

Relatório de pesquisa de pós-doutorado

Produção de compósitos e realização de tratamentos superficiais para o aprimoramento de propriedades tribológicas e biológicas visando aplicações biomédicas

Autor: Dr. Vinícius Richieri Manso Gonçalves¹

Supervisor: Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini

Programa de Pós-graduação: Ciência e Tecnologia de Materiais

Financiamento: CAPES/PRINT – Processo nº 88887.890647/2023-00

Bauru/SP

Junho de 2024

¹ vinicius.manso@unesp.br

Folha de Rosto

Produção de compósitos e realização de tratamentos superficiais para o aprimoramento de propriedades tribológicas e biológicas visando aplicações biomédicas

Relatório final de pesquisa de pós-doutorado apresentado à Comissão Permanente de Pesquisa (CPP), da Faculdade de Ciências (FC), da UNESP, Campus de Bauru/SP – Modalidade I (PD-I).

Autor: Dr. Vinícius Richieri Manso Gonçalves

Supervisor: Prof. Carlos Roberto Grandini, FBSE

Programa de Pós-graduação: Ciência e Tecnologia de Materiais

Financiamento: CAPES/PRINT – Processo nº 88887.890647/2023-00

Dr. Vinícius Richieri Manso Gonçalves

Prof. Carlos Roberto Grandini, FBSE (Supervisor)

Bauru/SP
Junho de 2024

Resumo

O aumento na expectativa de vida tem contribuído para a crescente demanda de próteses ortopédicas de articulação, como próteses de quadril e de joelho, que tenham maior durabilidade e melhor desempenho. Neste contexto, as ligas de Ti-Nb do tipo β têm despertado amplo interesse devido à combinação de baixo módulo de elasticidade, elevada resistência à corrosão e adequada biocompatibilidade. Contudo, a baixa resistência ao desgaste dos materiais metálicos, em geral, permanece como um problema, pois a degradação do implante pode ser acelerada devido ao esforço de atrito que ocorre em meio corrosivo. Para sanar este problema, o comportamento tribológico de uma liga β de Ti pode ser aprimorado com a incorporação de partículas cerâmicas duras como agente de reforço. Em outras palavras, compósitos de matriz metálica à base de Ti (TMCs) podem ser produzidos via fusão à arco voltaico da liga β de Ti-40Nb junto com pós cerâmicos, como pós de NbC, NbB₂ e B₄C. Nesta estratégia, reações químicas podem ocorrer durante a fusão e promover a formação de partículas duras de TiC e/ou TiB, sendo assim, conhecida como rota de produção *in-situ*. A segregação e a porosidade podem ser minimizadas neste tipo de compósito devido às reações *in-situ*, enquanto elevada estabilidade termodinâmica e forte união interfacial entre matriz e reforço podem ser alcançadas. Estudos anteriores demonstraram que as adições de NbC, de NbB₂ e de B₄C na liga Ti-40Nb permitiram a produção de TMCs *in-situ* do tipo β com elevadas resistências à tribocorrosão e baixo módulo de elasticidade. Contudo, a partir destes promissores β -TMCs recentemente desenvolvidos, os objetivos do presente estudo visaram promover o crescimento de filmes óxidos nas superfícies destes compósitos com a realização de tratamento de oxidação por micro arco (MAO). Ao utilizar um eletrólito enriquecido com Mg, P e Ca, buscou-se incorporar esses elementos bioativos nos filmes de óxido para funcionalizar as respostas biológicas. Os resultados da composição química confirmaram a presença bem-sucedida de Mg, P e Ca nas superfícies dos β -TMCs após MAO. Além disso, o reforço de TiC e/ou TiB forneceram suporte aos filmes de MAO para que ambos atuassem em sinergia no endurecimento, sugerindo otimização nos comportamentos tribológicos. Portanto, o presente estudo aplicou o tratamento de MAO em β -TMCs recentemente desenvolvidos como uma abordagem inovadora, alcançando novos atrativos para esses β -TMCs visando a aplicação biomédica.

Palavras-chave: Ligas de titânio, Compósitos de matriz metálica, Resistência ao desgaste, Tratamento de superfície, Bio-funcionalização.

Abstract

The increase in life expectancy has contributed to the growing demand for orthopedic joint prostheses, such as hip and knee prostheses, achieving greater durability and better performance. In this context, β -type Ti-Nb alloys have gained wide attention due to the combination of low elastic modulus, high corrosion resistance and suitable biocompatibility. However, the low wear resistance of metallic materials, in general, remains as a limitation because the degradation of the implant can be accelerated due to the friction that occurs in corrosive body fluids. To address this issue, the tribological behavior of a β -type Ti-Nb alloy can be improved by adding hard ceramic particles as reinforcement. In other words, Ti-based metal matrix composites (TMCs) can be produced via arc melting of β Ti-40Nb alloy together with ceramic powders, such as NbC, NbB₂ and B₄C powders. In this way, chemical reactions can occur during the melting and promote the precipitation of hard TiC particles and/or TiB whiskers, known as the in-situ production route. Segregation and porosity can be minimized in this type of composite due to in-situ reactions, while high thermodynamic stability and strong interfacial bonding between matrix and reinforcement can be achieved. Previous studies demonstrated that the additions of NbC, NbB₂ and B₄C allowed the production of in-situ β -type TMCs with high tribocorrosion resistance and low elastic modulus. However, based on these promising recently developed β -TMCs, the present study aimed to promote the growth of oxide films on the surfaces by micro arc oxidation (MAO) treatment. By using an electrolyte enriched with Mg, P, and Ca, it was expected to incorporate these bioactive elements into the oxide films to functionalize the biological responses. Results of chemical composition confirmed the successful presence of Mg, P, and Ca on the surfaces of β -TMCs after MAO. In addition, the TiC and/or TiB reinforcement provided support to the MAO films so that both act in synergy to increase the hardness, hence improving the tribological behaviors. Therefore, the present study applied the MAO treatment in recently developed β -TMCs as an innovative approach, arising new advantages for promising β -TMCs intended for biomedical application.

Keywords: Titanium alloys, Metal matrix composites, Wear resistance, Surface treatments, Bio-functionalization.

Sumário

1.	Motivação e fundamentação teórica	1
1.1.	Por que desenvolver novos materiais para próteses ortopédicas?	1
1.2.	Por que considerar os compósitos de matriz metálica?	5
1.3.	Descobertas recentes e promissoras	8
1.4.	Por que realizar tratamento superficial?	9
2.	Objetivos.....	11
3.	Materiais e métodos.....	11
3.1.	Produção das amostras via fusão à arco voltaico	11
3.2.	Tratamento de MAO.....	13
3.3.	Caracterizações dos filmes de MAO	13
4.	Resultados e discussões	14
4.1.	Difração de raios-X	14
4.2.	Análises microscópicas e químicas	18
4.3.	Dureza.....	24
5.	Conclusões.....	26
6.	Projeções para o futuro	27
7.	Referências Bibliográficas.....	27

1. Motivação e fundamentação teórica

1.1. Por que desenvolver novos materiais para próteses ortopédicas?

O avanço contínuo da tecnologia tem proporcionado à humanidade melhores condições de vida e consequente aumento na expectativa de vida. Por outro lado, o aparecimento de doenças relacionadas ao fenômeno natural de envelhecimento tem impulsionado novas pesquisas sobre materiais para utilização biomédica.

De um modo geral para os países desenvolvidos, a parcela da população com mais de 80 anos representa o grupo com maior crescimento nas últimas décadas [1]. Ao mesmo tempo, a incidência de doenças degenerativas tem aumentado de forma alarmante, afetando principalmente as articulações dos idosos.

A osteoartrite é a doença articular crônica mais prevalente que afeta principalmente o joelho e o quadril após os 50 anos, e a incidência aumenta progressivamente com a idade [2,3]. Essa situação é intrínseca às características da cartilagem. Em suma, a cartilagem não é vascularizada, portanto, nutrientes e oxigênio não são fornecidos para a manutenção da matriz extracelular, levando à deterioração da cartilagem até se tornar incapaz de suportar os esforços mecânicos.

Dor e perda de função das articulações são consequências comuns da osteoartrite. Quando o uso de medicamentos se torna ineficaz, a articulação natural doente é substituída por uma articulação artificial que permite a retomada da função e da qualidade de vida [4]. Um estudo recente demonstrou que a osteoartrite é a principal razão para a substituição total da articulação (*total joint replacement* – TJR) [5].

Além da osteoartrite, a artrite reumatoide (uma doença autoimune que induz um processo inflamatório crônico) e a osteoporose (enfraquecimento dos ossos) são outras doenças musculoesqueléticas que normalmente requerem TJR. Outras razões para TJR incluem diferentes tipos de traumas, geralmente relacionados a um impacto grave ou fraturas por fadiga resultantes de tensões cíclicas, como podem ocorrer em esportes [6]. Todos esses motivos contribuem para que a TJR seja cada vez mais frequente e aplicada em pacientes cada vez mais jovens (com menos de 65 anos de idade) [7].

Não apenas as substituições de articulações aumentaram, mas as cirurgias de revisão destas próteses também aumentaram. Como destaque, as altas taxas de revisão de próteses de quadril levantam questionamentos quanto à sua segurança e eficácia, pois recentemente foi registrado que cerca de 10% falham nos primeiros 10 anos de uso [8].

Desta forma, as próteses de articulação requerem pesquisa e desenvolvimento contínuos a fim de aumentar a durabilidade e reduzir a probabilidade de complicações.

A Figura 1a ilustra um quadril após a realização da substituição por uma prótese. Atualmente, as próteses de quadril são configurações modulares, conforme apresentada na Figura 1b, formadas por quatro elementos com funções distintas: um componente acetabular, um revestimento acetabular, a cabeça femoral e a haste femoral. O componente acetabular é responsável pela fixação no acetábulo da pélvis, enquanto que o revestimento consiste em diminuir o atrito com a superfície da cabeça femoral e facilitar os movimentos da articulação [9].

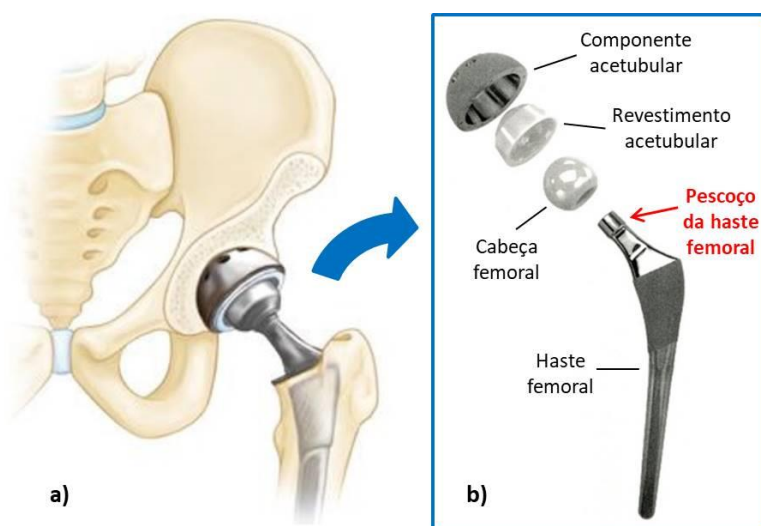


Figura 1. a) ilustração de um quadril após cirurgia de TJR [10]; b) componentes da prótese de quadril [11] – figuras adaptadas.

