostra $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{CaP}$. Um resultado é a promoção de camadas de barreira eficientes para a dissolução do substrato de titânio. O segundo resultado é a resistência significativa ao desgaste. O terceiro resultado é uma baixa variação do OCP.

8.8. Medição da dissipação de energia mecânica

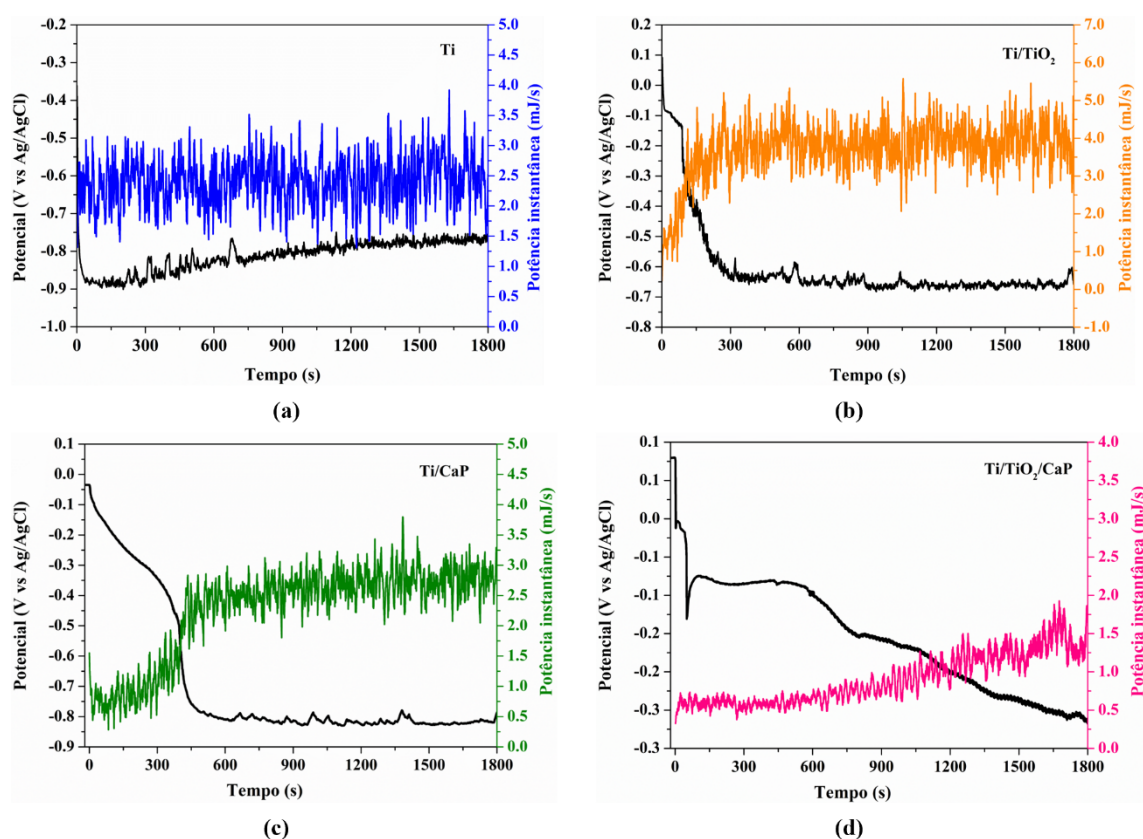
A Figura 8.9 apresenta a potência instantânea (P) e o potencial de circuito aberto (OCP). Na amostra de Ti, foi observada uma distribuição homogênea de energia devido à composição uniforme. Além disso, promove uma interação estável na interface metal-cerâmica durante o período de tribocorrosão. Portanto, a amostra de Ti apresenta uma variação no valor de p entre 1,5 mJ/s e 3,5 mJ/s mínimo e máximo, respectivamente. Essa variação é possível devido à formação contínua de detritos. Eventualmente, atuando como um terceiro corpo, causa pontos de interação tanto com o substrato quanto com os detritos (SEMETSE *et al.*, 2019).

Por outro lado, na amostra de Ti/TiO_2 e na amostra de Ti/CaP , a P aumenta para a média de 3,5 mJ/s e 2,75 mJ/s, respectivamente. Portanto, as diferenças entre a P de ambas as amostras se devem à degradação da camada com o deslizamento ao longo do tempo. Na amostra de $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{CaP}$, a tendência da P foi aumentada até atingir lentamente 2 mJ/s no final do atrito. Esse valor indica uma superfície de interação

uniforme na amostra de Ti/TiO₂/CaP, que apresenta desempenho de desgaste mais aceitável com menor resistência ao deslizamento do que o Ti puro e os revestimentos isolados.

A eficiência do revestimento foi avaliada, supondo que a contribuição total de P era devido às três diferentes regiões nas amostras revestidas. A primeira região consiste no plateau do revestimento, consistente com a interação do filme. A segunda região é a interface filme/bulk, quando P aumenta de acordo com a diminuição do OCP. Finalmente, a terceira região é a contribuição do bulk de titânio, aumentando até 1800 s.

Figura 8.9: Dados de evolução de potência instantânea e OCP obtidos no teste de tribocorrosão (a) Ti (b) Ti/TiO₂ (c) Ti/CaP (d) Ti/TiO₂/CaP.



FONTE: AUTORA.

A Figura 8.10a mostra os dados obtidos a partir da quantidade total de energia durante os 1800 s e um tempo de proteção comparativo devido à resposta de revestimento. A quantidade total de energia dissipada foi comparada nos quatro grupos. Existem diferenças significativas visíveis na amostra revestida com TiO₂ apresentando

um *ET* mais alto. O *ET* na amostra Ti/TiO₂/CaP diminuiu em 63,43% em comparação com Ti/TiO₂. A variação do *ET* pode estar associada à quantidade total de energia de *P* dissipada em contato com a dupla camada, que é de aproximadamente 0,5 mJ/s.

Na Figura 8.10a, a primeira zona, chamada filme, está relacionada ao período durante os testes em que o revestimento suporta a carga aplicada. A segunda zona, chamada filme/bulk, está associada ao período em que ocorre o início da degradação do revestimento, conseqüentemente à queda do OCP e ao aumento do *P*. Finalmente, a terceira zona, chamada bulk, é delimitada pela estabilidade do OCP em valores aproximadamente de -0,7 e *P* com valores próximos ao titânio sem revestimento.

Comparando a contribuição de *P* nas diferentes zonas das amostras revestidas, é possível avaliar o impacto individual em *P* e determinar como essas estratégias de revestimento se saem na tribocorrosão.

No caso da amostra Ti/TiO₂, a energia atribuída ao filme correspondeu a 3,61% (0,16 J) na primeira zona, chegando até 87 s. Enquanto na segunda zona, a transição entre o revestimento e o material básico que representou 9,26% (0,41 J) da energia total durante o deslizamento chega até 220 s. Finalmente, 87,13% (3,86 J) da interação do substrato com a esfera de alumina alcança até 1800 s na terceira zona.

No caso da amostra Ti/CaP, não há um platô perceptível de interação do filme com a esfera de alumina. Portanto, não há uma primeira zona nesse caso. Em vez disso, o evento de degradação do filme gera a resposta eletroquímica com a queda graduada do OCP e a resposta mecânica com o aumento de *P*. Esse evento chega a 400 s, representando 9,85% (0,40 J) do total de *P* na segunda zona. Ao mesmo tempo, a terceira zona permanece com 90,15% (3,66 J) para a interação substrato-esfera até 1800 s.

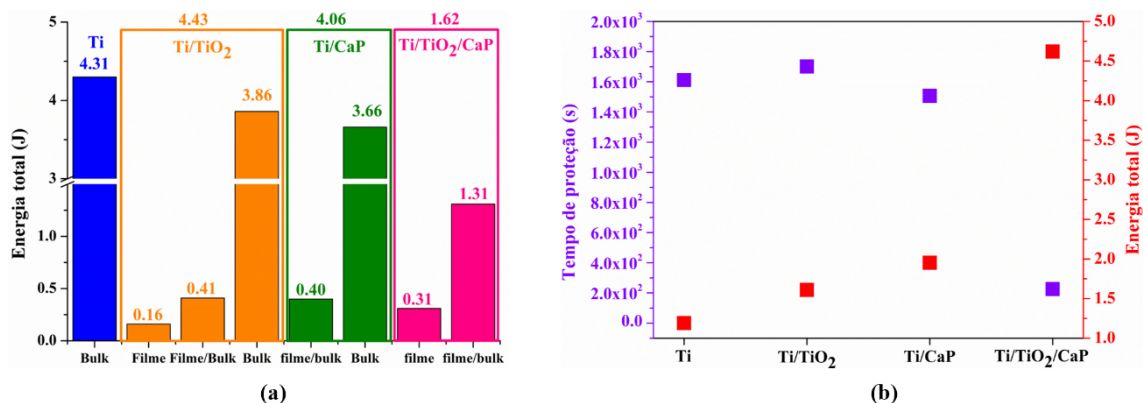
Analisando as estratégias, em ambos os casos de apenas uma camada de deposição, a zona de transição representa cerca de 9% (0,41 para Ti/TiO₂ e 0,40 para Ti/CaP) da energia total dissipada devido ao atrito em PBS, apesar da diferença no intervalo de período de atrito entre 220 s para TiO₂ e 400 s CaP.

Por fim, o Ti/TiO₂/CaP reduz significativamente a energia total e a contribuição das camadas. Portanto, não há terceira zona neste caso. Assim, considerou-se que toda a energia dissipada foi devido às interações com o revestimento na primeira zona, representando 19,14% (0,31 J). Além disso, a segunda zona tem uma demanda de energia de 80,86% (1,31 J), demonstrando a interação benéfica das camadas de TiO₂ e CaP. Esses resultados mostram um efeito protetor do revestimento sintetizado.

Na figura 8.10b, a influência do processo de deposição no material pode ser associada tanto aos tempos de proteção quanto à energia total dissipada. O tempo de proteção corresponde ao sinergismo das interações de superfície, principalmente devido a reações mecânicas e eletroquímicas. A energia total dissipada corresponde à resistência ao deslizamento devido a variações de superfície e interações de revestimento durante o teste.

Na Figura 8.10b, pode-se observar uma mudança significativa no tempo de proteção de cada revestimento e na energia dissipada total. Analisando os dados de P , podemos associar sua diminuição com o aumento do tempo de proteção. A amostra de Ti sem revestimento não apresentou resistência do óxido nativo devido ao COF e OCP que instantaneamente se estabilizaram. A proteção isolada de Ti/TiO₂ e Ti/CaP ocorre com TiO₂ e CaP, atenuando o desgaste para 220 e 400 s, respectivamente. No caso de Ti/TiO₂/CaP, houve um aumento significativo na resistência de proteção em comparação com o revestimento isolado. Esse comportamento confirma a resposta primária para uma melhor resistência ao desgaste nos materiais revestidos.

Figura 8.10. (a) Energia total dissipada durante a tribocorrosão (b) Correlação entre a energia total dissipada e o tempo de proteção.



FONTE: AUTORA.

8.9 Medição da perda de volume e taxa de desgaste na trilha

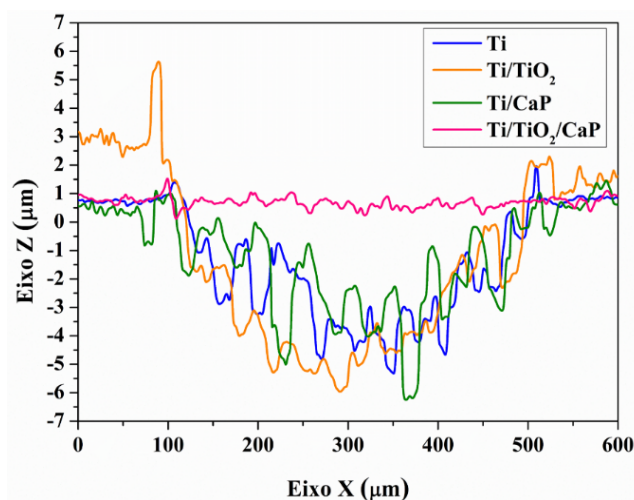
Durante os testes de tribologia, a superfície do material em contato com a contraparte de alumina sofreu degradação e apresentou uma marca específica chamada de trilha de desgaste. As interações específicas entre as interfaces estão correlacionadas

às propriedades eletroquímicas e tribológicas do revestimento. Essas trilhas de desgaste obtidas são apresentadas na Figura 8.11 e 8.12.