O aspecto modular da prótese de quadril proporciona vantagens, como a utilização de diferentes materiais com propriedades mais adequadas para cada função de um componente e, além disso, a possibilidade de ajustes anatômicos para cada paciente implantado [11]. Com relação ao material utilizado para confecção da cabeça femoral, podem ser encontradas esferas metálicas (ligas de aço inox ou de cobalto-cromo), poliméricas (polietileno de ultra-alto peso molecular) ou cerâmicas (de alumina, de dióxido de zircônia ou até mesmo um composto de alumina/zircônia) [9].

Já para a haste femoral, como os esforços mecânicos são mais intensos nessa região do fêmur, para permitir ao paciente a retomada de atividades físicas essenciais, como se levantar e caminhar, esse componente costuma ser feito de materiais metálicos, como as ligas de titânio (Ti), as ligas de cobalto-cromo (Co-Cr) e os aços inoxidáveis [12,13].

De fato, a haste femoral da prótese de quadril é um exemplo de implante de longa duração para a substituição parcial do tecido ósseo. Esse tipo de aplicação usualmente requer elevada resistência mecânica. Por outro lado, como o implante está em contato direto com o osso, o comportamento de tensão-deformação do implante deve ser similar ao comportamento apresentado pelo tecido ósseo. Caso contrário, um efeito de blindagem mecânica indesejada pode ocorrer. Em outras palavras, esse efeito, conhecido também como *stress-shielding*, ocorre quando o esforço mecânico, que normalmente o osso estaria submetido, é parcialmente ou completamente transferido para a prótese [14]. Neste caso, o osso deixa de realizar sua remodelação devido à ausência de trabalho mecânico e, conseqüentemente, começa a perder densidade mineral óssea resultando em maior fragilidade mecânica. Desta forma, para evitar o efeito *stress-shielding*, a prótese deve apresentar níveis de rigidez mecânica (módulo de elasticidade) similares ao do osso [15].

A liga de Ti mais utilizada atualmente na confecção de próteses ortopédicas é a liga Ti-6Al-4V, ou seja, uma liga com 6% em peso de alumínio (Al) e 4% de vanádio (V). Essa liga apresenta módulo de elasticidade em torno de 112 GPa, destacando-se sobre as demais opções de materiais metálicos que apresentam valores significativamente maiores, por exemplo, o aço inox 316L (210 GPa) [16]. Contudo, a liga Ti-6Al-4V permanece em níveis de rigidez mecânica superiores aos do tecido ósseo (17-35 GPa). Além disso, alguns estudos relataram que o V pode causar efeitos citotóxicos [17] e reações adversas em tecidos vivos [18], enquanto que o Al tem sido associado à fragilização do osso [19] e ao câncer de mama [20].

O desenvolvimento de novas ligas de Ti contendo nióbio (Nb) para aplicação ortopédica é um tema de grande importância social e tecnológica. O Nb é um elemento não tóxico e não alergênico, sendo assim, apresenta elevada biocompatibilidade [21]. No Brasil, existe um grande interesse no desenvolvimento de ciência e tecnologia utilizando tal elemento, pois o país possui a maior reserva mundial de Nb, com jazidas nos estados de Minas Gerais, Amazonas e Goiânia [22] que, a princípio, sugere a possibilidade de se obter ligas do sistema Ti-Nb de custo reduzido.

Outro atrativo no uso do Nb em ligas de Ti está relacionado com a capacidade de reduzir o módulo de elasticidade [23]. Tal resultado é alcançado devido à influência do Nb na microestrutura da liga. Sabe-se que o Ti puro apresenta dimorfismo, isto é, sofre uma transformação alotrópica à temperatura de 882,5 °C, em condições normais de pressão, quando a fase α (estrutura cristalina hexagonal compacta), estável à temperatura ambiente, transforma-se em fase β (cúbica de corpo centrado), que permanece estável até

a temperatura de fusão [24]. A adição de Nb provoca uma diminuição na temperatura de transformação alotrópica (β -transus), definindo o caráter β -estabilizador deste elemento. De acordo com a literatura [25–30], o módulo de elasticidade diminui conforme a estabilização da fase β . O baixo módulo de elasticidade pode ser alcançado com ligas de Ti-Nb produzidas com maiores % em peso de Nb, sendo que a partir de 35 % pode ser alcançada a predominância da fase β . Recentemente, S. Pilz e colaboradores [31] registraram o valor de 63 GPa para a liga Ti-40Nb (isto é, 40 % em peso de Nb).

Em resumo, as ligas de Ti-Nb oferecem vasta possibilidade para atender as propriedades mecânicas desejadas aos implantes ortopédicos. Entretanto, o comportamento de desgaste das ligas de Ti-Nb segue a mesma tendência apresentada pelos materiais metálicos, em geral. De fato, uma correlação entre dureza e resistência ao desgaste tem sido há décadas aplicada para os materiais monolíticos, desde que J. F. Archard estabeleceu uma proporcionalidade inversa entre o volume de desgaste e a dureza do material [32]. Desta forma, quando o atrito ocorre entre um material de maior dureza, como as cerâmicas, e outro de menor dureza, como os metais, os danos por desgaste tendem a ser elevados neste último.

No caso da haste femoral, além de possuir baixo módulo de elasticidade, o material metálico também deve apresentar boas propriedades de resistência ao desgaste em combinação com elevada resistência à corrosão. Condições de atrito intenso podem ocorrer em meio corrosivo de forma crítica em determinadas regiões da prótese, como no pescoço da haste femoral (em destaque na Figura 1b), que é a região responsável por promover a união da haste com a cabeça femoral.

Recentes estudos têm alertado para os problemas de desgaste e corrosão nos componentes metálicos de próteses de articulação [33–36]. Como explicação para a haste femoral, após o paciente receber a prótese e retomar as atividades diárias, movimentos cíclicos de baixa amplitude de deslizamentos (entre 10 e 50 μm) podem ocorrer na interface da união cabeça-pescoço. Esses esforços dinâmicos promovem danos por fadiga conhecidos como “*fretting*”, que resultam na ruptura da camada passiva de óxido na superfície do material metálico. Logo após este efeito, o material tende a formar novamente a camada passiva, reagindo com o oxigênio presente no local e provocando alterações químicas do fluido corporal (diminuindo o pH e aumentando a concentração de íons de cloro). Essa sequência de eventos pode culminar na falha do implante, além de promover a liberação de detritos metálicos que têm sido associados com reações inflamatórias e formações de pseudotumores em tecidos moles ao redor do implante [37].

1.2. Por que considerar os compósitos de matriz metálica?

Neste cenário, os compósitos de matriz metálica à base de titânio (*titanium-based matrix composites* – TMCs) têm recebido significativa atenção nos últimos anos, a fim de desenvolver soluções para as deficiências apresentadas pelos materiais metálicos monolíticos [38–40]. Em geral, os compósitos representam uma classe de materiais que são obtidos com a combinação de dois ou mais materiais pré-existentes, chamados de constituintes, cujas propriedades químicas, físicas e/ou mecânicas costumam ser significativamente diferentes [41–43]. Assim, os constituintes de um compósito são combinados de forma não miscíveis e, em geral, desempenham funções distintas, sendo que um deles desempenha a função de matriz e o(s) outro(s) a função de reforço. A matriz é o constituinte que engloba o reforço para adquirir o formato desejado e é completamente contínua, enquanto o reforço é adicionado para que, em combinação com a matriz, resulte no material compósito com propriedades características que nenhum dos seus constituintes exibe isoladamente.

A interface corresponde à região na microestrutura do compósito responsável pela união entre as fases contínua (matriz) e dispersa (reforço). Essa união pode ocorrer devido a um acoplamento mecânico entre as rugosidades da matriz e do reforço, ou devido um simples alinhamento de ligações eletrônicas (compartilhamento ou transferência de elétrons) entre os átomos da matriz e do reforço, ou ainda, devido a reações químicas entre os elementos da matriz e do reforço, ocorrendo difusão e formação de uma camada de espessura finita de um produto dessa reação [44].

O grau de adesão da interface é o principal fator que permite alcançar a combinação das propriedades projetada para o compósito, pois é através da interface que ocorre a transferência de carga entre a matriz e o reforço [44]. Desta forma, a obtenção de uma forte união interfacial é sempre desejada e pode ser alcançada com base na rota de processamentos aplicada na produção do compósito.

Entre os parâmetros de processo que devem ser considerados, a temperatura e a pressão aplicadas merecem atenção especial, pois podem promover difusão e reações químicas entre os materiais combinados para a produção de um compósito. Desta forma, dependendo do processo aplicado e da combinação de materiais inicialmente selecionada, difusão e reações químicas podem ser intencionalmente projetadas para ocorrer durante a produção do compósito [45]. Quando nenhuma alteração ocorre na morfologia e na composição química do reforço durante a fabricação do compósito, a fabricação é denominada como condição *ex-situ*. Isso significa que um compósito *ex-situ* tem a fase

de reforço sintetizada separadamente e, em seguida, inserida na matriz por infiltração ou por processamento de pós.

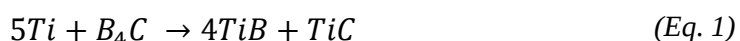
Por outro lado, quando difusões e reações químicas estão diretamente envolvidas no processo de fabricação, a fase de reforço pode ser sintetizada dentro da matriz durante a produção do compósito. Esta última condição descrita define os compostos *in-situ*. As vantagens significativas de compósitos *in-situ* sobre *ex-situ* incluem uma maior estabilidade termodinâmica dos reforços na matriz e uma forte união interfacial. Além disso, a dispersão dos reforços formados *in-situ* tende a ser mais homogênea, evitando a formação de aglomerados ou regiões de segregação ao longo da matriz [43]. De modo geral, os estudos visando aplicações biomédicas têm se concentrado no TiC e no TiB como os principais agentes de reforço de TMCs *in-situ* [40,46].

O carbeto de titânio (TiC) apresenta elevada dureza, baixa densidade ($4,94 \text{ g/cm}^3$) e alta estabilidade térmica e química [47–49]. A cristalina cúbica do TiC se assemelha com a estrutura apresentado pelo NaCl (grupo espacial Fm3m), com os átomos de Ti ocupando as posições de uma estrutura cúbica de face centrada e os átomos de C nos interstícios octaédricos. Teoricamente, essa estrutura cristalina resulta no parâmetro de rede igual a $0,4327 \text{ nm}$ [50]. Contudo, como característica inerente aos carbetos de metais de transição, o TiC pertence ao grupo de compostos altamente não estequiométricos [51]. Consequentemente, variações nas propriedades podem ocorrer com as flutuações nas composições não estequiométricas de TiC. De acordo com a literatura, quanto maior a deficiência de C no TiC, menor tende a ser o parâmetro de rede [51], porém maior tende a ser a dureza [52,53]. Além disso, a fase β de Ti possui baixa solubilidade para o C (teor máximo de 3,1% atômico), que permite a produção de TMCs *in-situ* mesmo com a adição de baixo teor de C no Ti ou na liga de Ti. De acordo com o diagrama de equilíbrio do sistema Ti-C [54], uma reação eutética ocorre no lado rico em Ti, onde a fase líquida se transforma em fase β de Ti e TiC. Esse TiC eutético é composto por aproximadamente 31,3 % atômica de C (ou seja, altamente não estequiométrico).

O boreto de titânio (TiB) também pode apresentar diferentes proporções de Ti:B [55–60]. Em geral, o TiB possui elevadas estabilidades térmica e química, elevada dureza e baixa densidade ($4,54 \text{ g/cm}^3$). Sua grande vantagem em TMCs consiste nos baixos teores de B (inferiores a 1 % at.) necessários para a obtenção de TiB em condição *in-situ*, que tende a apresentar uma morfologia de agulhas finas, chamadas também de *whiskers* [61]. Essa morfologia é resultante do arranjo cristalino do TiB, que possui estrutura ortorrômbica similar ao FeB, do grupo espacial Pnma(62) [62]. Esse arranjo pode ser

resumido em um empilhamento de prismas trigonais com os átomos de Ti posicionados nos vértices e um átomo de B posicionado no centro de cada prisma. A simetria obtida neste empilhamento resulta no alinhamento dos átomos de B que, consequentemente, estabelece uma natureza anisotrópica de difusão que explica a morfologia de *whiskers* da fase TiB. Além disso, de acordo com o diagrama Ti-B, o lado mais rico em Ti apresenta uma reação eutética, onde a fase líquida com 6,9 % at. de B se transforma em fase β (0,2% de B) de Ti e na fase TiB (50% de B) [54].

Assim, a precipitação *in-situ* de partículas de TiC e *whiskers* de TiB em ligas de Ti pode resultar em TMCs de elevados níveis de resistência ao desgaste [40,46]. Como exemplo, um TMC pode ser desenvolvido através da reação *in-situ* entre o Ti e o carbeto de boro (B_4C), que promove a formação de reforços cerâmicos misto (TiB/TiC), de acordo com a seguinte reação [63]:



Com base na Equação (1), se um desbalanceamento da reação for feito com o aumento no teor de Ti presente nos reagentes, o lado direito passa a ter Ti como produto e, neste caso, resulta em matriz de Ti com reforço híbrido de TiB e TiC.

Em relação às técnicas de produção, os recentes estudos voltados para o desenvolvimento de novos TMCs visando a aplicação biomédica têm se concentrado na aplicação de técnicas de metalurgia do pó. Neste contexto, como a produção de pós de ligas de Ti envolve técnicas que encarecem o produto (como o rigoroso controle de pressão e temperatura em uma atmosfera inerte), poucos estudos podem ser encontrados na literatura para a utilização de novas ligas de Ti na matriz metálica [46].

Ruinfeng Li e colaboradores [64] adicionaram 5 % em peso de pó de B_4C na liga Ti-6Al-4V e produziram via sinterização a laser TMC *in-situ* com reforço híbrido de TiC e TiB. Este compósito apresentou o limite de resistência à tração 15% acima do valor obtido com a liga sem reforço. Recentemente, I. Çaha e colaboradores [65] utilizaram a liga Ti-25Nb-5Fe para a produção de TMCs via sinterização convencional. Na prática, a liga da matriz foi produzida junto com a presença de TiN como reforço, pois a sinterização ocorreu com a mistura de pós comerciais de TiH_2 , Nb, Fe e TiN. Os resultados obtidos demonstraram que foram produzidos TMCs *in-situ* com matriz do tipo β , que é a fase predominante na liga Ti-25Nb-5Fe, enquanto que a presença de 5 % em volume de TiN promoveu um aumento significativo na resistência ao desgaste, em comparação com a liga sem reforço.

1.3. Descobertas recentes e promissoras

Em trabalhos recentemente publicados pelo autor do presente relatório [66–69], novos TMCs foram produzidos por condição *in-situ* com a precipitação de TiC e/ou TiB como reforço. Inicialmente, a alta reatividade do Ti com o NbC foi demonstrada em estado sólido, possibilitando a produção de TMCs *in-situ* com a sinterização por prensagem a quente dos pós de Ti e NbC [66]. Em particular, este estudo demonstrou que quanto maior foi a quantidade de NbC utilizada na mistura inicial, maiores foram as quantidades das fases TiC e β de Ti-Nb, enquanto menor foi a quantidade da fase α de Ti. Além disso, os resultados de tribocorrosão demonstraram que quanto maior foi o teor de reforço de TiC, maior foi a tendência de se obter um resultado indesejado para a resistência à tribocorrosão. Esta tendência foi evidenciada principalmente com o comportamento do compósito produzido com a adição de 20 % em volume de NbC, onde as partículas de reforço de TiC se distribuíram de forma aglomerada na matriz, o que facilitou que fossem arrancadas durante o desgaste e intensificassem os danos de tribocorrosão.

Na sequência, um novo trabalho foi publicado demonstrando a produção de TMCs *in-situ* aplicando a técnica de fusão à arco voltaico [67]. Com esta técnica, foi possível utilizar uma liga de Ti-Nb no lugar do Ti cp como o reagente metálico (material metálico utilizado para a fusão do compósito). De fato, com o método de fusão, foi possível produzir previamente a liga de Ti no próprio forno onde posteriormente foram produzidos os TMCs. Assim, foi utilizada uma liga do tipo β como reagente metálico, que foi a liga Ti-40Nb. Além disso, com base no estudo anterior, foi utilizada a menor quantidade (5 % em volume) de NbC para evitar o excesso e a aglomeração de reforço. Como destaque, um novo compósito *in-situ* foi produzido com a fusão de Ti-40Nb+5NbC e resultou em matriz β de Ti-Nb com reforço de TiC. Em especial, este TMC *in-situ* do tipo β apresentou maior resistência à tribocorrosão do que a liga Ti-40Nb sem reforço. Ao mesmo tempo, este mesmo TMC apresentou menor dureza que a liga, sendo este efeito atribuído ao enriquecimento de Nb proporcionado na matriz metálica devido às reações *in-situ* e à utilização de NbC como reagente.

Em estudo realizado posteriormente com o mesmo compósito produzido com a fusão de Ti-40Nb+5NbC [68], foi demonstrado que a proporção de Ti:C presente na mistura inicial deve ser cuidadosamente considerada, pois o reforço *in-situ* pode variar entre o TiC eutético e o TiC hipereutético. Paralelamente, as propriedades podem variar drasticamente. Por exemplo, o valor de dureza Vickers pode variar com amplitude

superior a mil unidades, tendo a maior dureza alcançada com a diminuição de C presente na fase TiC. Portanto, o compósito produzido com Ti-40Nb+5NbC apresentou baixa dureza também devido à presença de TiC hipereutético como reforço. Além disso, esse efeito também combinou para que o módulo de elasticidade deste TMC *in-situ* do tipo β permanecesse próximo ao alcançado pela liga Ti-40Nb sem reforço.

De forma complementar, o artigo mais recente revelou o valor de 73 GPa para o módulo de elasticidade deste β -TMC reforçado com TiC [69]. Além disso, considerando que TiB tem ganhado amplo destaque como reforço de TMCs *in-situ*, principalmente pela sua morfologia de *whiskers*, foi apresentado neste artigo um novo TMC de matriz β reforçada com TiB. Neste caso, para comparar com o compósito anterior, foi adicionado 5% em volume de NbB₂ na liga Ti-40Nb durante a fusão. Paralelamente, este artigo também apresentou um terceiro compósito produzido com a adição de 5% em volume de B₄C na liga Ti-40Nb. Em resumo, este artigo investigou a influência do tipo de reforço em β -TMCs, isto é, partículas de TiC, whiskers de TiB, ou ainda, ação híbrida de TiC e TiB, e comparou os três TMCs com a liga Ti-40Nb sem reforço. De forma notória, os três TMCs exibiram resistências à tribocorrosão superiores à liga sem reforço. Em especial, os TMCs reforçado com TiB e com reforço híbrido apresentaram os menores danos por desgaste, mas acompanhados com aumentos no módulo de elasticidade: 81 e 92 GPa respectivamente. De modo geral, os valores de módulo de elasticidade dos três β -TMCs permaneceram abaixo dos valores alcançados com a liga Ti-6Al-4V. Portanto, os novos compósitos se mostraram altamente promissores e se resumiram em opções diferentes para se ter TMCs visando a aplicação biomédica.

1.4. Por que realizar tratamento superficial?

Após o sucesso na produção dos compósitos e a maior compreensão sobre os fatores a serem considerados no desenvolvimento dos compósitos, a proposta para os novos estudos se baseou em aplicar tratamento superficial nos TMCs. Essa proposta buscou complementar os requisitos dos implantes ortopédicos, que além de combinar alta resistência à tribocorrosão e baixo módulo de elasticidade, também devem alcançar rápida osseointegração e alta atividade antibacteriana. Neste contexto, a realização de tratamento de oxidação superficial por micro arco (*micro arc oxidation* – MAO) pode aumentar a espessura do filme óxido na superfície do TMC, melhorando ainda mais a resistência à tribocorrosão, além de incorporar elementos bioativos no filme óxido.

Em geral, o tratamento de MAO tem sido amplamente utilizado com Ti e ligas de Ti [70]. Esse tratamento consiste em aplicar uma diferença de potencial elétrico entre dois eletrodos submersos em um eletrólito. Neste caso, o ânodo é o material no qual se deseja realizar o tratamento superficial para crescimento de filme óxido. Em particular, o tratamento de MAO é uma oxidação anódica que ocorre com a aplicação de altos valores de diferença de potencial, altos o suficiente para promover uma ruptura dielétrica na superfície do anodo, enquanto ocorre o crescimento do filme óxido [71]. Assim, em combinação com a ruptura dielétrica, íons provenientes do substrato do anodo, bem como os íons presentes no eletrólito, podem participar no processo de crescimento e serem incorporados na composição do filme óxido.

Com base na literatura, N. A. Costa e colaboradores incorporaram cálcio (Ca), fósforo (P), magnésio (Mg), zinco (Zn) e estrôncio (Sr) com o tratamento de MAO realizado na liga Ti-40Nb [72]. Para alcançar a incorporação destes elementos, o tratamento foi realizado com diferença de potencial mínima de 300 V durante 1 minuto. Também foi utilizado como referência um eletrólito com concentração molar (mol/litro) de 0,35 de acetato de cálcio monohidratado, 0,02 de β -glicerolfosfato sódico penta hidratado e 0,1 de acetato de magnésio tetra hidratado. Como resultados, o tratamento de superfície aumentou significativamente a resistência à tribocorrosão, enquanto foi comprovada a presença dos elementos bioativos nos filmes crescidos por MAO.