Primeiramente, as amostras de Ti apresentam um perfil com uma grande e profunda trilha de desgaste. Isso é percebido como zonas delaminadas e uma superfície de contato irregular devido à formação de sulcos formados por detritos duros na cicatriz de contato. Devido à imagem de MEV, é possível confirmar que, além das cicatrizes com o mesmo padrão, há presença do terceiro corpo. Em segundo lugar, nas amostras revestidas com TiO_2 , as trilhas de desgaste por tribocorrosão apresentam profundidade e manchas maiores do que todas as outras. Em terceiro lugar, podem ser observadas zonas de tração devido à delaminação do revestimento e a degradação não uniforme por corrosão. A análise confocal foi confirmada com imagens de MEV.

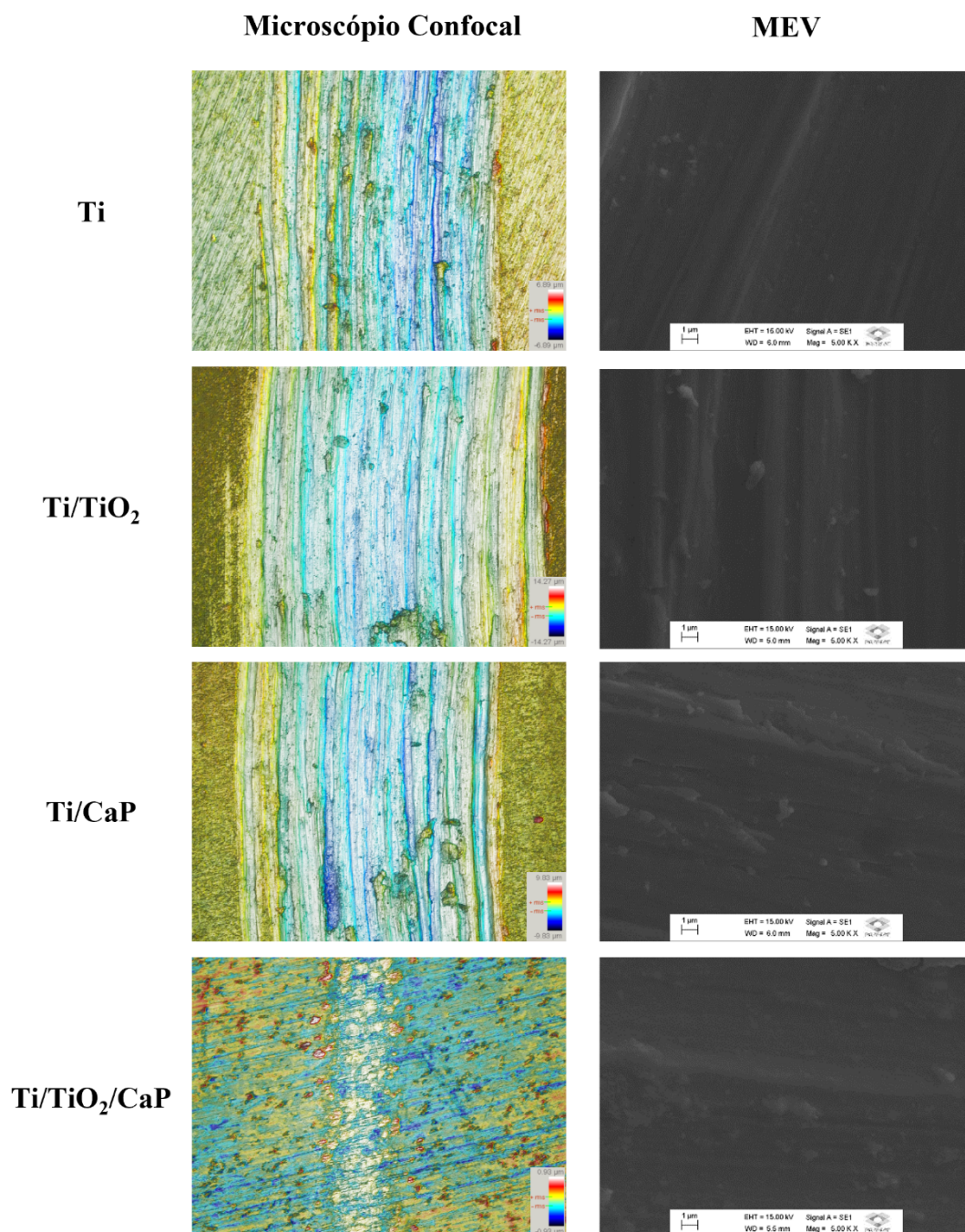
Terceiro, nas amostras revestidas com CaP, as trilhas de desgaste por tribocorrosão eram mais estreitas quando comparadas às amostras revestidas com TiO_2 . No entanto, a superfície revestida com CaP apresenta uma superfície menos homogênea entre todas as amostras neste estudo, devido à formação de CaP que causa corrosão em poços no titânio, mesmo antes da degradação do rastreamento de desgaste. Esse fenômeno tende a arrancar mais pedaços na trilha de desgaste do que é possível perceber nas imagens confocais e de MEV devido à superfície não uniforme e arranhões irregulares. Essa correlação de imagens concorda com a análise eletroquímica em que as amostras Ti/CaP apresentam CR elevado.

Figura 8.11: Perfis nos eixos x e z da trilha de desgaste após experimentos de tribocorrosão.



FONTE: AUTORA.

Figura 8.12: Perfil 2D da trilha de desgaste por microscopia confocal e MEV.



FONTE: AUTORA.

Essas observações foram quantificadas no gráfico de perda de volume na Figura 8.13a, onde o titânio não revestido tem uma perda de volume de $4 \times 10^3 \mu\text{m}^3$. Em comparação, as amostras apenas com TiO₂ e CaP aumentam os valores para

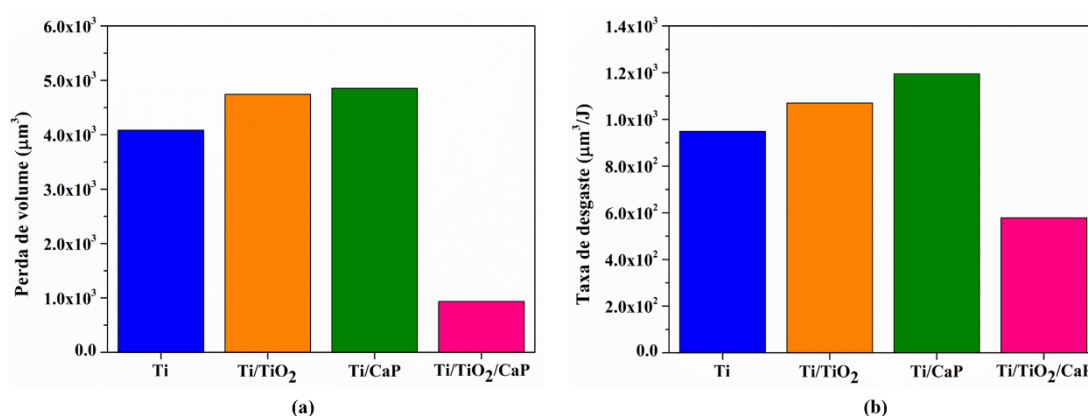
aproximadamente $4,7 \times 10^3 \mu\text{m}^3$ e $4,9 \times 10^3 \mu\text{m}^3$, respectivamente. No entanto, as amostras com TiO_2 e CaP de $0,9 \times 10^3 \mu\text{m}^3$ diminuíram drasticamente.

A Figura 8.13b mostra a taxa de desgaste que corrobora com a perspectiva do efeito sinérgico de corrosão. O resultado da taxa de desgaste demonstrou o impacto do desgaste na degradação de materiais de titânio revestidos com TiO_2 e CaP, diminuindo significativamente. A diminuição da taxa de desgaste é proporcional a ambas as contribuições de energia dissipada e menor CR.

Nos testes de tribocorrosão, pode-se observar que a amostra de Ti apresenta $948,92 \mu\text{m}^3/\text{J}$. Isso está relacionado ao Ti/ TiO_2 e Ti/CaP, que apresentam $1069,93 \mu\text{m}^3/\text{J}$ e $1195,13 \mu\text{m}^3/\text{J}$, respectivamente. O Ti/ TiO_2 /CaP duplamente revestido apresenta a menor Wr com $578,45 \mu\text{m}^3/\text{J}$.

Isso indica a ação protetora em ambos os mecanismos de degradação, eletroquímica e desgaste. Esses resultados sugerem que a aplicação da técnica de dupla camada melhora a resistência à tribocorrosão do titânio comercial. Isso é provavelmente resultado da baixa dureza do Ti/ TiO_2 /CaP, que permite a formação de uma camada lisa que funciona como lubrificante entre a interface e a peça correspondente. Essa camada aumenta significativamente o ciclo de vida do biomaterial após a implantação, minimizando a percolação de solução no núcleo de titânio causada por rachaduras superficiais e reduzindo danos por desgaste (Cai *et al.*, 2023).

Figura 8.13: (a) Perda de volume da trilha de desgaste (b) Taxa de desgaste após teste de tribocorrosão.



FONTE: AUTORA.

Capítulo 9:

Considerações Finais

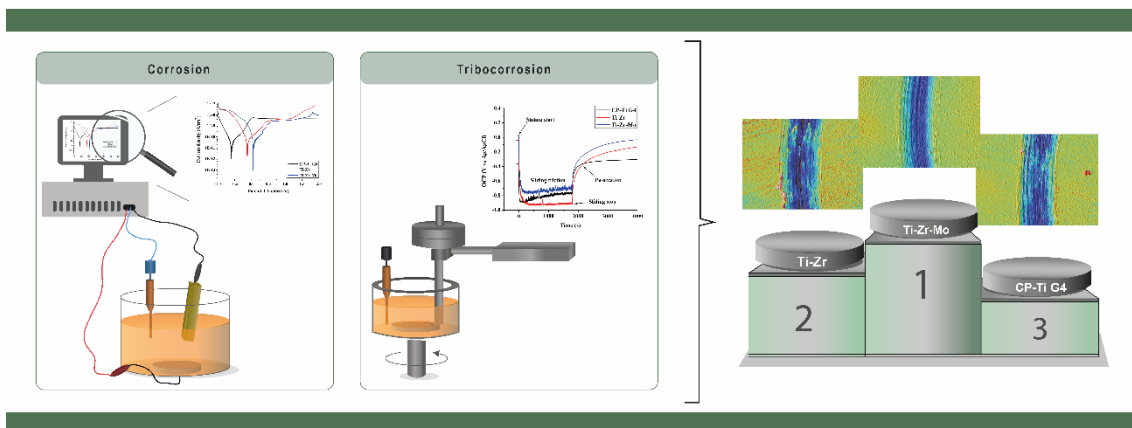
No que diz respeito ao primeiro sistema, a liga Ti-10Mo-8Nb-6Zr com ECAP teve uma redução no tamanho dos cristalitos, o que resultou em um aumento da intensidade e diminuição no alargamento dos picos no DRX devido ao ordenamento e alinhamento dos grãos. A fase β foi dominante em ambas as ligas Ti-10Mo-8Nb-6Zr e Ti-10Mo-8Nb-6Zr ECAP. Após o ataque químico, a microestrutura da liga Ti-10Mo-8Nb-6Zr ficou bem definida, enquanto a liga Ti-10Mo-8Nb-6Zr com ECAP exibiu sutilmente a microestrutura por elementos estruturais ultrafinos na forma de fragmentos de grão/subgrão. Entre as quatro ligas estudadas neste sistema, a liga Ti-10Mo-8Nb-6Zr ECAP foi a que teve maior dureza e a mais hidrofóbica. Por outro lado, a liga Ti-10Mo-8Nb-6Zr com ECAP teve a maior taxa de corrosão e foi a mais suscetível à formação de pitting. Em termos de tribocorrosão, a liga Ti-10Mo-8Nb-6Zr com ECAP teve o maior coeficiente de atrito e, portanto, um maior desgaste. Além disso, outra desvantagem da liga Ti-10Mo-8Nb-6Zr com ECAP é que liberou uma quantidade significativa de titânio para o meio podendo ser prejudicial ao corpo humano. Mais investigações precisam ser feitas nesse sistema, pois apesar dessas desvantagens nos resultados, a liga ainda é uma forte candidata como biomaterial devido às suas propriedades melhoradas em relação às ligas convencionais.