Enquanto a realização de MAO em ligas de Ti tem avançado intensamente nas últimas décadas, a aplicação deste tratamento em TMCs permanece como fronteira para a comunidade científica. Poucos e recentes estudos podem ser encontrados com a realização de MAO em TMCs. I. Çaha e colaboradores utilizaram eletrólito aquoso com 0,35 de acetato de cálcio monohidratado e 0,08 de β -glicerolfosfato sódico penta hidratado para aplicar 300 V e realizar MAO em compósito de matriz do tipo β (liga Ti-25Nb-5Fe) reforçada com partículas de TiN [65]. Os autores comprovaram a incorporação de Ca e P na composição do filme óxido. Ao mesmo tempo, o crescimento do filme óxido por MAO proporcionou um aumento significativo na resistência à tribocorrosão. Com condições similares de eletrólito e diferença de potencial, L. Sousa e colaboradores também incorporaram Ca e P via tratamento de MAO em compósito de matriz de Ti com reforço de Al_2O_3 [73]. Consequentemente, o TMC com a superfície bio-funcionalizada apresentou elevada resistência à tribocorrosão, atingindo níveis significativamente superiores aos do TMC sem o tratamento de MAO.

Portanto, a estratégia de aplicar o tratamento de MAO em β -TMCs se mostra pertinente, porém ainda não encontrada na literatura.

2. Objetivos

O presente projeto visou incorporar cálcio, fósforo e magnésio na superfície de TMCs do tipo β , que foram recentemente desenvolvidos e apresentaram baixo módulo de elasticidade combinado com alta resistência à tribocorrosão. Assim, buscou-se adicionar respostas bio-funcionalizadas aos novos e promissores TMCs. Para tanto, como objetivos específicos, foram investigadas as características dos filmes óxidos superficiais obtidos com a realização de tratamentos de MAO nos β -TMCs.

3. Materiais e métodos

3.1. Produção das amostras via fusão à arco voltaico

Quatro condições e amostras foram aplicadas no presente trabalho: a liga Ti-40Nb sem reforço e os três compósitos produzidos com a liga Ti-40Nb aplicando adições de 5% em volume de NbC, NbB₂ e B₄C. Para facilitar as identificações das amostras na sequência do presente trabalho, as amostras foram nomeadas como liga Ti-40Nb sem reforço, Ti-40Nb+5NbC, Ti-40Nb+5NbB₂ e Ti-40Nb+5B₄C.

Como etapa inicial na produção das amostras, foi obtida a liga Ti-40Nb via fusão à arco voltaico. Desta forma, foram utilizados metais de partida comercialmente puros, sendo que o titânio (grau 2 – ASTM F67 – equivalente a 99,7% de pureza) foi adquirido da Sandinox em formato de barra cilíndrica, enquanto o nióbio (99,8% de pureza) foi fornecido pela Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia (CBMM) em pequenos pedaços em forma de barra.

Em seguida, para a produção dos TMCs, o processo de fusão foi repetido. Neste caso, foram utilizados lingotes da liga Ti-40Nb posicionados acima dos pós cerâmicos. Foram utilizados o pó de NbC (99,8% de pureza) adquirido da empresa Goodfellow com tamanho de partículas de $D_{90} = 16 \mu\text{m}$, o pó de NbB₂ (99% de pureza) também adquirido da empresa Goodfellow com $D_{90} = 13 \mu\text{m}$ e o pó de B₄C (98% de pureza) adquirido da empresa Sigma-Aldrich com $D_{90} = 15 \mu\text{m}$.

Todas as fusões foram realizadas no forno disponível no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais, da Faculdade de Ciências da UNESP de Bauru. Como este processo requer a ausência de gases atmosféricos para que não ocorra a oxidação e a

contaminação do fundido, a realização de vácuo na câmara interna do forno representou uma etapa fundamental antes de se iniciar cada fusão. O vácuo foi realizado até atingir aproximadamente 10^{-2} mBar. Em seguida, a câmara foi preenchida com argônio, que foi o gás inerte utilizado durante o processo de fusão. Entretanto, a realização do vácuo requiriu cuidados adicionais para o uso de pó no cadinho de fusão. Desta forma, foi utilizado um cadinho projetado intencionalmente para a produção dos compósitos, que permitiu a reprodutibilidade do processo, comprovada em estudos anteriores [67–69]. A Figura 2a apresenta uma imagem da vista superior do cadinho, onde se observa a existência de uma cavidade menor e outra cavidade maior. As medidas de cada cavidade do cadinho estão apresentadas na ilustração simplificada da Figura 2b.

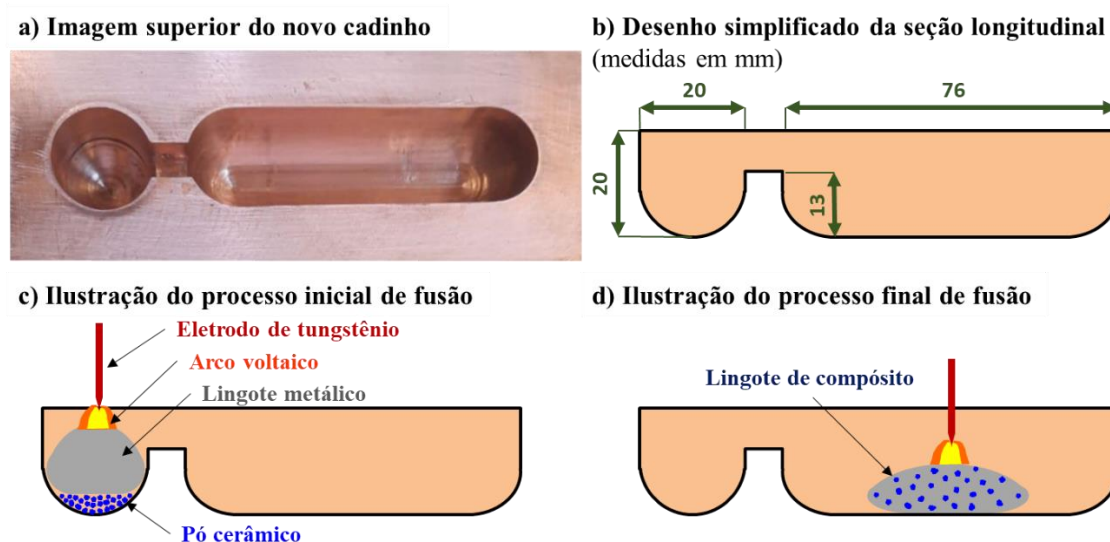


Figura 2. a) Imagem superior do cadinho; b) desenho simplificado da seção longitudinal; c) ilustração do processo inicial de fusão do compósito; d) ilustração do processo final de fusão.

Conforme a ilustração da Figura 2c, a fusão de cada compósito foi iniciada na cavidade menor, onde o pó cerâmico foi posicionado abaixo do metal que, ao passar para o estado fundido, englobou o pó cerâmico. Após promover a incorporação do pó cerâmico no metal fundido, a etapa final de fusão de cada TMC ocorreu na cavidade maior do cadinho, conforme ilustra a Figura 2d, onde foi possível realizar o escoamento do fundido ao longo desta cavidade, com o objetivo de promover uma homogeneização do compósito produzido. Esse escoamento foi repetido por 5 vezes antes de encerrar o processo com a definição do formato final de cada lingote de TMC.

3.2. Tratamento de MAO

Previamente a realização do tratamento de MAO, as amostras foram desbastadas em lixas de SiC com granulação até 800 mesh. Após lixar as superfícies a serem tratadas, foi realizada uma etapa final de limpeza ultrassônica, onde as amostras foram submersas em propanol durante 10 minutos e, em seguida, submersas em água destilada e aplicado o ultrassom por mais 5 minutos.

Os parâmetros de MAO aplicados no presente trabalho foram definidos de acordo com o trabalho publicado sobre a realização de MAO na liga Ti-40Nb sem reforço [72]. Assim, foi aplicada uma tensão contínua de 300 V com duração de 60 s. Para a composição do eletrólito, foi utilizado 0,35 mol/L de acetato de cálcio monohidratado, 0,02 mol/L de β -glicerolfosfato sódico penta hidratado e 0,1 mol/L de acetato de magnésio tetra hidratado. Todos os reagentes foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Durante cada tratamento de MAO, a corrente elétrica foi limitada em 2,5 A. Uma placa de platina foi utilizada como cátodo. Todos os tratamentos de MAO realizados no presente trabalho utilizaram o sistema disponível no laboratório sede do projeto (laboratório de Biomateriais e Anelasticidade da UNESP, na FC).

3.3. Caracterizações dos filmes de MAO

Para identificação das fases nas amostras antes e após a realização do tratamento de MAO, as análises por difração de raios-X (DRX) foram realizadas utilizando um difratômetro da marca Rigaku, modelo miniflex 600, com alvo de Cu-K α que fornece raios-X com comprimento de onda (λ) de 1,5406 Å. As medidas foram realizadas com a aplicação de tensão de 40 kV, corrente de 15 mA e faixa de observação compreendida entre dez e cem graus ($10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$), com taxa de varredura de 10°/minuto. Após a obtenção dos difratogramas, os ângulos de difração (2θ) foram analisados e comparados com fichas cristalográficas da base de dados do *Joint Committee on Power Diffraction Standards* (JCPDS), a fim de identificar os picos difratados.

As análises microestruturais foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV), com as imagens obtidas nos modos de detecção de elétrons secundários (*secondary electron* – SE) e de elétrons retroespalhados (*backscattered electron* – BSE). Inicialmente, as imagens foram geradas utilizando um MEV da marca Carls Zeiss, modelo EVO LS15, que funciona a emissão termiônica de elétrons devido ao filamento de W. Este MEV se encontra disponível nos laboratórios da Instituição Sede do presente projeto, na Unesp, em Bauru. Entretanto, até o momento que foi necessária a utilização

deste MEV, as análises químicas não estavam em operação devido problemas técnicos. Desta forma, análises complementares de MEV foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE), na UFSCar, em São Carlos. Essas análises complementares utilizaram um MEV da marca Philips, modelo XL30, que funciona com o sinal gerado por um canhão de elétrons (*field emission gun* – FEG) e tem acoplado um sistema de espectroscopia de energia dispersiva (*Energy Dispersive Spectroscopy* – EDS) que permitiu analisar as composições químicas. O equipamento de EDS foi da marca Oxford, modelo Link Tentafet X-ray.

As medidas de dureza seguiram o método Vickers, o qual se baseia na razão entre a carga aplicada e a área de impressão gerada na amostra por uma ponteira de diamante com formato piramidal de base quadrada, com um ângulo de 136° entre as faces opostas. O valor de dureza foi calculado medindo as diagonais da impressão. Para as medidas de micro dureza Vickers, a carga aplicada foi de 0.5 kgf durante 15 segundos, seguindo as normas técnicas ASTM E92–16 e E384–16. Essas medidas foram realizadas no Laboratório Sede do presente projeto, utilizando um durômetro da marca Shimadzu, modelo HMV-2.