No que tange ao segundo sistema, os resultados dos testes revelaram que tanto a liga binária, quanto a liga ternária desenvolvidas exibiram excelente comportamento, assemelhando-se muito às qualidades do titânio comercial quando comparados ou, ocasionalmente, superando o comportamento do CP-Ti G4. Entretanto, a liga Ti-15Zr-5Mo foi a mais promissora entre as ligas estudadas, com potencial nobre e positivo de OCP e apresentou um melhor desempenho eletroquímico. Apesar de apresentar uma taxa de desgaste ligeiramente mais elevada, a liga Ti-Zr-Mo necessitou de mais energia para remover o material durante a tribocorrosão devido à sua alta dureza. Considerando os resultados encontrados, as ligas binárias e ternárias têm

potencial para se tornarem biomateriais promissores, tendo em vista a possibilidade de superar os problemas de corrosão e tribocorrosão que podem levar à rejeição e toxicidade dos implantes.

A Figura 9.1 mostra o *graphical abstract* do artigo publicado na *Materials* sobre o Sistema 2. Maiores informações podem ser obtidas em SANTOS^a *et. al.* (2023).

Figura 9.1: *Graphical abstract* do artigo: *Ti–15Zr and Ti–15Zr–5Mo Biomaterials Alloys: An Analysis of Corrosion and Tribocorrosion Behavior in Phosphate-Buffered Saline Solution.*

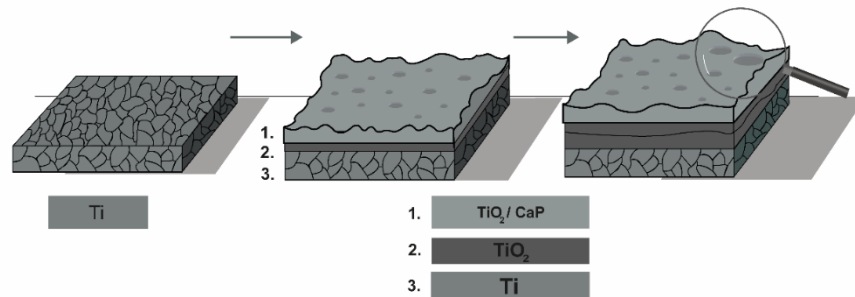


FONTE: SANTOS^a *et. al.* (2023).

Com relação ao terceiro sistema, foram produzidas três configurações de revestimento usando procedimentos eletroquímicos baseados em oxidação de titânio (TiO_2) e deposição de fosfatos de cálcio (CaP) ou combinação de duas etapas de TiO_2 e CaP. Esses revestimentos melhoraram as propriedades eletroquímicas e tribológicas, com destaque para a combinação dos revestimentos $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{CaP}$ que alcançaram uma proteção de 99,93%. Além disso, reduziu significativamente a taxa de corrosão e o atrito durante os testes de tribocorrosão em PBS. Com base nos resultados positivos, a rota alternativa de deposição eletroquímica de TiO_2 e CaP provou ser uma opção viável para possíveis aplicações em biomedicina.

A Figura 9.2 mostra o *graphical abstract* do artigo publicado na *Metals* sobre o Sistema 3. Maiores informações podem ser obtidas em SANTOS^b *et. al.* (2023).

Figura 9.2: Graphical abstract do artigo: *A Tribological Investigation of the Titanium Oxide and Calcium Phosphate Coating Electrochemical Deposited on Titanium.*



FONTE: SANTOS^b *et. al.* (2023).

A liga de Ti-15Zr-5Mo apresentou o melhor desempenho na resistência à corrosão e tribocorrosão, tornando-se uma possível substituta para implantes comerciais que possuem problemas de rejeição e toxicidade em pacientes. Essa liga apresentou desempenho superior em comparação com outras ligas novas desenvolvidas, incluindo Ti-10Nb-8Zr-6Zr com e sem ECAP e Ti-15Zr. E com relação aos três revestimentos estudados, a combinação de TiO₂ e CaP foi o que teve melhor desempenho. Nesse contexto, a pesquisa alcançou os objetivos propostos tanto no desenvolvimento das ligas e dos revestimentos, quanto na caracterização das propriedades mecânicas, estruturais, microestrutural e principalmente na caracterização eletroquímica e de tribocorrosão.

Capítulo 10:

Perspectivas Futuras

Como perspectivas futuras, apresenta-se as seguintes sugestões: realizar a modificação da superfície das ligas Ti-15Zr e Ti-15Zr-5Mo; realizar testes de molhabilidade nas ligas Ti-15Zr e Ti-15Zr-5Mo; estudar a influência eletroquímica e de tribocorrosão em ligas do sistema Ti-Zr-Mo com outras concentrações; avaliar a influência na superfície por impedância eletroquímica nos revestimentos; realizar microscopia de Força Atômica (AFM) nos revestimentos estudados; explorar revestimentos com outros óxidos; explorar os estudos em outros meios além do PBS como em ambiente inflamatório, por exemplo, e fabricar biomateriais usando abordagens eletroquímicas.

Referências

- ABDO, J. Materials Sliding Wear Model Based on Energy Dissipation. *Mech. Adv. Mater. Struct.* 2014, 22, 298–304. <https://doi.org/10.1080/15376494.2014.915631>.
- ABOLUSORO, Olatunji P.; AKINLABI, Esther T.. Tribocorrosion Measurements and Behaviour in Aluminium Alloys: an overview. *Journal Of Bio- And Tribo-Corrosion*, [S.L.], v. 6, n. 4, p. 1-15, 25 jul. 2020. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s40735-020-00393-4>.
- ALHARBI, Hamad F.; BAHRI, Yassir A.; SHERIF, El-Sayed M.. Influence of Zirconium on the Corrosion Passivation of Titanium in Simulated Body Fluid. *Crystals*, [S.L.], v. 11, n. 11, p. 1391, 15 nov. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/cryst11111391>.
- ALMANZA, E.; PÉREZ, M.J.; RODRÍGUEZ, N.A.; MURR, L.e.. Corrosion resistance of Ti-6Al-4V and ASTM F75 alloys processed by electron beam melting. *Journal Of Materials Research and Technology*, [S.L.], v. 6, n. 3, p. 251-257, jul. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2017.05.003>.
- ALVES, A C; OLIVEIRA, F; WENGER, F; PONTTHIAUX, P; CELIS, J-P; A ROCHA, L. Tribocorrosion behaviour of anodic treated titanium surfaces intended for dental implants. *Journal Of Physics D: Applied Physics*, [S.L.], v. 46, n. 40, p. 404001, 19 set. 2013. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/46/40/404001>.
- ALVES, Sofia A.; ROSSI, André L.; RIBEIRO, Ana R.; TOPTAN, Fatih; PINTO, Ana M.; CELIS, Jean-Pierre; SHOKUH FAR, Tolou; ROCHA, Luís A.. Tribo-electrochemical behavior of bio-functionalized TiO₂ nanotubes in artificial saliva: understanding of degradation mechanisms. *Wear*, [S.L.], v. 384-385, p. 28-42, ago. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2017.05.005>.
- AMPADI RAMACHANDRAN, R.; BARÃO, V. A. R.; MATOS, A. O.; CORDEIRO, J. M.; GRANDINI, C. R.; SUKOTJO, C.; MATHEW, M. T. Adequação da liga Ti-Zr para implantes dentários: investigação de tribocorrosão. *Revista de Bio- e Tribo-Corrosão*, [s. l.], v. 7, n. 4, p. 1–15, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40735-021-00588-3>.

- ASM INTERNATIONAL. Handbook: Friction, Lubrication, and Wear Technology. Volume 18. Ed. by Blau, P. J. Oak Ridge National Laboratory: ASM International Handbook Committee, 1992.
- ASSERGHINE, A.; FILOTÁS, D.; NÉMETH, B.; NAGY, L.; NAGY, G. Comunicações Eletroquímicas Microscopia eletroquímica de varredura potenciométrica para monitorar a distribuição de pH durante a auto-cicatrização da camada passiva de dióxido de titânio em implante de raiz dentária de titânio exposto a buffered fisiológico (PBS) med. Electrochemistry Communications, [s. l.], v. 95, n. julho, p. 1–4, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.08.008>.
- ASSIS, Sérgio Luiz de; WOLYNEC, Stephan; COSTA, Isolda. Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques. *Electrochimica Acta*, [S.L.], v. 51, n. 8-9, p. 1815-1819, jan. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.121>.
- ASTM F67. Especificação padrão para titânio não ligado, para aplicações de implantes cirúrgicos. ASTM Internacional, [s. l.], p. 1–5, 2006.
- BANDYOPADHYAY, Amit; MITRA, Indranath; GOODMAN, Stuart B.; KUMAR, Mukesh; BOSE, Susmita. Improving biocompatibility for next generation of metallic implants. *Progress In Materials Science*, [S.L.], v. 133, p. 101053-101089, mar. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2022.101053>.
- BARÃO, V. A. R.; RAMACHANDRAN, R. A.; MATOS, A. O.; BADHE, R. V.; GRANDINI, C. R.; SUKOTJO, C.; OLIVEIRA, D.; MATHEW, M. Predição de processos de tribocorrosão em implantes dentários à base de titânio usando a técnica de emissão acústica: Resultado inicial. *Ciência e Engenharia de Materiais: C*, [s. l.], v. 123, p. 112000, 2021.
- BASAVARAJAPPA, P. N. B.; HEGDE, MUDUVALLI MAHABALA RAJATH; RAJENDRACHARI, SHASHANKA; SURENDRANATHAN, A. O. Investigação de Propriedades Estruturais e Mecânicas da Liga TiMgSr Nanoestruturada para Aplicações Biomédicas. *Biointerface Research em Química Aplicada*, [s. l.], v. 13, n. 2, p. 1–12, 2023. Disponível em: <https://biointerfaceresearch.com/wp-content/uploads/2022/03/BRIAC132.118.pdf>.

- BAUER, José Roberto de Oliveira. Propriedades mecânicas do titânio comercialmente puro e da liga Ti-6Al-4V fundidos em diferentes ambientes. Usp, São Paulo, v. 1, n. 1, p. 1-62, maio 2007. Universidade de São Paulo, Agência USP de Gestão da Informação Acadêmica (AGUIA). <http://dx.doi.org/10.11606/t.23.2007.tde-02012008-153128>.
- BEHERA, R.; DAS, A.; PAMU, D.; PANDEY, L.; SANKAR, M. Mechano-tribological properties and in vitro bioactivity of biphasic calcium phosphate coating on Ti-6Al-4V. J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 2018, 86, 143–157. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2018.06.020>.
- BENEA, Lidia; DANAILA, Eliza; DUMITRASCU, Valentin Marian; PONTIAUX, Pierre. The effect of anodic oxidation treatment of Ti-10Zr alloy on tribocorrosion behavior in a simulated physiological solution. 2015 E-Health And Bioengineering Conference (Ehb), [S.L.], p. 1-4, nov. 2015. IEEE. <http://dx.doi.org/10.1109/ehb.2015.7391574>.
- BERTOLI, Isadora Rossi; FILGUEIRA, Marcello; FERREIRA, Lucas Moreira; SOUSA, Lucíola Lucena de; MARIANO, Neide Aparecida; RAMOS, Alfeu Saraiva; NUNES, Carlos Angelo; SANTOS, Claudinei dos; RAMOS, Erika Coaglia Trindade. Microstructure and corrosion behavior in SBF medium of spark plasma sintered Ti-xZr-20Si-10B (x = 5, 7, 10, 15, 20 at.-%) alloys. Journal Of Alloys And Compounds, [S.L.], v. 797, p. 1157-1162, ago. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.196>
- BERTON, Elisiane Maria; KURELO, Bruna Corina Emanuely Schibichieski; ROVANI, Ane Cheila; COUSSEAU, Tiago; NEVES, Julio Cesar Klein das; PINTAUDE, Giuseppe; BORGES, Paulo César. Transitional behavior in sliding wear of martensitic layer obtained with SHPTN process on AISI 409 steel. Surface Topography: Metrology and Properties, [S.L.], v. 10, n. 2, p. 024006, 1 jun. 2022. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/2051-672x/ac7b3a>.
- BIJUKUMAR, D. R.; SALUNKHE, S.; ZHENG, G.; BARBA, M.; SALÃO, D. J.; POURZAL, R.; MATHEW, M. T. Partículas de desgaste induzem um novo fenótipo de macrófago com o potencial de acelerar a corrosão do material dentro de interfaces de substituição total do quadril. Acta Biomaterialia, [s. l.], v. 101, p. 586–597, 2020.
- BISWAS, P.; BAPANAPALLE, C. O.; DIXIT, A. R.; SAHOO, R. R.; GHOSH, J.; MEIKAP, A. K. Investigação microestrutural e tribo-mecânica de ligas binárias

- Ti-Zr como fundidas. *Materiais Hoje: Anais*, [s. l.], v. 66, n. xxxx, p. 3775–3783, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.06.107>.
- BLAU, P.J. The significance and use of the friction coefficient. *Tribol. Int.* 2001, 34, 585–591. [https://doi.org/10.1016/s0301-679x\(01\)00050-0](https://doi.org/10.1016/s0301-679x(01)00050-0).
- BOCCHETTA, Patrizia; CHEN, Liang-Yu; TARDELLI, Juliana Dias Corpa; REIS, Andréa Cândido dos; ALMERAYA-CALDERÓN, Facundo; LEO, Paola. Passive Layers and Corrosion Resistance of Biomedical Ti-6Al-4V and β -Ti Alloys. *Coatings*, [S.L.], v. 11, n. 5, p. 487-519, 21 abr. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/coatings11050487>
- BOLAT, G.; MARECI, D.; CHELARIU, R.; IZQUIERDO, J.; GONZÁLEZ, S.; SOUTO, R. M. Investigação do comportamento eletroquímico de ligas de TiMo em soluções fisiológicas simuladas. *Electrochimica Acta*, [s. l.], v. 113, p. 470–480, 2013.
- BUCIUMEANU, M.; BAGHERI, A.; SHAMSAEI, N.; THOMPSON, S.M.; SILVA, F.s.; HENRIQUES, B.. Tribocorrosion behavior of additive manufactured Ti-6Al-4V biomedical alloy. *Tribology International*, [S.L.], v. 119, p. 381-388, mar. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2017.11.032>.
- BăLŃATU, M s; VIZUREANU, P; BăLŃATU, I; NERGIS, D D Burduhos; ACHITEI, D C; PERJU, M C. Electrochemical Behaviour of Ti-Mo Alloys for Medical Application in Biological Solution. *Iop Conference Series: Materials Science and Engineering*, [S.L.], v. 877, n. 1, p. 012031-012036, 1 jun. 2020. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899x/877/1/012031>.
- ÇAHA, I.; ALVES, A.; AFFONÇO, L.; DA SILVA, J.; RODRIGUES, I.; GRANDINI, C.; ROCHA, L.; PINTO, A.; LISBOA-FILHO, P.; TOPTAN, F. Degradation behaviour of Ti-12Nb alloy coated with ZnO/TiN double layer. *Surf. Coat. Technol.* 2021, 413, 127104. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127104>.
- ÇAHA, I.; ALVES, A.C.; AFFONÇO, L.J.; LISBOA-FILHO, P.N.; SILVA, J.H.D.; ROCHA, L.A.; PINTO, A.M.P.; TOPTAN, F.; Corrosion and tribocorrosion behaviour of titanium nitride thin films grown on titanium under different deposition times; *Surface & Coatings Technology*; 2019.
- CAI, FEI; et al. Effect of inserting the Zr layers on the tribo-corrosion behavior of Zr/ZrN multilayer coatings on titanium al-loys. *Corros. Sci.* 2023, 213, 111002.
- CAPELLATO, P.; SACHS, D.; VILELA, F.B.; MELO, M.M.; SILVA, G.; RODRIGUES, G.; ZAVAGLIA, C.A.D.C.; NAKAZATO, R.Z.; CLARO,

- A.P.R.A. Influence of Annealing Temperature on Corrosion Resistance of TiO₂ Nanotubes Grown on Ti–30Ta Alloy. *Metals* 2020, 10, 1106. <https://doi.org/10.3390/met10081106>.
- CARDOSO, G. C.; DE ALMEIDA, G. S.; CORRÊA, D. O. G.; ZAMBUZZI, W. F.; BUZALAF, M. A. R.; CORREA, D. R. N.; GRANDINI, C. R. Preparação e caracterização de novas ligas de Ti-Mo-Nb fundidas para aplicações biomédicas. *Relatórios Científicos*, [s. l.], v. 12, n. 1, p. 1–9, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-022-14820-8>.
- CHERAGHALI, B.; GHASEMI, H. M.; ABEDINI, M.; YAZDI, R. Revestimento contendo oxigênio funcionalmente graduado em CP-titânio para bioaplicações: caracterização, biocompatibilidade e comportamento de tribocorrosão. *Revista de Pesquisa e Tecnologia de Materiais*, [s. l.], v. 21, p. 104–120, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.09.001>.
- CHUI, Pengfei; JING, Ran; ZHANG, Fenggang; LI, Jianghua; FENG, Tian. Mechanical properties and corrosion behavior of β -type Ti-Zr-Nb-Mo alloys for biomedical application. *Journal Of Alloys And Compounds*, [S.L.], v. 842, p. 155693-155706, nov. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155693>.
- CHURAKOVA, A; GUNDEROV, D V; RAAB, G I; PROKOSHIN, S D; A SHEREMETYEYEV, V; LISBOA FILHO, Paulo N; PEDRO, João; CLARO, Ana Paula Rosifini Alves. Influence of ECAP on the structure and properties of Ti18Zr15Nb and Ti10Mo8Nb6Zr alloys for medical application. *Iop Conference Series: Materials Science and Engineering*, [S.L.], v. 1014, p. 012006-012010, 30 jan. 2021. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899x/1014/1/012006>.
- ÇOMAKLI, O.; YAZICI, M.; YETIM, T.; YETIM, A.; ÇELİK, A. Effect of Ti amount on wear and corrosion properties of Ti-doped Al₂O₃ nanocomposite ceramic coated CP titanium implant material. *Ceram. Int.* 2018, 44, 7421–7428. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.046>.
- CORDEIRO, J. M.; PANTAROTO, H. N.; PASCHOALETO, E. M.; RANGEL, E. C.; CRUZ, N. C. d.; SUKOTJO, C.; BARÃO, V. A. R. Síntese de revestimento biofuncional para uma liga TiZr: Caracterizações superficiais, eletroquímicas e biológicas. *Ciência de Superfície Aplicada*, [s. l.], v. 452, p. 268–278, 2018.

- CORREA, D. R. N.; KURODA, P. A. B.; GRANDINI, C. R.; ROCHA, L. A.; OLIVEIRA, F. G. M.; ALVES, A. C.; TOPTAN, F. Comportamento de tribocorrosão de ligas à base de Ti-15Zr do tipo β . *Materiais Cartas*, [s. l.], v. 179, p. 118–121, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2016.05.045>.
- CORREA, D. R. N.; KURODA, P. A. B.; LOURENÇO, M. L.; FERNANDES, C. J. C.; BUZALAF, M. A. R.; ZAMBUZZI, W. F.; GRANDINI, C. R. Desenvolvimento de ligas Ti-15Zr-Mo para aplicação como dispositivos biomédicos implantáveis. *Revista de Ligas e Compostos*, [s. l.], v. 749, p. 163–171, 2018.
- CORREA, D. R. N.; ROCHA, L. A.; DONATO, T. A. G.; SOUSA, K. S. J.; GRANDINI, C. R.; AFONSO, C. R. M.; DOI, H.; TSUTSUMI, Y.; HANAWA, T. Sobre a biocompatibilidade mecânica de ligas à base de Ti-15Zr para uso potencial como implantes de suporte de carga. *Revista de Pesquisa e Tecnologia de Materiais*, [s. l.], v. 9, n. 2, p. 1241–1250, 2020.
- CORREA, D. R. N.; ROCHA, L. A.; GRANDINI, C. R. Espectroscopia mecânica de ligas à base de Ti-15Zr com adição de Mo. *Pesquisa de Materiais*, [s. l.], v. 20, n. 3, p. 688–693, 2017.
- CORREA, D. R. N.; VICENTE, F. B.; ARAÚJO, R. O.; LOURENÇO, M. L.; KURODA, P. A. B.; BUZALAF, M. A. R.; GRANDINI, C. R. Efeito dos elementos substitutivos sobre a microestrutura das ligas dos sistemas Ti-15Mo-Zr e Ti-15Zr-Mo. *Revista de Pesquisa e Tecnologia de Materiais*, [s. l.], v. 4, n. 2, p. 180–185, 2015.
- CORREA, D.R.N.; KURODA, P.A.B.; GRANDINI, C.R.; ROCHA, L.A.; OLIVEIRA, F.G.M.; ALVES, A.C.; TOPTAN, F.. Tribocorrosion behavior of β -type Ti-15Zr-based alloys. *Materials Letters*, [S.L.], v. 179, p. 118-121, set. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2016.05.045>.
- CORREA, D.R.N.; KURODA, P.A.B.; LOURENÇO, M.L.; FERNANDES, C.J.C.; BUZALAF, M.A.R.; ZAMBUZZI, W.F.; GRANDINI, C.R.; Development of Ti-15Zr-Mo alloys for applying as implantable biomedical devices Submitted to *Biomed. Mater.* 749; 2018.
- COSTA, A.; SOUSA, L.; ALVES, A.; TOPTAN, F. Tribocorrosion behaviour of bio-functionalized porous Ti surfaces obtained by two-step anodic treatment. *Corros. Sci.* 2020, 166, 108467. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108467>.

- COSTA, B. C.; ALVES, A. C.; TOPTAN, F.; PINTO, A. M.; GRENO, L.; FERNANDES, M. H.; PETROVYKH, D. Y.; ROCHA, L. A.; LISBOA-FILHO, P. N. Efeitos da exposição de partículas de desgaste à base de titânio isentas de endotoxinas a osteoblastos humanos. *Revista do Comportamento Mecânico de Materiais Biomédicos*, [s. l.], v. 95, p. 143–152, 2019.
- COSTA, N. A.; CORREA, D. R. N.; LISBOA-FILHO, P. N.; SOUSA, T. S. P.; GRANDINI, C. R.; ROCHA, L. A. Influência do molibdênio nas características de filmes de óxidos produzidos por oxidação por micro-arco em ligas à base de Ti-15Zr. *Tecnologia de Superfícies e Revestimentos*, [s. l.], v. 408, p. 126856, 2021.
- CUI, N.; SILVA, S.; XU, T.; SOL, W.; LV, B.; ZHANG, S.; NIU, H. Resistência de uma nova liga de titânio extrudido. [s. l.], 2022.
- DA SILVA FL, ANTONINI LM, VEGA MRO, et al (2020) A New Ternary Alloy Ti26Zr24Nb for Biomedical Application: Behavior in Corrosion, Wear, and Tribocorrosion. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion* 6:. <https://doi.org/10.1007/s40735-020-00376-5>
- FATHYUNES, L.; KHALIL-ALLAFI, J.; MOOSAVIFAR, M. Development of graphene oxide/calcium phosphate coating by pulse electrodeposition on anodized titanium: Biocorrosion and mechanical behavior. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2018, 90, 575–586. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2018.11.011>.
- FAZEL, M.; SALIMIJAZI, H.R.; SHAMANIAN, M. Improvement of Corrosion and Tribocorrosion Behavior of Pure Titanium by Subzero Anodic Spark Oxidation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018, 10, 15281–15287. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b02331>.
- FELIU, Sebastián. Electrochemical Impedance Spectroscopy for the Measurement of the Corrosion Rate of Magnesium Alloys: brief review and challenges. **Metals**, [S.L.], v. 10, n. 6, p. 775, 10 jun. 2020. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/met10060775>.
- FERREIRA, Danilo Fontes; ALMEIDA, Sérgio Matheus Ale; SOARES, Renata Braga; JULIANI, Luciano; BRACARENSE, Alexandre Queiroz; LINS, Vanessa de Freitas Cunha; JUNQUEIRA, Rosa Maria Rabelo. Synergism between mechanical wear and corrosion on tribocorrosion of a titanium alloy in a Ringer solution. *Journal Of*