4. Resultados e discussões

4.1. Difração de raios-X

Os resultados de DRX estão apresentados na Figura 3 para a liga Ti-40Nb sem reforço e os três compósitos, analisados antes do tratamento de MAO e após o tratamento de MAO. Conforme pode ser observado nos difratogramas das amostras sem MAO, a fase β foi predominante na liga Ti-40Nb, como esperado. Com a adição de NbC, a fase TiC resultou juntamente com a fase β , enquanto, com a adição de NbB₂, a fase TiB foi a fase resultante ao lado da fase β e, não obstante, a adição de B₄C promoveu a presença tanto da fase TiC quanto da fase TiB, juntamente com a fase β . Em relação aos resultados obtidos após o tratamento de MAO, surgiram picos característicos das fases anatase e rutilo, concomitantemente aos picos encontrados para os resultados obtidos sem o tratamento de MAO. Em outras palavras, a realização de tratamento de MAO promoveu o surgimento das fases anatase e rutilo nos difratogramas de raios-X.

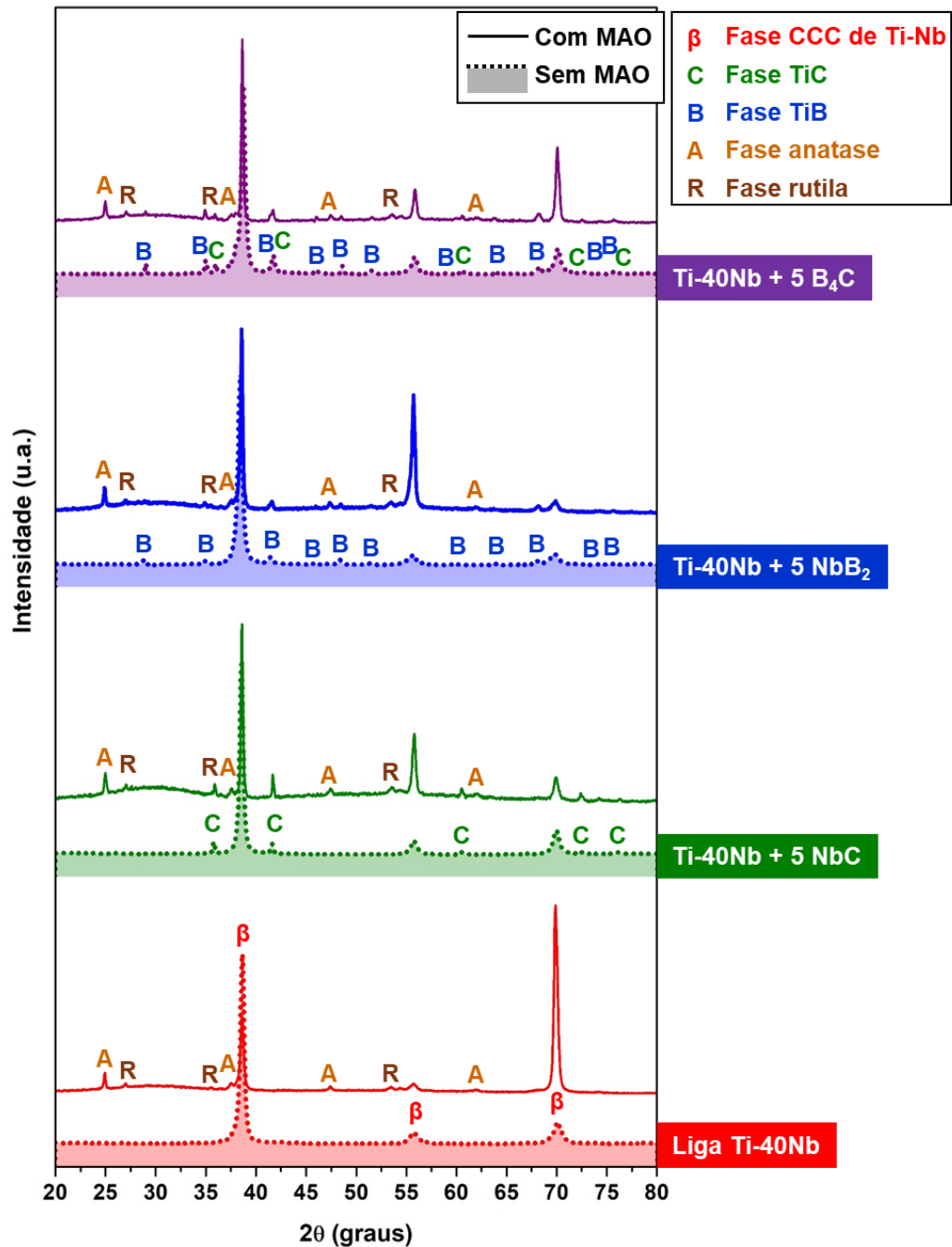


Figura 3. Resultados de DRX.

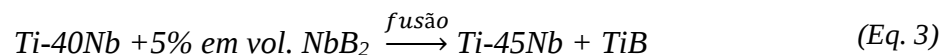
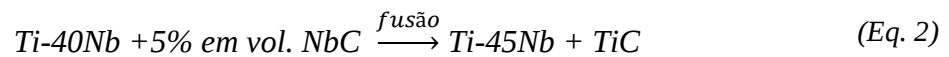
De modo geral, os resultados de DRX apresentaram duas considerações importantes para serem discutidas a fim de facilitar a interpretação dos demais resultados obtidos no presente trabalho. Uma das considerações se estabelece com as amostras sem MAO, enquanto a outra surge com as amostras com MAO.

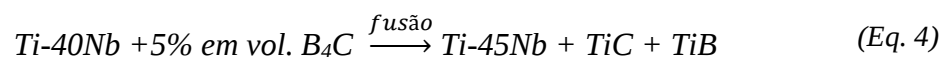
Em primeiro lugar, as presenças dos picos de TiC e TiB em detrimento das ausências dos picos de NbC, NbB₂ e B₄C sugerem que reações *in-situ* ocorreram durante a fusão. Desta forma, as adições de NbC, NbB₂ e B₄C permitiram a produção de

compósitos *in-situ*. Particularmente, a adição de B₄C promoveu a precipitação simultânea de TiC e TiB, que pode representar um compósito *in-situ* de matriz β com reforço híbrido de TiC e TiB.

Esses resultados de DRX obtidos com as amostras sem o tratamento de MAO foram discutidos no artigo recentemente publicado [69]. Este artigo destacou também que as adições de NbC, NbB₂ e B₄C promoveram a supressão da fase ω . Este efeito foi atrelado ao enriquecimento de Nb promovido na fase β devido as adições de NbC, NbB₂ e B₄C. Na literatura científica, diversos trabalhos têm demonstrado a presença da fase ω em ligas de Ti-Nb para composições com teores intermediários de Nb, incluindo até a composição com 40% em peso de Nb [23,26,76,77]. No entanto, acima deste teor, a fase ω tende a desaparecer, como tem sido reportado com a liga Ti-45Nb [77,78]. Com as adições de NbC e NbB₂ feitas na liga Ti-40Nb, o aumento no teor de Nb ocorreu devido à presença deste elemento nas composições dos pós cerâmicos adicionados. Além disso, como os resultados de DRX indicaram as presenças de TiC e TiB, o enriquecimento de Nb na fase β também ocorreu devido a diminuição no teor de Ti que estava inicialmente presente na liga Ti-40Nb, pois átomos de Ti reagiram com cada átomo de C e/ou de B adicionado durante a fusão. Este efeito foi mais intenso para a fusão realizada com B₄C, pois cada composto de B₄C consumiu ao menos 5 átomos de Ti para resultar em compostos de TiC e TiB.

Assim, como forma de transcrever tais considerações sobre os materiais estudados no presente trabalho, na condição antecedente à realização do MAO (isto é, condição bruta de fusão), as equações a seguir foram propostas baseadas no raciocínio discutido acima, de tal forma que, ao lado esquerdo de cada equação, ficaram os materiais preparados para a fusão, enquanto o lado direito resume o resultado de DRX com as amostras analisadas após a fusão. É importante ressaltar que a composição com 45% em peso de Nb foi estipulada para a liga resultante após a fusão considerando o balanço estequiométrico da equação e supondo que todos os átomos de Nb ficaram somente na liga, bem como todos os átomos de C ficaram no TiC e B no TiB. Embora possa ter ficado C e/ou B presente na liga como elemento intersticial ou, ainda, composições não estequiométricas de TiC e TiB tenham sido alcançadas, as equações propostas abaixo resumem os resultados de DRX obtidos com as amostras sem MAO.





Considerando os resultados de DRX obtidos para as amostras com MAO, os surgimentos das fases anatase e rutilo seguiram as tendências indicadas pela literatura [79–82]. De fato, a realização de MAO em amostras metálicas ricas em Ti tende a promover a formação de filmes óxidos de Ti em fases anatase, rutilo ou em sem estrutura cristalina (óxido de Ti amorfo). O tratamento de MAO tem sido amplamente explicado como um processo dividido em três estágios. No primeiro estágio, cátions do substrato (para o presente trabalho, íons de Ti e Nb) migram para fora do substrato, ou seja, em direção à interface superfície/eletrolito. Ao mesmo tempo, os ânions do eletrólito migram em direção à interface superfície/substrato. Desta forma, este primeiro estágio se caracteriza pelo crescimento uniforme do filme óxido, formando uma camada fina e compacta, com estrutura cristalina.

No segundo estágio do MAO, como o filme óxido cristalino que cresceu no primeiro estágio tem maior resistividade iônica, a continuação do crescimento do filme óxido passa a ser dificultada, enquanto o efeito resistivo promove a geração de bolhas de oxigênio dentro das camadas de filme que crescem neste segundo estágio.

Em seguida, o terceiro estágio se caracteriza pelo fornecimento de elétrons, oriundos dos ânions do eletrólito, em tal intensidade como uma avalanche de elétrons, resultando em faíscas (também chamados de micro arcos) associadas à ruptura dielétrica do filme óxido. Desta forma, diferentes condições de resfriamento estão impostas durante o crescimento do filme, de modo que as taxas de resfriamento aumentam conforme se afasta do substrato e se aproxima do eletrólito. Consequentemente, a fase rutilo costuma estar mais localizada na região mais externa, enquanto a estrutura do filme mais próximo ao substrato é rica em anatase [81,82].

É conhecido que o potencial crítico para garantir que todos os estágios de MAO ocorram com a liga Ti-40Nb está na faixa de 230 a 250 V [79]. Além disso, as faíscas tendem a ser mais pronunciadas devido à presença do Nb, embora os mecanismos de crescimento do filme óxido são similares ao Ti cp.