- Materials Research And Technology, [S.L.], v. 8, n. 2, p. 1593-1600, abr. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.11.004>.
- FEYZI, Mohsen; FALLAHNEZHAD, Khosro; TAYLOR, Mark; HASHEMI, Reza. The Tribocorrosion Behaviour of Ti-6Al-4 V Alloy: the role of both normal force and electrochemical potential. Tribology Letters, [S.L.], v. 70, n. 3, p. 1-17, 21 jun. 2022. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11249-022-01624-0>.
- FONTES, A.C.C.A.; SOPCHENSKI, L.; LAURINDO, C.A.H.; TORRES, R.D.; POPAT, K.C.; SOARES, P. Annealing Temperature Effect on Tribocorrosion and Biocompatibility Properties of TiO₂ Nanotubes. J. Bio Tribo-Corros. 2020, 6, 64. <https://doi.org/10.1007/s40735-020-00363-w>.
- GAO, A.; HANG, R.; BAI, L.; TANG, B.; CHU, P.K. Electrochemical surface engineering of titanium-based alloys for biomedical application. Electrochim. Acta 2018, 271, 699–718. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.180>.
- GINDRI, I. M.; SIDDIQUI, D. A.; FRIZZO, C. P.; MARTINS, M. A. P.; RODRIGUES, D. C. Melhoria do desempenho tribológico e anticorrosivo de superfícies de titânio revestidas com líquidos iônicos dicacionais à base de imidazólio. RSC Avanços, [s. l.], v. 6, n. 82, p. 78795–78802, 2016.
- GOPI, D.; INDIRA, J.; KAVITHA, L. A comparative study on the direct and pulsed current electrodeposition of hydroxyapatite coatings on surgical grade stainless steel. Surf. Coat. Technol. 2012, 206, 2859–2869. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.12.011>.
- HACISALIHOGU, I.; SAMANCIOGLU, A.; YILDIZ, F.; PURCEK, G.; ALSARAN, A. Propriedades de tribocorrosão de diferentes tipos de ligas de titânio em fluido corporal simulado. Desgaste, [s. l.], v. 332–333, p. 679–686, 2015.
- HACISALIHOGU, I.; SAMANCIOGLU, A.; YILDIZ, F.; PURCEK, G.; ALSARAN, A.. Tribocorrosion properties of different type titanium alloys in simulated body fluid. Wear, [S.L.], v. 332-333, p. 679-686, maio 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2014.12.017>.
- HALL, D.J.; POURZAL, R.; LUNDBERG, H.J.; MATHEW, M.T.; JACOBS, J.J.; URBAN, R.M. Mechanical, chemical and biological damage modes within head-neck tapers of CoCrMo and Ti6Al4V contemporary hip replacements. J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater. 2017, 106, 1672–1685. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.33972>.

- HANIEF, M.; WANI, M.F.. Effect of surface roughness on wear rate during running-in of En31-steel: model and experimental validation. *Materials Letters*, [S.L.], v. 176, p. 91-93, ago. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2016.04.087>.
- HATT, O.; LOMAS, Z.; THOMAS, M.; JACKSON, M. The effect of titanium alloy chemistry on machining induced tool crater wear characteristics. *Wear* 2018, 408-409, 200–207. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2018.05.020>.
- HUI, Tiantian; KUBACKI, Gregory W.; GILBERT, Jeremy L.. Voltage and wear debris from Ti-6Al-4V interact to affect cell viability during in-vitro fretting corrosion. *Journal Of Biomedical Materials Research Part A*, [S.L.], v. 106, n. 1, p. 160-167, 26 set. 2017. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/jbm.a.36220>.
- HUQ, M.; CELIS, J.-P. Expressing wear rate in sliding contacts based on dissipated energy. *Wear* 2002, 252, 375–383. [https://doi.org/10.1016/s0043-1648\(01\)00867-5](https://doi.org/10.1016/s0043-1648(01)00867-5).
- INO, Kosuke; OZAWA, Fumisato; DANG, Ning; HIRAMOTO, Kaoru; HINO, Shodai; AKASAKA, Rise; NASHIMOTO, Yuji; SHIKU, Hitoshi. Biofabrication Using Electrochemical Devices and Systems. *Advanced Biosystems*, [S.L.], v. 4, n. 4, p. 1900234-1900250, 29 jan. 2020. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/adbi.201900234>.
- ISHIKAWA, K.; GARSKAITE, E.; KAREIVA, A. Sol–gel synthesis of calcium phosphate-based biomaterials—A review of environmentally benign, simple, and effective synthesis routes. *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* 2020, 94, 551–572. <https://doi.org/10.1007/s10971-020-05245-8>.
- JAHANGIRI, M.; HASHEMPOUR, M.; RAZAVIZADEH, H.; REZAIE, H. A new method to investigate the sliding wear behaviour of materials based on energy dissipation: W–25 wt% Cu composite. *Wear* 2012, 274–275, 175–182. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2011.08.023>.
- JAWED, Syed Faraz; RABADIA, Chirag Dhirajlal; KHAN, Muhammad Ahmed; KHAN, Saad Jawaid. Effect of Alloying Elements on the Compressive Mechanical Properties of Biomedical Titanium Alloys: a systematic review. *Acs Omega*, [S.L.], v. 7, n. 34, p. 29526-29542, 15 ago. 2022. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acsomega.2c02096>.
- Jl, P. F.; LI, B.; LIU, S. G.; ZHANG, X.; SILVA, B. H.; ZHANG, X. Y.; MA, M. Z.; LIU, R. P. Controle do comportamento de corrosão da liga Ti-Zr por ajuste da

- fração de volume de fase α/β e morfologia da fase β . *Revista de Ligas e Compostos*, [s. l.], v. 825, p. 154153, 2020.
- JI, P.; LIU, S.; SILVA, C.; XU, K.; WANG, Z.; SILVA, B.; LI, B.; YANG, Y. J.; LIU, R. Efeito sinérgico da adição de Zr e refinamento de grãos na resistência à corrosão e comportamento de corrosão por pites de ligas monofásicas à base de Ti-Zr de α . *Revista de Ligas e Compostos*, [s. l.], v. 896, 2022.
- JUECHTER, V.; FRANKE, M.; MERENDA, T.; STICH, A.; KÖRNER, C.; SINGER, R. Additive manufacturing of Ti-45Al-4Nb-C by selective electron beam melting for automotive applications. *Addit. Manuf.* 2018, 22, 118–126. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.05.008>.
- KAKAEI, K.; ESRAFILI, M. D.; EHSANI, A. Grafeno e propriedades anticorrosivas. *Interface Ciência e Tecnologia*, [s. l.], v. 27, p. 303–337, 2019.
- KATIĆ, J.; ŠARIĆ, A.; DESPOTOVIĆ, I.; MATIJAKOVIĆ, N.; PETKOVIĆ, M.; PETROVIĆ, . Bioactive Coating on Titanium Dental Implants for Improved Anticorrosion Protection: A Combined Experimental and Theoretical Study. *Coatings* 2019, 9, 612. <https://doi.org/10.3390/coatings9100612>.
- KOLKEN, H. M. A.; GARCIA, A. F.; DU PLESSIS, A.; RANS, C.; MIRZAALI, M. J.; ZADPOOR, A. A. Desempenho por fadiga de meta-biomateriais auxéticos. *Acta Biomaterialia*, [s. l.], v. 126, p. 511–523, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2021.03.015>.
- KOLLI, R.; DEVARAJ, Arun. A Review of Metastable Beta Titanium Alloys. *Metals*, [S.L.], v. 8, n. 7, p. 506, 30 jun. 2018. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/met8070506>.
- KONATU, R. T.; DOMINGUES, D. D.; ESCADA, A. L. A.; CHAVES, J. A. M.; NETIPANYJ, M. F. D.; NAKAZATO, R. Z.; POPAT, K. C.; GRANDINI, C. R.; ALVES CLARO, A. P. R. Síntese e caracterização de nanotubos de TiO₂ auto-organizados cultivados em superfície de liga Ti-15Zr para melhorar a resposta celular. *Superfícies e Interfaces*, [s. l.], v. 26, p. 101439, 2021.
- LI, Jianwei; WONGSA-NGAM, Jittraporn; XU, Jie; SHAN, Debin; GUO, Bin; LANGDON, Terence G.. Wear resistance of an ultrafine-grained Cu-Zr alloy processed by equal-channel angular pressing. *Wear*, [S.L.], v. 326-327, p. 10-19, mar. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2014.12.022>.
- LI, Peiyou; MA, Xindi; TONG, Ting; WANG, Yongshan. Microstructural and mechanical properties of β -type Ti–Mo–Nb biomedical alloys with low elastic

- modulus. *Journal Of Alloys And Compounds*, [S.L.], v. 815, p. 152412, jan. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152412>.
- Li, T.-T.; Ling, L.; Lin, M.-C.; Peng, H.-K.; Ren, H.-T.; Lou, C.-W.; Lin, J.-H. Recent advances in multifunctional hydroxyapatite coating by electrochemical deposition. *J. Mater. Sci.* 2020, 55, 6352–6374. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04467-z>.
- Li, Y.; Su, K.; Bai, P.; Wu, L. Microstructure and property characterization of Ti/TiBCN reinforced Ti based composite coatings fabricated by laser cladding with different scanning speed. *Mater. Charact.* 2019, 159, 110023. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.110023>.
- LIU, B.; YU, W.-L.; XIAO, G.-Y.; CHEN, C.-Z.; LU, Y.-P. Comparative investigation of hydroxyapatite coatings formed on titanium via phosphate chemical conversion. *Surf. Coat. Technol.* 2021, 413, 127093. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127093>.
- LIU, J.; WANG, R.; WANG, H.; WANG, Y.; LV, D.; DIAO, P.; FENG, S.; GAO, Y. Biomechanical Comparison of a New Memory Compression Alloy Plate versus Traditional Titanium Plate for Anterior Cervical Discectomy and Fusion: A Finite Element Analysis. *BioMed Res. Int.* 2020, 2020, 5769293. <https://doi.org/10.1155/2020/5769293>.
- LIU, Ming; WANG, Zhenguo; SHI, Chunbao; WANG, Lvwu; XUE, Xianda. Corrosion and wear behavior of Ti-30Zr alloy for dental implants. *Materials Research Express*, [S.L.], v. 6, n. 8, p. 1-8, 31 maio 2019. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/2053-1591/ab24ac>.
- LIU, Rui; CUI, Yu; LIU, Li; ZHANG, Bo; WANG, Fuhui. A primary study of the effect of hydrostatic pressure on stress corrosion cracking of Ti-6Al-4V alloy in 3.5% NaCl solution. *Corrosion Science*, [S.L.], v. 165, p. 108402-108411, abr. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108402>.
- LOTO, Roland Tolulope. Pitting Corrosion Resistance and Inhibition of Lean Austenitic Stainless Steel Alloys. *Austenitic Stainless Steels - New Aspects*, [S.L.], 20 dez. 2017. InTech. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.70579>.
- LU, J.; YU, H.; CHEN, C. Biological properties of calcium phosphate biomaterials for bone repair: A review. *RSC Adv.* 2018, 8, 2015–2033. <https://doi.org/10.1039/c7ra11278e>.

- LUKÁCS, Z.; KRISTÓF, T. Determinação de parâmetros cinéticos a partir de uma nova aproximação quadrática da equação de Butler-Volmer. *Jornal de Química Eletroanalítica*, [s. l.], v. 918, p. 116443, 2022.
- MAKURAT-KASPROLEWICZ, Balbina; OSSOWSKA, Agnieszka. Recent advances in electrochemically surface treated titanium and its alloys for biomedical applications: a review of anodic and plasma electrolytic oxidation methods. *Materials Today Communications*, [S.L.], v. 34, p. 105425-105455, mar. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.105425>.
- MALEKI-GHALEH, H.; KHALIL-ALLAFI, J. Effect of hydroxyapatite-titanium-MWCNTs composite coating fabricated by electrophoretic deposition on corrosion and cellular behavior of NiTi alloy. *Mater. Corros.* 2019, 70, 2128–2138. <https://doi.org/10.1002/maco.201910940>.
- MANHABOSCO, T. M.; TAMBORIM, S. M.; DOS SANTOS, C. B.; MÜLLER, I. L. Caracterização tribológica, eletroquímica e tribo-eletroquímica de Ti6Al4V nu e nitretado em solução simulada de fluido corporal. *Ciência da corrosão*, [s. l.], v. 53, n. 5, p. 1786–1793, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2011.01.057>.
- MARQUES, I. da S. V.; ALFARO, M. F.; CRUZ, N. C. da; MESQUITA, M. F.; SUKOTJO, C.; MATEUS, M. T.; BARÃO, V. A. R. Comportamento da tribocorrosão de filmes biofuncionais de óxido de titânio produzidos por oxidação a micro-arco: sinergismo e mecanismos. *Revista do Comportamento Mecânico de Materiais Biomédicos*, [s. l.], v. 60, p. 8–21, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmbbm.2015.12.030>.
- MATHEW, M. T.; PAI, P. Srinivasa; POURZAL, R.; FISCHER, A.; WIMMER, M. A.. Significance of Tribocorrosion in Biomedical Applications: overview and current status. *Advances In Tribology*, [S.L.], v. 2009, p. 1-12, 2009. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1155/2009/250986>.
- MATHEW, M.T.; UTH, T.; HALLAB, N.J.; POURZAL, R.; FISCHER, A.; WIMMER, M.A.; Construction of a tribocorrosion test apparatus for the hip joint: Validation, test methodology and analysis; *Wear*; 2011.
- MEDVEDEV, A. E.; MOLOTNIKOV, A.; LAPOVOK, R.; ZELLER, R.; BERNER, S.; HABERSETZER, P.; DALLA TORRE, F. Microestrutura e propriedades mecânicas da liga Ti-15Zr usada como material de implante dentário. *Revista do*

- Comportamento Mecânico de Materiais Biomédicos, [s. l.], v. 62, p. 384–398, 2016.
- MEHKRI, S.; ABISHEK, N. R.; SUMANTO, K. S.; REKHA, N. Estudo da Tribocorrosão que ocorre no implante e na liga do implante Interface: Materiais de implante dentário. *Materiais Hoje: Anais*, [s. l.], v. 44, p. 157–165, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.550>.
- MESSOUS, R.; HENRIQUES, B.; BOUSBAA, H.; SILVA, F.S.; TEUGHEL, W.; SOUZA, J.C.M. Cytotoxic effects of submicron- and nano-scale titanium debris released from dental implants: An integrative review. *Clin. Oral Investig.* 2021, 25, 1627–1640. <https://doi.org/10.1007/s00784-021-03785-z>.
- MOHAN, P.; RAJAK, D. K.; PRUNCU, C. I.; BEHERA, A.; AMIGÓ-BORRÁS, V.; ELSHALAKANY, A. B. Influência da estabilidade β -fase em ligas elementares misturadas de Ti-Mo e Ti-Mo-Zr. *Micron*, [s. l.], v. 142, p. 102992, 2021.
- MOKABBER, T.; ZHOU, Q.; VAKIS, A.; VAN RIJN, P.; PEI, Y. Mechanical and biological properties of electrodeposited calcium phosphate coatings. *Mater. Sci. Eng. C* 2019, 100, 475–484. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.03.020>.
- MORE, N.s.; DIOMIDIS, N.; PAUL, S.N.; ROY, M.; MISCHLER, S.. Tribocorrosion behavior of β titanium alloys in physiological solutions containing synovial components. *Materials Science And Engineering: C*, [S.L.], v. 31, n. 2, p. 400-408, mar. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2010.10.021>.
- NABAVI, H. Fakhr; ALIOFKHAZRAEI, M.. Morphology, composition and electrochemical properties of bioactive-TiO₂/HA on CP-Ti and Ti6Al4V substrates fabricated by alkali treatment of hybrid plasma electrolytic oxidation process (estimation of porosity from EIS results). *Surface And Coatings Technology*, [S.L.], v. 375, p. 266-291, out. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.07.032>.
- NÓÑEZ, Yamid; MAFRA, Marcio; MORALES, Rigoberto E.; BORGES, Paulo César; PINTAUDE, Giuseppe. The effect of plasma nitriding on the synergism between wear and corrosion of SAF 2205 duplex stainless steel. *Industrial Lubrication And Tribology*, [S.L.], v. 72, n. 9, p. 1117-1122, 7 fev. 2020. Emerald. <http://dx.doi.org/10.1108/ilt-08-2019-0302>.
- NICHOLSON, J.W. Titanium Alloys for Dental Implants: A Review. *Prosthesis* 2020, 2, 100–116. <https://doi.org/10.3390/prosthesis2020011>.

- NNAMCHI, Paul S.; OBAYI, C.s.; TODD, Iain; RAINFORTH, M.W.. Mechanical and electrochemical characterisation of new Ti–Mo–Nb–Zr alloys for biomedical applications. *Journal Of The Mechanical Behavior Of Biomedical Materials*, [S.L.], v. 60, p. 68-77, jul. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmbbm.2015.12.023>.
- PAVLOVIĆ, M.R.P.; ERAKOVIĆ, S.G.; PAVLOVIĆ, M.M.; STEVANOVIĆ, J.S.; PANIĆ, V.V.; IGNJATOVIĆ, N.L. Anaphoretical/oxidative approach to the in-situ synthesis of adherent hydroxyapatite/titanium oxide composite coatings on titanium. *Surf. Coat. Technol.* 2018, 358, 688–694. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.12.003>.
- PEREIRA JÚNIOR, A. Caracterização microestrutural e mecânica da liga Ti10Mo8Nb6Zr para aplicações biomédicas - Guaratinguetá, 2019.
- PINTO, B. O.; TORRENTO, J. E.; GRANDINI, C. R.; GALINDO, E. L.; PINTÃO, C. A. F.; SANTOS, A. A.; LISBOA-FILHO, P. N.; PONTES, F. M. L.; CORREA, D. R. N.. Development of Ti–Al–V alloys for usage as single-axis knee prostheses: evaluation of mechanical, corrosion, and tribocorrosion behaviors. *Scientific Reports*, [S.L.], v. 13, n. 1, p. 1-11, 16 mar. 2023. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-023-31548-1>.
- POHRELYUK, I.M.; SHEYKIN, S.e.; PADGURSKAS, J.; LAVRYS, S.M.. Wear resistance of two-phase titanium alloy after deformation-diffusion treatment. *Tribology International*, [S.L.], v. 127, p. 404-411, nov. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2018.06.011>.
- PRANDO, Davide; NICOLIS, Davide; PEDEFERRI, Mariapia; ORMELLESE, Marco. Pitting corrosion on anodized titanium: effect of halides. *Materials And Corrosion*, [S.L.], v. 69, n. 10, p. 1441-1446, 14 maio 2018. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/maco.201810171>.
- QARNI, Muhammad Jawad; SIVASWAMY, Giribaskar; ROSOCHOWSKI, Andrzej; BOCZKAL, Sonia. Effect of incremental equal channel angular pressing (I-ECAP) on the microstructural characteristics and mechanical behaviour of commercially pure titanium. *Materials & Design*, [S.L.], v. 122, p. 385-402, maio 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2017.03.015>.
- RAGANYA, Lerato; MOSHOKOA, Nthabiseng; OBADELE, Babatunde; MAKHATHA, Elizabeth; MACHAKA, Ronald. Microstructure and mechanical

- properties of Ti-Mo-Nb alloys designed using the cluster-plus-glue-atom model for orthopedic applications. *The International Journal Of Advanced Manufacturing Technology*, [S.L.], v. 115, n. 9-10, p. 3053-3064, 3 jun. 2021. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s00170-021-07308-8>.
- RAHMATI, Maryam; SILVA, Eduardo A.; RESELAND, Janne E.; HEYWARD, Catherine A.; HAUGEN, Håvard J.. Biological responses to physicochemical properties of biomaterial surface. *Chemical Society Reviews*, [S.L.], v. 49, n. 15, p. 5178-5224, 2020. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/d0cs00103a>.
- RAJABI, Mehrangiz; MIRESMAEILI, Reza; ALIOFKHAZRAEI, Mahmood. Hardness and wear behavior of surface mechanical attrition treated titanium. *Materials Research Express*, [S.L.], v. 6, n. 6, p. 065003, 6 mar. 2019. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/2053-1591/ab0673>.
- RAMACHANDRAN, R.; NOSONOVSKY, M. Coupling of surface energy with electric potential makes superhydrophobic surfaces corrosion-resistant. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015, 17, 24988–24997. <https://doi.org/10.1039/c5cp04462f>.
- RAMACHANDRAN, R.A.; BARÃO, V.A.R.; MATOS, A.O.; CORDEIRO, J.M.; GRANDINI, C.R.; SUKOTJO, C.; MATHEW, M.T. Suitability of Ti–Zr Alloy for Dental Implants: Tribocorrosion Investigation. *J. Bio Tribo-Corros.* 2021, 7, 152. <https://doi.org/10.1007/s40735-021-00588-3>.
- RAMACHANDRAN, Remya Ampadi; BARÃO, Valentim A. R.; MATOS, Adaías Oliveira; CORDEIRO, Jairo Matozinho; GRANDINI, Carlos R.; SUKOTJO, Cortino; MATHEW, Mathew T.. Suitability of Ti–Zr Alloy for Dental Implants: tribocorrosion investigation. *Journal Of Bio- And Tribo-Corrosion*, [S.L.], v. 7, n. 4, p. 1-15, 4 out. 2021. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s40735-021-00588-3>.
- RAMALHO, A.; MIRANDA, J.C. The relationship between wear and dissipated energy in sliding systems. *Wear* 2006, 260, 361–367.
- RESHADI, F.; FARAJI, G.; BANIASSADI, M.; TAJEDDINI, M.. Surface modification of severe plastically deformed ultrafine grained pure titanium by plasma electrolytic oxidation. *Surface And Coatings Technology*, [S.L.], v. 316, p. 113-121, abr. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.03.016>.

- RODRIGUEZ-CALVILLO, P.; CABRERA, J.M.. Microstructure and mechanical properties of a commercially pure Ti processed by warm equal channel angular pressing. *Materials Science And Engineering: A*, [S.L.], v. 625, p. 311-320, fev. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2014.11.082>.
- ROSALES-LEAL, J.; RODRÍGUEZ-VALVERDE, M.; MAZZAGLIA, G.; RAMÓN-TORREGROSA, P.; DÍAZ-RODRÍGUEZ, L.; GARCÍA-MARTÍNEZ, O.; VALLECILLO-CAPILLA, M.; RUIZ, C.; CABRERIZO-VÍLCHEZ, M. Effect of roughness, wettability and morphology of engineered titanium surfaces on osteoblast-like cell adhesion. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2010, 365, 222–229. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.12.017>.
- RUNA, M. J.; MATEUS, M. T.; ROCHA, L. A. Resposta à tribocorrosão das ligas Ti6Al4V comumente utilizadas em caules femorais. *Tribologia Internacional*, [s. l.], v.68, p. 85–93, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2013.09.022>.
- SANTOS AA^a, TEIXEIRA J, PINTÃO CAF, CORREA DRN, GRANDINI CR, LISBOA-FILHO PN. Ti–15Zr and Ti–15Zr–5Mo Biomaterials Alloys: An Analysis of Corrosion and Tribocorrosion Behavior in Phosphate-Buffered Saline Solution. *Materials*. 2023; 16(5):1826. <https://doi.org/10.3390/ma16051826>.
- SANTOS AA^b, TEIXEIRA, J, FONZAR C, RANGEL E, CRUZ N, LISBOA-FILHO PN. A Tribological Investigation of the Titanium Oxide and Calcium Phosphate Coating Electrochemical Deposited on Titanium. *Metals* 2023, 13, 410. <https://doi.org/10.3390/met13020410>
- SAOOD, Modar; IBRAHIM, Khaled M; EL-KASHIF, Emad; SHOEIB, Madiha; ELSHALAKANY, Abobakr; MOHAMED, Mamdouh s. Mechanical behavior and corrosion properties of Ti-7Mo-8Nb alloy for biomedical applications. *Materials Research Express*, [S.L.], v. 8, n. 9, p. 095401-095412, 1 set. 2021. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/2053-1591/ac2346>.
- SCHMIDT, R.; GEBERT, A.; SCHUMACHER, M.; HOFFMANN, V.; VOSS, A.; PILZ, S.; UHLEMANN, M.; LODE, A.; GELINSKY, M. Electrodeposition of Sr-substituted hydroxyapatite on low modulus beta-type Ti-45Nb and effect on in vitro Sr release and cell response. *Mater. Sci. Eng. C* 2019, 108, 110425. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110425>.