Os resultados de DRX evidenciaram a presença das fases anatase e rutilo tanto na liga Ti-40Nb sem reforço, quanto nos compósitos, em intensidade de picos similares em todos os materiais. Em outras palavras, as adições de NbC, NbB₂ e B₄C não influenciaram na composição de fases dos filmes óxidos crescidos por tratamento de MAO.

4.2. Análises microscópicas e químicas

As imagens obtidas em MEV estão apresentadas na Figura 4. Conforme pode ser observado, a realização do tratamento de MAO nos quatro materiais estudados no presente trabalho promoveu a formação de uma superfície porosa com características similares entre os materiais. Em particular, trincas foram observadas nos quatro materiais, porém com maior frequência e tamanho para o filme de MAO no compósito de Ti-40Nb+5NbB₂, conforme indicada na Figura 4.

De acordo com a literatura [81], essa estrutura porosa acompanhada de algumas trincas era a esperada para os filmes de MAO devido às variações bruscas de temperatura que ocorrem localmente espaçadas na superfície do material submetido ao tratamento. De fato, a ocorrência de micro arcos representa um processo de fusão pontual no filme óxido, enquanto o contato com o eletrólito induz uma solidificação rápida e subsequente. Como resultado deste processo de fusão/solidificação localizada, poros em escalas nano e micrométrica são tipicamente formados nos filmes de MAO. Ao mesmo tempo, trincas podem ser induzidas pelas tensões mecânicas impostas com os choques térmicos e/ou pelas transformações de fases promovidas durante o crescimento dos filmes.

Com relação a morfologia dos poros, quanto mais intenso forem os micro arcos, maiores serão os tamanhos dos poros, assim como Gebert e colaboradores [79] indicaram poros de maiores dimensões para as ligas de Ti-Nb em comparação ao Ti cp. Concomitantemente, quanto menos intenso, porém mais frequente for a ocorrência dos micro arcos, maior será a quantidade de poros, mas em menores dimensões.

Para investigar os tamanhos de poros observados nas superfícies de cada material, foram geradas imagens de MEV em cinco áreas diferentes em cada amostra e, com essas imagens, as morfologias dos poros foram analisadas com a utilização do software Image J. Conforme podem ser observados nos gráficos da Figura 5, a distribuição dos tamanhos de poros na liga Ti-40Nb foi similar à do compósito produzido com Ti-40Nb+5NbC, sendo que os tamanhos médios dos poros não apresentaram diferenças estatisticamente significativas entre ambos materiais ($1.06 \pm 0.08 \mu\text{m}^2$ para a liga e $1.22 \pm 0.13 \mu\text{m}^2$ para o compósito). Por outro lado, a distribuição dos tamanhos de poros nos compósitos produzidos com Ti-40Nb+5NbB₂ e Ti-40Nb+5B₄C ficaram mais concentradas nas dimensões menores que $1 \mu\text{m}^2$. Consequentemente, estes dois compósitos apresentaram tamanhos médios de poros similares ($0.97 \pm 0.07 \mu\text{m}^2$ para Ti-40Nb+5NbB₂ e $0.98 \pm 0.05 \mu\text{m}^2$ para Ti-40Nb+5B₄C) e significativamente menores que os tamanhos resultantes para a liga Ti-40Nb e o compósito de Ti-40Nb+5NbC.

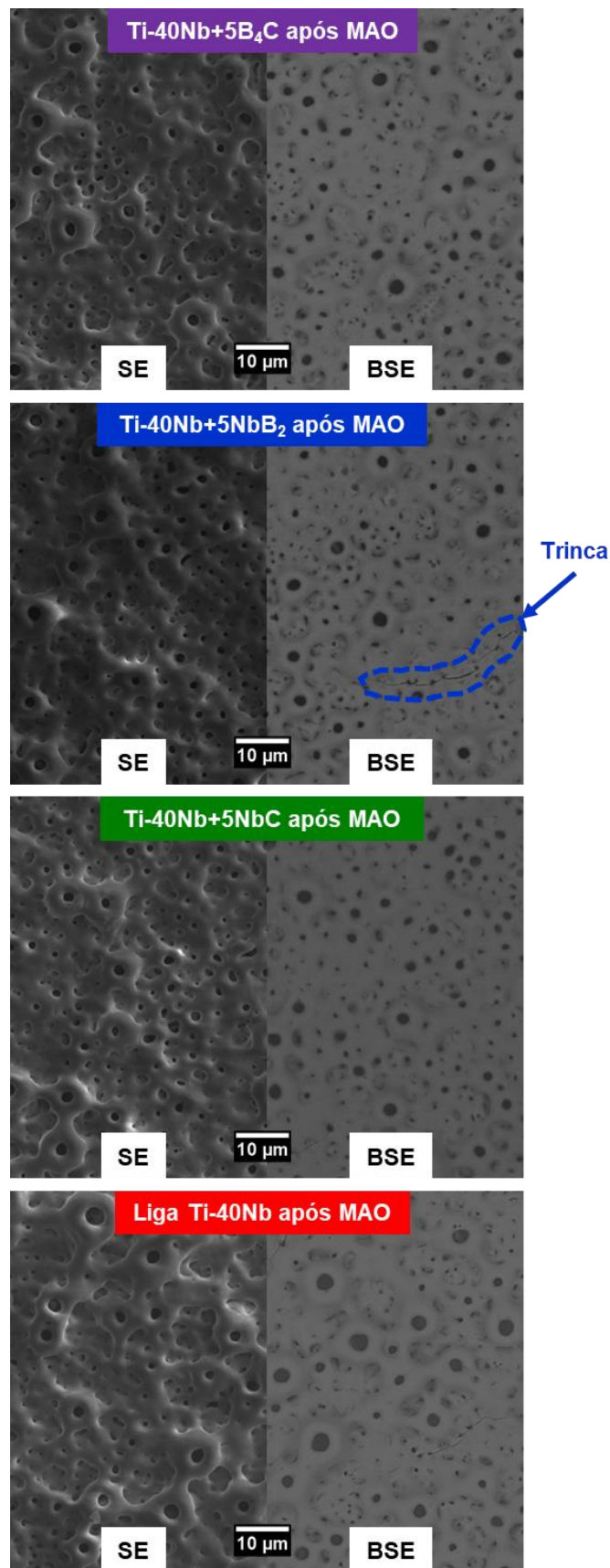


Figura 4. Imagens obtidas em MEV com os modos SE e BSE para as amostras após MAO na liga Ti-40Nb e nos compósitos produzidos com Ti-40Nb+5NbC, Ti-40Nb+5NbB₂ e Ti-40Nb+5B₄C.

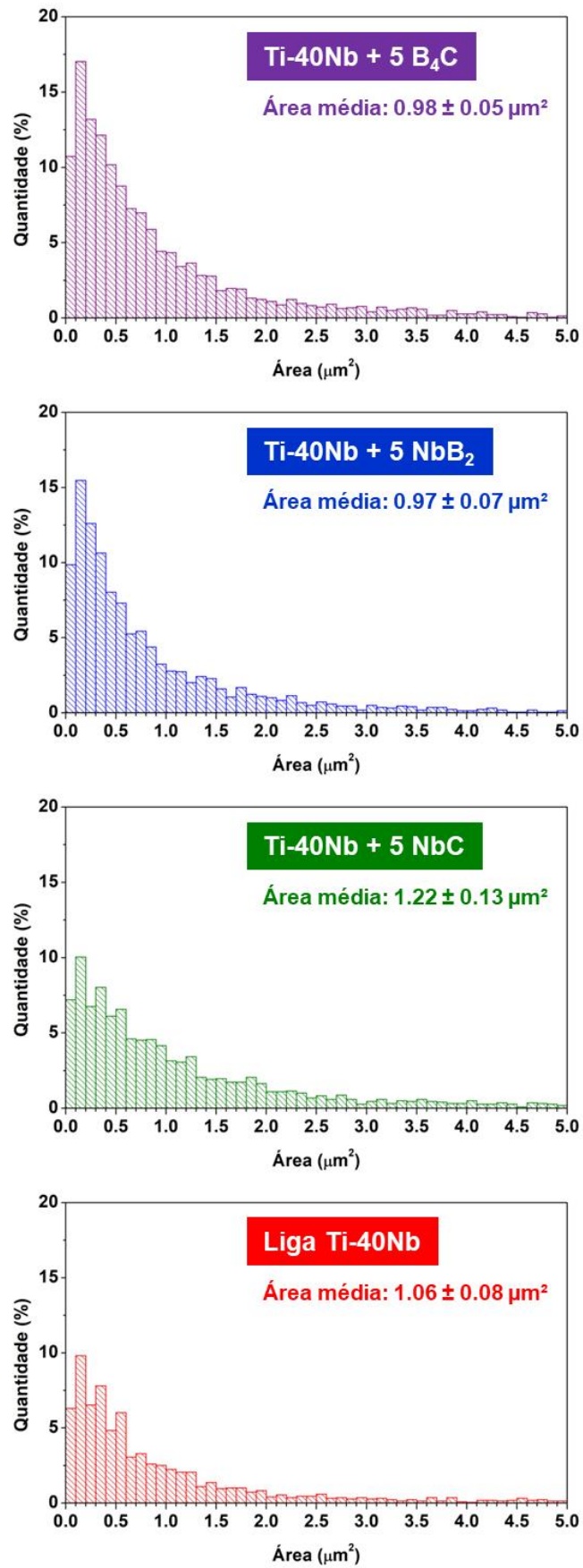


Figura 5. Resultados de distribuição dos tamanhos de poros observados nos filmes de MAO em cada material.

Para compreender as diferenças dos tamanhos de poros nas superfícies dos quatro materiais, as diferenças nos substratos podem ser elucidativas. Embora os três compósitos tenham sido produzidos com a mesma fração volumétrica de pó cerâmico adicionado (5%), as diferenças estequiométricas nas fórmulas de cada pó determinaram frações volumétricas diferentes de TiC e TiB. Conforme discutido no estudo anterior [69], enquanto a estequiometria do NbC estabelece um átomo de C disponível formar TiC, a estequiometria de NbB₂ tem 2 átomos de B e a estequiometria de B₄C tem 4 átomos de B e 1 átomo de C. Consequentemente, a adição de NbC na liga Ti-40Nb resultou em 92% β e 8% TiC, enquanto a adição de NbB₂ resultou em 86% β e 14% TiB e a adição de B₄C resultou em 62% β , 7% TiC e 31% TiB. Assim, a redução nos tamanhos dos poros pode ser associada à redução na fração volumétrica da matriz metálica que, por sua vez, pode ter induzido a diminuição na intensidade do micro arco, logo, a diminuição nos tamanhos de poros. Paralelamente, as menores dimensões de poros nos compósitos de Ti-40Nb+5NbB₂ e Ti-40Nb+5B₄C também podem ser atribuídas à presença do elemento B nas suas composições químicas, pois este elemento não esteve presente na liga Ti-40Nb e no compósito de Ti-40Nb+5NbC.