- SEMETSE, L.; OBADELE, B.; RAGANYA, L.; GERINGER, J.; OLUBAMBI, P.A. Fretting corrosion behaviour of Ti-6Al-4V reinforced with zirconia in foetal bovine serum. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2019, 100, 103392. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2019.103392>.
- SHAHMOHAMMADI, P.; KHAZAEI, B.A. Characterization of Zn/Mg-enriched calcium phosphate coating produced by the two-step pulsed electrodeposition method on titanium substrate. *Surf. Interfaces* 2020, 22, 100819. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100819>.
- SHEYKHOLESLAMI, S.O.R.; KHALIL-ALLAFI, J.; FATHYUNES, L. PREPARATION, Characterization, and Corrosion Behavior of Calcium Phosphate Coating Electrodeposited on the Modified Nanoporous Surface of NiTi Alloy for Biomedical Applications. *Met. Mater. Trans. A* 2018, 49, 5878–5887. <https://doi.org/10.1007/s11661-018-4847-1>.
- Si, Y.; Liu, H.; Yu, H.; Jiang, X.; Sun, D. A heterogeneous TiO₂/SrTiO₃ coating on titanium alloy with excellent photocatalytic antibacterial, osteogenesis and tribocorrosion properties. *Surf. Coat. Technol.* 2021, 431, 128008. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.128008>.
- SILVA JUNIOR, G. Estudo da influência do processo ECAP (Equal Channel Angular Pressing) nas propriedades mecânicas e características microestruturais do aço SAE 1020. Guaratinguetá – SP. 2017.
- SILVA, Fabiana Lopes da; ANTONINI, Leonardo Marasca; VEGA, Maria Rita Ortega; AGUZZOLI, Cesar; MALFATTI, Célia de Fraga. A New Ternary Alloy Ti₂₆Zr₂₄Nb for Biomedical Application: behavior in corrosion, wear, and tribocorrosion. *Journal Of Bio- And Tribo-Corrosion*, [S.L.], v. 6, n. 3, p. 1-13, 9 jun. 2020. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s40735-020-00376-5>.
- SILVA, J.; YU, C.; SILVA, Q.; GUAN, Y.; ZHANG, P.; LI, W.; OLIVEIRA, F.; WANG, Z. Pesquisa sobre desempenho de atrito e previsão de taxa de desgaste de pastilhas de freio de trem de alta velocidade. *Desgaste*, [s. l.], v. 514–515, n. Julho de 2022, p. 204564 de 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2022.204564>.
- SILVA, Késia Filadélfia Dionizio. EFEITO DO PROCESSO ECAP SOBRE A MICROESTRUTURA E AS PROPRIEDADES MECÂNICAS DA LIGA Ti-35Nb-0,15Si E DO Ti CP. 2017. 105 f. Dissertação (Doutorado) - Curso de

- Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Ufs, Sergipe, 2017.
Disponível em: <http://ri.ufs.br/jspui/handle/riufs/7204>. Acesso em: 04 out. 2017.
- SINGH, J.; CHATHA, S.S.; SINGH, H. Characterization and corrosion behavior of plasma sprayed calcium silicate reinforced hydroxyapatite composite coatings for medical implant applications. *Ceram. Int.* 2020, 47, 782–792. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.189>.
- SINGH, S.; PANDEY, K.K.; ISLAM, A.; KESHRI, A.K. Corrosion behaviour of plasma sprayed graphene nanoplatelets reinforced hydroxyapatite composite coatings in simulated body fluid. *Ceram. Int.* 2020, 46, 13539–13548. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.139>.
- SKLENICKA, V.; DVORAK, J.; SVOBODA, M.; KRAL, P.; KVAPILOVA, M.; Equal-Channel Angular Pressing and Creep in Ultrafine-Grained Aluminium and Its Alloys. DOI: 10.5772/51242. 2012.
- SOCORRO-PERDOMO, P.P.; FLORIDO-SUÁREZ, N.R.; MIRZA-ROSCA, J.C.; SACELEANU, M.V. EIS Characterization of Ti Alloys in Relation to Alloying Additions of Ta. *Materials* 2022, 15, 476. <https://doi.org/10.3390/ma15020476>
- SOUSA, L.; BASILIO, L.; ALVES, A.; TOPTAN, F. Tribocorrosion-resistant biofunctionalized Ti-Al₂O₃ composites. *Surf. Coat. Technol.* 2021, 420, 127329. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127329>.
- SOUSA, L.; MENDES, A.R.; PINTO, A.M.P.; TOPTAN, F.; ALVES, A.C. Influence of Calcium Acetate Concentration in Electrolyte on Tribocorrosion Behaviour of MAO Treated Titanium. *Metals* 2021, 11, 1985. <https://doi.org/10.3390/met11121985>.
- SOUZA, J. C. M.; HENRIQUES, M.; TEUGHEL, W.; PONTIAUX, P.; CELIS, J. P.; ROCHA, L. A. Interações de desgaste e corrosão sobre titânio em ambiente oral: revisão de literatura. *Revista de Bio- e Tribo-Corrosão*, [s. l.], v. 1, n. 2, 2015.
- TAMILSELVI, S.; MURUGARAJ, R.; RAJENDRAN, N.. Electrochemical impedance spectroscopic studies of titanium and its alloys in saline medium. *Materials And Corrosion*, [S.L.], v. 58, n. 2, p. 113-120, fev. 2007. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/maco.200603979>
- TAN, Z.-Q.; ZHANG, Q.; GUO, X.-Y.; ZHAO, W.-J.; ZHOU, C.-S.; LIU, Y. New development of powder metallurgy in automotive industry. *J. Cent. South Univ.* 2020, 27, 1611–1623. <https://doi.org/10.1007/s11771-020-4394-y>.

- TANG, H.; TAO, W.; WANG, H.; SONG, Y.; JIAN, X.; YIN, L.; WANG, X.; SCARPA, F. High-performance infrared emissivity of micro-arc oxidation coatings formed on titanium alloy for aerospace applications. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2017, 15, 579–591. <https://doi.org/10.1111/ijac.12861>.
- TOHIDI, P.M.S.; SAFAVI, M.S.; ETMINANFAR, M.; KHALIL-ALLAFI, J. Pulsed electrodeposition of compact, corrosion resistant, and bioactive HAp coatings by application of optimized magnetic field. *Mater. Chem. Phys.* 2020, 254, 123511. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123511>.
- TOPTAN, F.; ALVES, A.C.; PINTO, A.M.P.; PONTIAUX, P. Tribocorrosion behavior of bio-functionalized highly porous titanium. *Journal Of The Mechanical Behavior Of Biomedical Materials*, [S.L.], v. 69, p. 144-152, maio 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmbbm.2017.01.006>.
- TORRENTO, J. E.; CORREA, D. R. N.; DA SILVA, M. R.; GRANDINI, C. R. O papel do Ag na ordenação induzida por estresse de oxigênio na liga Ti-15Zr-15Mo. *Revista de Ligas e Compostos*, [s. l.], v. 873, p. 159641, 2021.
- TRINO, L. D.^a; BRONZE-UHLE, E. S.; RAMACHANDRAN, A.; LISBOA-FILHO, P. N.; MATHEW, M. T.; GEORGE, A.; Titanium surface bio-functionalization using osteogenic peptides: Surface chemistry, biocompatibility, corrosion and tribocorrosion aspects, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 81 (2018) 26–38, 2018.
- TRINO, L.D.^b; DIAS, L.F.; ALBANO, L.G.; BRONZE-UHLE, E.S.; RANGEL, E.C.; GRAEFF, C.F.; LISBOA-FILHO, P.N. Zinc oxide surface functionalization and related effects on corrosion resistance of titanium implants. *Ceram. Int.* 2018, 44, 4000–4008. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.11.195>.
- TUNCAY, Badegul; OZYUREK, Dursun. Effects of titanium addition on the microstructure and electrochemical corrosion behaviour in TZM alloy. *Applied Physics A*, [S.L.], v. 128, n. 9, p. 1-6, 5 ago. 2022. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-022-05867-5>.
- UREÑA, J.; TABARES, E.; ETIPAS, S.; JIMÉNEZ-MORALES, A.; GORDO, E. Comportamento de desgaste deslizante seco de superfícies Ti-Nb e Ti-Mo do tipo β projetadas por tratamentos de difusão para aplicações biomédicas. *Revista do Comportamento Mecânico de Materiais Biomédicos*, [s. l.], v. 91, n. Dezembro de 2018, p. 335–344, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2018.12.029>.

- VALIEV, R.Z.; SABIROV, I.; ZEMTSOVA, E.G.; PARFENOV, E.V.; DLUHOŁ, L.; LOWE, T.C.. Nanostructured commercially pure titanium for development of miniaturized biomedical implants. *Titanium In Medical And Dental Applications*, [S.L.], p. 393-417, 2018. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-812456-7.00018-4>.
- VALIEV, R.Z.; SABIROV, I.; ZEMTSOVA, E.G.; PARFENOV, E.V.; DLUHOS, L.; LOWE, T.C.; Nanostructured commercially pure titanium for development of miniaturized biomedical implants. *Titanium in Medical and Dental Applications*. Elsevier Inc. 2018.
- VELTEN, D.; BIEHL, V.; AUBERTIN, F.; VALESKE, B.; POSSART, W.; BREME, J. Preparação de camadas de TiO₂ em cp-Ti e Ti6Al4V por oxidação térmica e anódica e por técnicas de revestimento sol-gel e sua caracterização. [s. l.], n. 1, 2001.
- VIDAL, E.; BUXADERA-PALOMERO, J.; PIERRE, C.; MANERO, J.M.; GINEBRA, M.-P.; CAZALBOU, S.; COMBES, C.; RUPÉREZ, E.; RODRÍGUEZ, D. Single-step pulsed electrodeposition of calcium phosphate coatings on titanium for drug delivery. *Surf. Coat. Technol.* 2018, 358, 266–275. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.11.037>.
- VIEIRA, A.; RIBEIRO, A.; ROCHA, L.; CELIS, J. Influence of pH and corrosion inhibitors on the tribocorrosion of titanium in artificial saliva. *Wear* 2006, 261, 994–1001. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2006.03.031>.
- VLADESCU, A.; PADMANABHAN, S.C.; AZEM, F. Ak; BRAIC, M.; TITORENCU, I.; BIRLIK, I.; MORRIS, M.A.; BRAIC, V.. Mechanical properties and biocompatibility of the sputtered Ti doped hydroxyapatite. *Journal Of The Mechanical Behavior Of Biomedical Materials*, [S.L.], v. 63, p. 314-325, out. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmbbm.2016.06.025>.
- WANG, J.-L.; LIU, R.L.; MAJUMDAR, T.; MANTRI, S.A.; RAVI, V.A.; BANERJEE, R.; BIRBILIS, N.. A closer look at the in vitro electrochemical characterisation of titanium alloys for biomedical applications using in-situ methods. *Acta Biomaterialia*, [S.L.], v. 54, p. 469-478, maio 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2017.03.022>.
- WANG, Jingyi; LIU, Liangwen; YANG, Mei; WU, Xin; LI, Shuang; ZHANG, Wenhao; ZHANG, Hao. Modification effect of graphene oxide on oxidation coating of Ti-3Zr-2Sn-3Mo-25 Nb near-β titanium alloy. *Journal Of Alloys And*

- Compounds, [S.L.], v. 901, p. 163561-163573, abr. 2022. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163561>.
- WILLIAMS, J.C.; BOYER, R.R. Opportunities and Issues in the Application of Titanium Alloys for Aerospace Components. *Metals* 2020, 10, 705.
<https://doi.org/10.3390/met10060705>.
- XU, W.; SILVA, M.; LU, X.; ZHANG, D. wei; SINGH, H. preet; JIAN-SHU, Y.; PAN, Y.; QU, X. hui; LIU, C. zong. Efeitos do teor de Mo sobre os comportamentos de corrosão e tribocorrosão de ligas ortopédicas Ti-Mo fabricadas por metalurgia do pó. *Ciência da corrosão*, [s. l.], v. 168, p. 108557, 2020.
- XU, Wei; YU, Aihua; LU, Xin; TAMADDON, Maryam; NG, Liqi; HAYAT, Muhammad Dilawer; WANG, Mengdi; ZHANG, Jianliang; QU, Xuanhui; LIU, Chaozong. Synergistic interactions between wear and corrosion of Ti-16Mo orthopedic alloy. *Journal Of Materials Research And Technology*, [S.L.], v. 9, n. 5, p. 9996-10003, set. 2020. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.06.095>.
- ZAKIR, O.; IDOUHLI, R.; ELYAAGOUBI, M.; KHADIRI, M.; AITYOUB, A.; KOUMYA, Y.; RAFQAH, S.; ABOUELFIDA, A.; OUTZOURHIT, A. Fabrication of TiO₂ Nanotube by Electrochemical Anodization: Toward Photocatalytic Application. *J. Nanomater.* 2020, 2020, 4745726.
<https://doi.org/10.1155/2020/4745726>.
- ZHANG, Ling-Bo; WANG, Ke-Zheng; XU, Li-Juan; XIAO, Shu-Long; CHEN, Yu-Yong. Effect of Nb addition on microstructure, mechanical properties and castability of β -type Ti–Mo alloys. *Transactions Of Nonferrous Metals Society Of China*, [S.L.], v. 25, n. 7, p. 2214-2220, jul. 2015. Elsevier BV.
[http://dx.doi.org/10.1016/s1003-6326\(15\)63834-1](http://dx.doi.org/10.1016/s1003-6326(15)63834-1).
- ZHANG, Wei-Dong; LIU, Yong; WU, Hong; SONG, Min; ZHANG, Tuo-Yang; LAN, Xiao-Dong; YAO, Tian-Hang. Elastic modulus of phases in Ti–Mo alloys. *Materials Characterization*, [S.L.], v. 106, p. 302-307, ago. 2015. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2015.06.008>
- ZHANG, X.; LV, Y.; FU, S.; WU, Y.; LU, X.; YANG, L.; LIU, H.; DONG, Z. Synthesis, microstructure, anti-corrosion property and biological performances of Mn-incorporated Ca-P/TiO₂ composite coating fabricated via micro-arc oxidation. *Mater. Sci. Eng. C* 2020, 117, 111321.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111321>.

- ZHANG, X.; WU, Y.; LV, Y.; YU, Y.; DONG, Z. Formation mechanism, corrosion behaviour and biological property of hydroxyapatite/TiO₂ coatings fabricated by plasma electrolytic oxidation. *Surf. Coat. Technol.* 2020, 386, 125483. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125483>.
- ZHAO, J.; LIU, K.; DING, M.; SILVA, L.; LIANG, S. Relação entre a composição e o módulo elástico de ligas TiZrTa para materiais de implante. *Metais*, [s. l.], v. 12, n. 10, p. 1–11, 2022.
- ZHAO, P.; UENO, T.; WAKABAYASHI, N. Uma revisão em liga binária de titânio-zircônio para uso em implants_ dentária Existe uma relação de composição Ti-Zr ideal?. *Revista Japonesa de Ciências Odontológicas*, [s. l.], v. 59, p. 28–37, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jdsr.2023.01.002>.
- ZHENG, Yufeng. Nucleation mechanisms of refined alpha microstructure in beta titanium alloys. The Ohio State University, 2013.
- ZHOU, Z.; SHI, Q.; WANG, J.; CHEN, X.; HAO, Y.; ZHANG, Y.; WANG, X. The unfavorable role of titanium particles released from dental implants. *Nanotheranostics* 2021, 5, 321–332. <https://doi.org/10.7150/ntno.56401>.

ANEXO A

Figura A.1: Cortadora por eletroerosão com fio de molibdênio.



FONTE: AUTORA.

Figura A.2: a) Embutidora. b) Politriz.



FONTE: AUTORA.

Figura A.3: a) Banho ultrassônico. b) Ultrapurificador de água deionizada. c) Pinceta de isopropanol.



FONTE: AUTORA.

Figura A.4: a) H₂SO₄. b) H₂O₂. c) Banho de gelo. d) Chapa aquecedora.



FONTE: AUTORA.

Figura A.5: DXR.



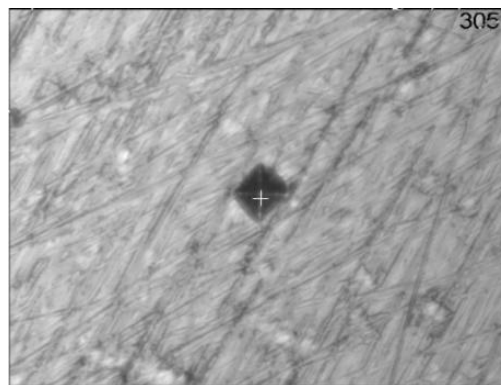
FONTE: AUTORA.

Figura A.6 - Microscópio Eletrônico de Varredura.



FONTE: AUTORA.

Figura A.7: a) Microdurômetro. b) Foto da indentação.



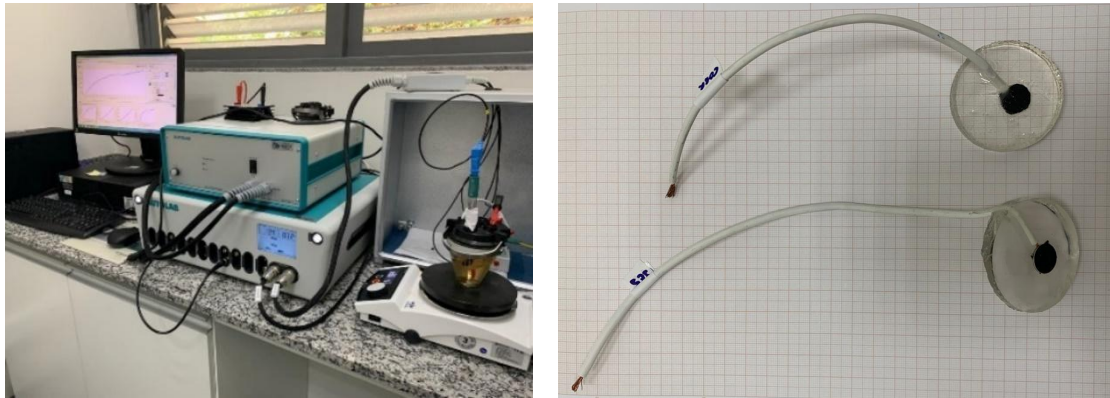
FONTE: AUTORA.

Figura A.8: Goniômetro.



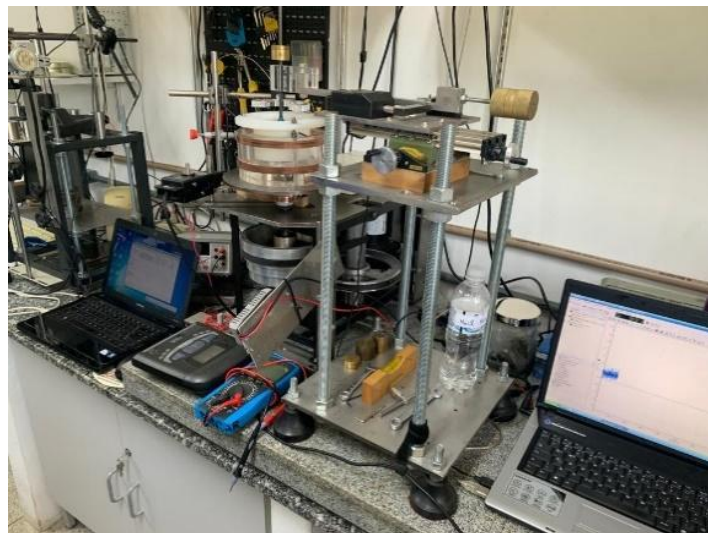
FONTE: AUTORA.

Figura A.9: a) Amostras embutidas em resina de poliéster. b) Potenciostato Metrohm Autolab.



FONTE: AUTORA.

Figura A.10: Tribômetro do laboratório de caracterização física e reológica de materiais.



FONTE: AUTORA.

Figura A.11: a) UV/vis. b) Microscópio Confocal.



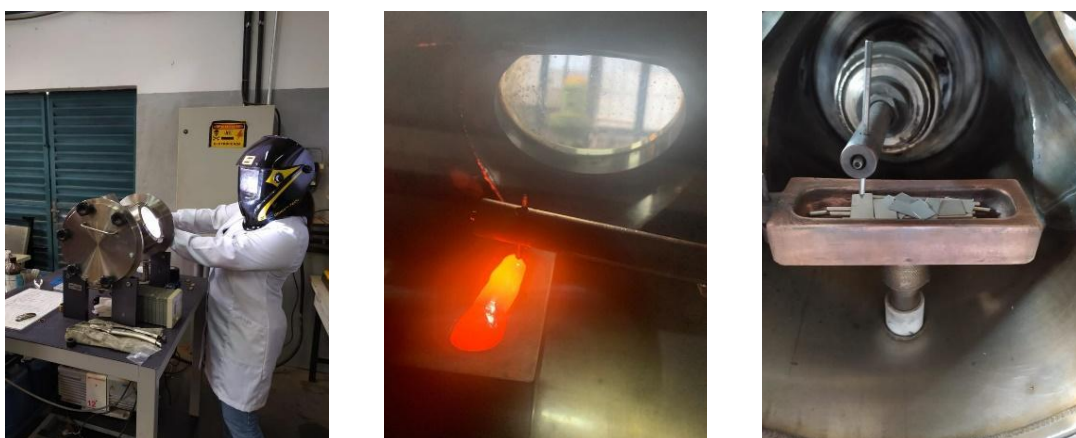
FONTE: AUTORA.

Figura A.12: Decapagem da matéria-prima.



FONTE: AUTORA.

Figura A.13: a) Matéria-prima no cadinho b) Fusão em forno a arco em operação c) Bruta de fusão resfriando no cadinho.



FONTE: AUTORA.

Figura A.14: Fusão Bruta Ti-15Zr e Ti-15Zr-5Mo.



FONTE: AUTORA.

Figura A.15: Forno tubular para tratamento térmico.



FONTE: AUTORA.

Figura A.16: Fusão Bruta após tratamento térmico de homogeneização.



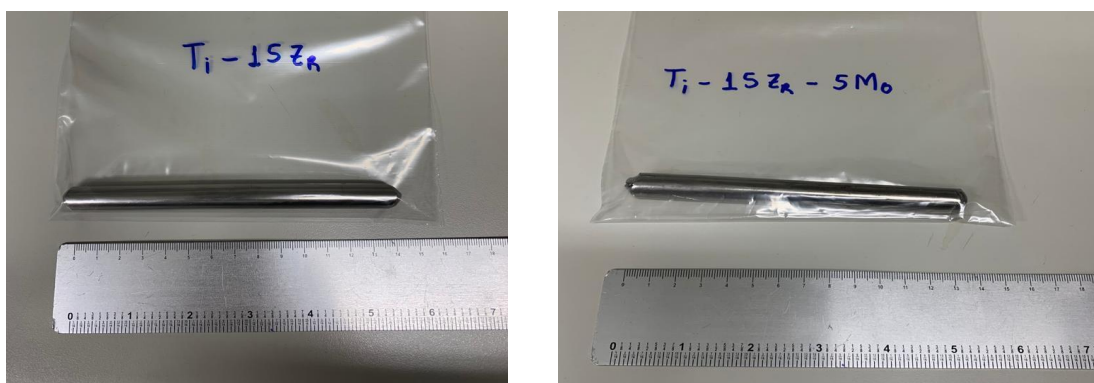
FONTE: AUTORA.

Figura A.17: Amostras de Ti-15Zr e Ti-15Zr-5Mo depois do forjamento.



FONTE: AUTORA.

Figura A.18: Amostras depois do Tratamento Térmico de solubilização para serem cortadas em discos de 3mm de espessura.



FONTE: AUTORA.

Figura A.19: Balança analítica com kit de densidade.



FONTE: AUTORA.

Figura A.20: DRX.



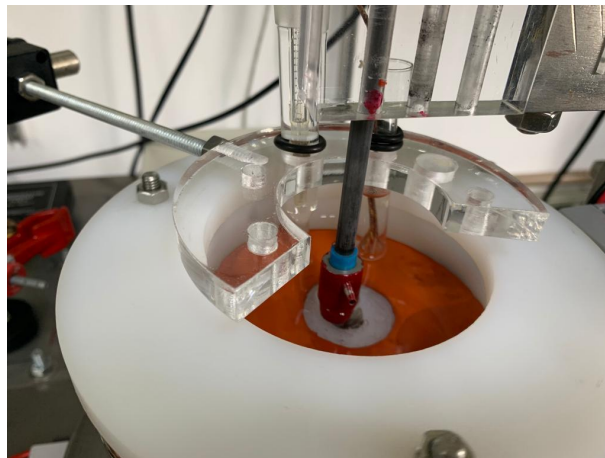
FONTE: AUTORA.

Figura A.21: Potenciostato e célula eletroquímica com controle de temperatura.



FONTE: AUTORA.

Figura A.22: Tribômetro com manta aquecedora para controle da temperatura fisiológica.



FONTE: AUTORA.