Antes de aprofundar a investigação na composição química dos filmes de MAO, outra constatação deve ser considerada sobre a fração da área total de poros na superfície, isto é, a porosidade superficial. A Figura 6 demonstra um gráfico de barras para comparação dos resultados de porosidade para os filmes de MAO nos quatro materiais. Esses resultados demonstraram que o compósito de Ti-40Nb+5NbB₂ possui a menor porosidade no filme de MAO dentre os quatro materiais. Por outro lado, o compósito de Ti-40Nb+5B₄C apresentou porosidade significativamente superior ao anterior ($10.7 \pm 0.8\%$ contra $8.7 \pm 0.2\%$ para Ti-40Nb+5NbB₂), superando até a porosidade registrada com a liga Ti-40Nb ($9.5 \pm 0.2\%$). Esses resultados indicam que o filme no compósito de Ti-40Nb+5B₄C possui maior quantidade de poros que no filme do Ti-40Nb+5NbB₂, embora ambos tenham apresentado dimensões de poros similares. Ao mesmo tempo, a porosidade no filme do compósito de Ti-40Nb+5B₄C não foi estatisticamente superior à do compósito de Ti-40Nb+5NbC ($10.0 \pm 1.5\%$), enquanto este último apresentou maiores dimensões de poros. Desta forma, a presença de C nas composições dos substratos de Ti-40Nb+5NbC e Ti-40Nb+5B₄C pode ter contribuído para o aumento na porosidade, enquanto sua ausência em combinação com a presença do elemento B pode ter influenciado na diminuição da porosidade.

Dependendo dos tamanhos dos poros, um implante com uma superfície porosa pode promover efeitos positivos para o crescimento ósseo ou efeitos negativos que culminem na rejeição do implante. Os poros de menores dimensões favorecem a adesão de proteínas e células essenciais para a diferenciação osteogênica [82]. Por outro lado, poros maiores, com dimensões próximas de microrganismos, podem promover a adesão e proliferação de bactérias [83]. Ao mesmo tempo, uma superfície com poros maiores pode determinar um caráter hidrofílico, enquanto poros de pequenas dimensões pode determinar um caráter hidrofóbico e desfavorável para a adesão celular.

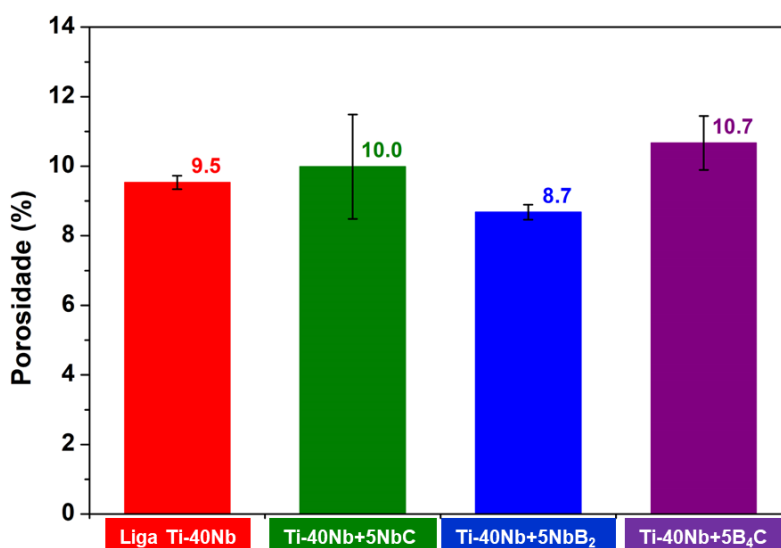


Figura 6. Resultados de porosidade dos filmes de MAO obtidos em cada material.

As análises de MEV associadas com a técnica de EDS permitiram a obtenção do gráfico apresentado na Figura 7 para os resultados de composição química dos filmes de MAO. Conforme pode ser observado, o elemento C esteve presente para os quatro materiais estudados. De fato, os filmes de MAO tipicamente possuem frações atômicas relevantes de C quando são utilizados acetatos na composição dos eletrólitos [84–86]. Em geral, este elemento costuma estar presente nos filmes na forma de carbonatos, como, principalmente, o composto CaCO_3 , que é conhecido pela seu efeito de regeneração óssea devido à combinação de biodegradação com osteocondutividade [87]. Entretanto, esses carbonatos costumam se distribuir ao longo do filme de MAO em forma de nano partículas, dificultando a detecção deste composto nas análises de DRX. Os filmes de MAO produzidos nos substratos de Ti-40Nb+5NbC e de Ti-40Nb+5B₄C resultaram em teores mais elevados de C, sugerindo que a presença de tal elemento nas composições dos substratos pode promover um enriquecimento de carbonatos nos filmes de MAO. Ao mesmo tempo, o elemento B foi detectado em teores similares para os filmes produzidos

em Ti-40Nb+5NbB₂ e Ti-40Nb+5B₄C, sugerindo um enriquecimento deste elemento como consequência das composições dos substratos.

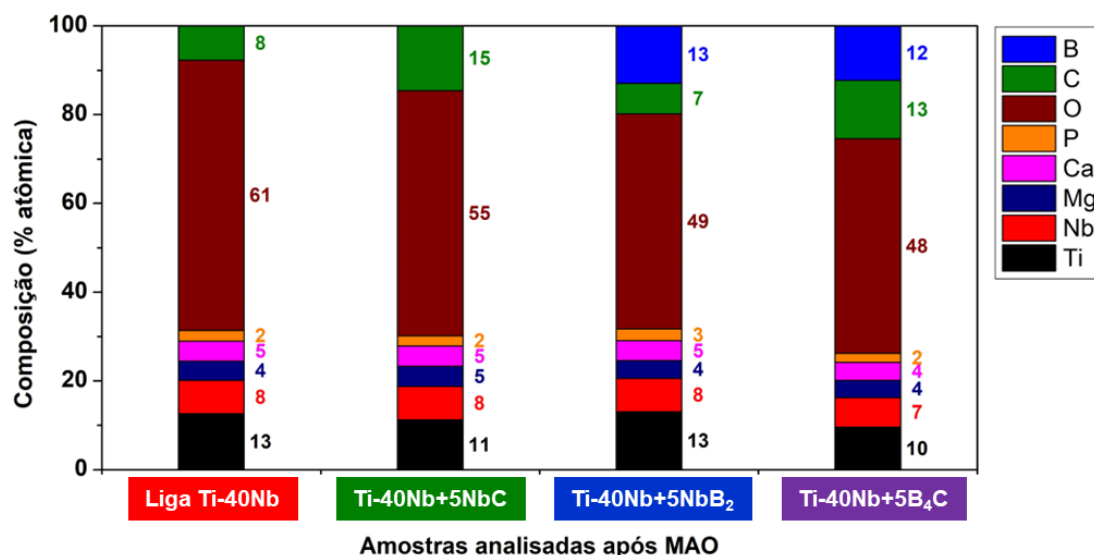


Figura 7. Resultados de EDS para a composição química nos filmes de MAO dos quatro materiais.

Considerando o caráter semi-quantitativo da análise de EDS, os teores de Ti, Nb, Mg, Ca e P foram similares para os quatro materiais. Com relação aos elementos provenientes do eletrólito, há um amplo consenso na literatura de que estes elementos são incorporados nos filmes de MAO devido ao processo de fusão local e rápida re-solidificação [79–82,84–86]. Além da formação de carbonato de cálcio, carbonato de magnésio (MgCO₃) e fosfato de cálcio (CaPO₃) são outros compostos frequentemente encontrados nos filmes MAO quando utilizado como eletrólito uma solução similar à do presente trabalho. De forma geral, todos estes compostos ricos em Mg, Ca e P são amplamente conhecidos pelas elevadas capacidades de promover a mineralização do tecido ósseo. Desta forma, os resultados de EDS no presente trabalho evidenciaram a bio funcionalização das superfícies dos compósitos, de modo que a presença dos agentes de reforço (partículas de TiC e *whiskers* de TiB) nos substratos não influenciaram na incorporação dos elementos bioativos, registrando teores similares aos da liga Ti-40Nb sem reforço.

Os elementos metálicos provenientes dos substratos contribuíram para a formação dos óxidos nos filmes de MAO, que são os compostos predominantes nestes filmes. Assim, os teores similares de Ti para os filmes de MAO nos quatro materiais coincidem com os resultados de DRX que indicaram intensidades similares dos óxidos deste elemento, isto é, as fases anatase e rutilo de TiO₂. Ao mesmo tempo, os teores similares

de Nb para os filmes de MAO nos quatro materiais sugerem a formação de óxidos deste elemento. Recentemente, N. A. Costa e colaboradores [72] indicaram a formação de Nb_2O_5 amorfo para o filme de MAO produzido na liga Ti-40Nb em condições similares de tratamento às utilizadas no presente trabalho. Esta fase amorfa pode ser associada a uma leve elevação no difratograma de raios-X entre os ângulos de difração de 25° a 37° .

Com relação ao elemento O, ocorreu uma diminuição nos teores deste elemento presente no filme conforme maiores foram as frações de reforço presente no substrato. Em outras palavras, o filme mais rico em O foi o da liga Ti-40Nb sem reforço, seguido pelo compósito de Ti-40Nb+5NbC, enquanto os filmes mais pobres em O foram os dos compósitos de Ti-40Nb+5NbB₂ e de Ti-40Nb+5B₄C. Neste sentido, como o crescimento dos filmes de MAO ocorre principalmente pelo processo de oxidação, uma diminuição de O pode indicar a formação de filmes mais finos. Por outro lado, como a diminuição de O observada nos resultados EDS também foi acompanhada de maiores teores de C e/ou B, esses resultados podem sugerir que os filmes cresceram simultaneamente com um processo de incorporação destes elementos provenientes do substrato.

4.3. Dureza

Os resultados obtidos com as medidas de dureza Vickers foram resumidos no gráfico da Figura 8. Em geral, a realização do tratamento de MAO promoveu um aumento na dureza para os quatro materiais. O endurecimento mais intenso ocorreu com o compósito de Ti-40Nb+5NbC, que apresentou um incremento superior a 70% no valor de dureza registrado após a realização de MAO. Por outro lado, os endurecimentos nos compósitos de Ti-40Nb+5NbB₂ e de Ti-40Nb+5B₄C foram inferiores a 10% e 15% respectivamente, enquanto o endurecimento na liga de Ti-40Nb foi inferior a 25%.

Conforme foi discutido sobre as imagens obtidas em MEV, trincas de maiores dimensões foram encontradas nos filmes de MAO do compósito de Ti-40Nb+5NbB₂. Essas trincas podem ter contribuído para o menor endurecimento promovido com o MAO. Por outro lado, os valores de dureza registrados por este compósito, tanto para a condição sem MAO quanto para a com MAO, foram significativamente maiores que os valores de dureza alcançados com os demais materiais.

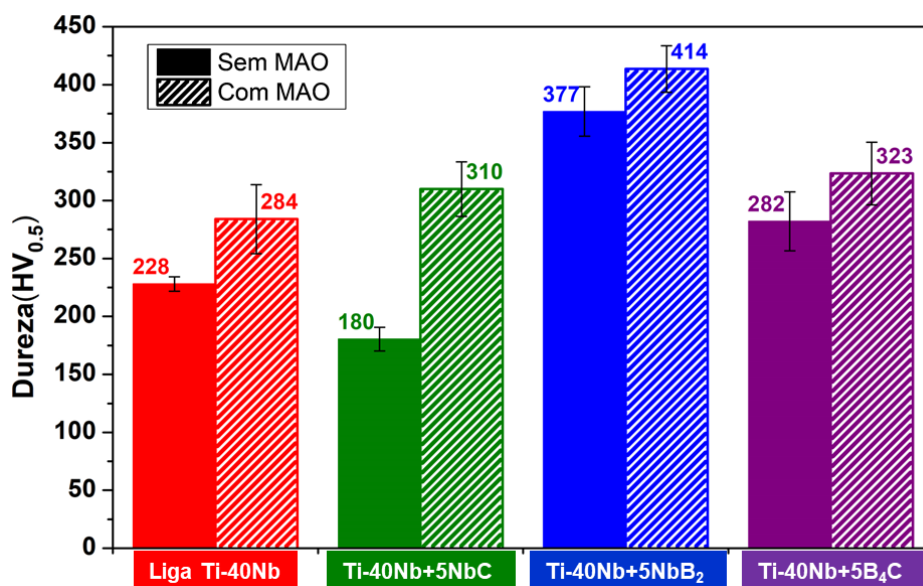


Figura 8. Resultados de dureza Vickers.

As discussões sobre os diferentes comportamentos mecânicos dos quatro materiais sem a realização de MAO foram apresentadas no trabalho anterior [69]. Considerando que as adições de NbC, NbB₂ e B₄C resultaram em composições químicas similares para as matrizes metálicas, isto é, matriz β enriquecida em Nb (como a liga Ti-45Nb), uma redução na dureza em relação à liga Ti-40Nb foi alcançada devido a extinção de fase ω . Este amolecimento da matriz metálica foi superado pelo endurecimento promovido com TiB como reforço (isto é, o compósito de Ti-40Nb+5NbB₂), enquanto a precipitação de TiC não afetou a redução na dureza alcançada para o compósito de Ti-40Nb+5NbC. Tais resultados foram correlacionadas com as diferenças morfológicas entre TiB e TiC. Enquanto o primeiro tipo de reforço apresentou uma morfologia alongada e fina (*whiskers*), o segundo apresentou morfologia equi axial e simétrica, com pequenas dimensões. Assim, os *whiskers* de TiB proporcionam um efeito barreira mais acentuado para o movimento das discordâncias durante a deformação plástica da matriz metálica, devido ao efeito das pontas que permite o empilhamento das discordâncias.

Considerando as diferentes plasticidades dos substratos, o maior surgimento de trincas pode ser compreendido. Conforme variações bruscas de temperatura estão envolvidas no processo de crescimento do filme de MAO, as deformações mais restritas podem favorecer à maior intensidade de tensões mecânicas induzidas por choques térmicos. Consequentemente, com as maiores quantidades de trincas no filme de MAO, menor tende a ser o endurecimento induzido pelo crescimento deste filme.

5. Conclusões

O presente estudo evidenciou a capacidade de se produzir filmes superficiais bioativos em compósitos de matriz metálica do tipo β de Ti (β -TMCs). Com o trabalho anterior, foram desenvolvidos três novos β -TMCs (reforçados separadamente com TiC, TiB ou híbrido TiC/TiB) combinando propriedades mecânicas e tribológicas mais adequadas para os implantes ortopédicos. Agora, a indução do crescimento ósseo se mostra viável para os promissores β -TMCs devido à realização de tratamento de oxidação por micro arco (MAO), conduzindo às seguintes conclusões:

- O tratamento de MAO realizado em cada β -TMC promoveu o crescimento de filme óxido rico em anatase e rutilo (TiO_2), além de parcela amorfa, sugerindo a presença de óxido de Nb. Ao mesmo tempo, Mg, P e Ca também foram incorporados na superfície de cada β -TMC.
- As quantidades de Mg, P e Ca incorporadas nos filmes de MAO foram similares para os β -TMCs e a liga β de Ti-40Nb sem reforço. Portanto, a quantidade e o tipo de reforço presente no substrato não influenciaram na incorporação dos elementos bioativos. Porém, β -TMCs reforçados com TiC induziram maiores teores de C nos filmes de MAO, enquanto β -TMCs com TiB promoveram enriquecimento de B.
- A quantidade de reforço no substrato de β -TMC influenciou na distribuição dos tamanhos de poros. Maiores teores de reforço, que significam menores teores de matriz metálica, diminuíram as intensidades de micro arco, culminando em poros de menores dimensões.
- O tipo de reforço influenciou na porosidade superficial. Os substratos de β -TMCs reforçados com TiC apresentaram filmes de MAO com maiores porosidades. Em contrapartida, o β -TMC reforçado com TiB culminou na redução da porosidade.
- O tratamento de MAO no β -TMC reforçado com TiC promoveu um endurecimento acima de 70%. Por outro lado, devido à morfologia de *whiskers* de TiB, a presença deste tipo de reforço em β -TMC determinou a elevada dureza do substrato, que induziu a ocorrência de trincas nos filmes de MAO, limitando o endurecimento abaixo de 10%.
- Os valores mais elevados de dureza nos três β -TMCs com MAO sugerem maiores resistências ao desgaste, enquanto as incorporações de Mg, Ca e P podem viabilizar comportamento bioativo almejado para os implantes ósseos. Portanto, a técnica de

MAO aplicada nos recém desenvolvidos β -TMCs combinou em alternativas ainda mais promissoras para se aplicar futuramente em próteses ortopédicas.

6. Projeções para o futuro

Com os importantes resultados alcançados no presente estudo, espera-se que, em breve, este estudo seja submetido para análise e possível publicação em revista de alto impacto e reconhecimento internacional. Paralelamente, testes biológicos estão previstos para ocorrer nas próximas semanas com o objetivo de complementar o presente estudo e consolidar as conclusões apresentadas no tópico anterior. De forma detalhada, os testes previstos visam estudar a diferenciação osteogênica. Inicialmente, células-tronco mesenquimais adiposas (AMSCs) serão tratadas em estufa com Brometo de 3-(4,5-dimetil-2-tiazolil)-2,5-difenil-2H-tetrazólio, soro fetal bovino, ácido ascórbico, β -glicerofosfato e dexametasona. Em seguida, as AMSCs serão tratadas com etanol em temperatura ambiente e lavadas com água destilada para, finalmente, serem coradas com vermelho de Alizarina. Essa análise permitirá detectar os depósitos de cálcio que, após lavagem, irão se destacar em tom vermelho-alaranjado. Estes testes serão viabilizados devido à parceria com o grupo de pesquisa do professor Willian Fernando Zambuzzi, do Instituto de Biociências de Botucatu, da Universidade Estadual Paulista (IBB-Unesp).

7. Referências Bibliográficas

- [1] Christensen K, Doblhammer G, Rau R, Vaupel JW. Ageing populations: the challenges ahead. *Lancet* 2009;374:1196–208. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(09\)61460-4](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(09)61460-4).
- [2] Bijlsma JW, Berenbaum F, Lafeber FP. Osteoarthritis: an update with relevance for clinical practice. *Lancet* 2011;377:2115–26. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(11\)60243-2](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(11)60243-2).
- [3] Kremers HM, Larson DR, Crowson CS, Kremers WK, Washington RE, Steiner CA, et al. Prevalence of total hip and knee replacement in the United States. *J Bone Jt Surg - Am Vol* 2015;97:1386–97. <https://doi.org/10.2106/JBJS.N.01141>.
- [4] Neuprez A, Neuprez AH, Kaux JF, Kurth W, Daniel C, Thirion T, et al. Total joint replacement improves pain, functional quality of life, and health utilities in patients with late-stage knee and hip osteoarthritis for up to 5 years. *Clin Rheumatol* 2020;39:861–71. <https://doi.org/10.1007/s10067-019-04811-y>.

- [5] Abdelaal MS, Restrepo C, Sharkey PF. Global Perspectives on Arthroplasty of Hip and Knee Joints. *Orthop Clin North Am* 2020;51:169–76. <https://doi.org/10.1016/j.ocl.2019.11.003>.
- [6] Lodge CJ, Sha S, Yousef ASE, MacEachern C. Stress fractures in the young adult hip. *Orthop Trauma* 2020;34:95–100. <https://doi.org/10.1016/j.mporth.2020.01.006>.
- [7] Kurtz SM, Lau E, Ong K, Zhao K, Kelly M, Bozic KJ. Future young patient demand for primary and revision joint replacement: National projections from 2010 to 2030. *Clin Orthop Relat Res* 2009;467:2606–12. <https://doi.org/10.1007/s11999-009-0834-6>.
- [8] Labek G, Thaler M, Janda W, Agreiter M, Stockl B. Revision rates after total joint replacement: Cumulative results from worldwide joint register datasets. *Bone Joint J* 2011;93-B:293–7. <https://doi.org/10.1302/0301-620X.93B3.25467>.
- [9] Holzwarth U, Cotogno G. Total Hip Arthroplasty: State of the art, challenges and prospects. 2012. <https://doi.org/10.2788/31286>.
- [10] Foran JRH. Total Hip Replacement. *Am Acad Orthop Surg* 2015;12. <http://orthoinfo.aaos.org/topic.cfm?topic=a00377> (accessed July 30, 2018).
- [11] Donaldson FE, Coburn JC, Siegel KL. Total hip arthroplasty head-neck contact mechanics: A stochastic investigation of key parameters. *J Biomech* 2014;47:1634–41. <https://doi.org/10.1016/j.jbiomech.2014.02.035>.
- [12] Chen Q, Thouas GA. Metallic implant biomaterials. *Mater Sci Eng R Reports* 2015;87:1–57. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.10.001>.
- [13] Niinomi M. Design and development of metallic biomaterials with biological and mechanical biocompatibility. *J Biomed Mater Res - Part A* 2019;107:944–54. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.36667>.
- [14] Cristofolini L. A Critical Analysis of Stress Shielding Evaluation of Hip Prostheses. *Crit Rev Biomed Eng* 1997;25:409–83. <https://doi.org/10.1615/CritRevBiomedEng.v25.i4-5.30>.
- [15] Yamako G, Janssen D, Hanada S, Anijs T, Ochiai K, Totoribe K, et al. Improving stress shielding following total hip arthroplasty by using a femoral stem made of β type Ti-33.6Nb-4Sn with a Young's modulus gradation. *J Biomech* 2017;63:135–43. <https://doi.org/10.1016/j.jbiomech.2017.08.017>.
- [16] Yaszemski MJ, Trantolo DJ, Lewandrowski K-U, Hasirci V, Altobelli DE, Wise DL. *Biomaterials in Orthopedics*. Marcel Dekker Inc; 2004.

- [17] Steinemann SG. Corrosion of surgical implants: in vivo and in vitro tests. In: Winter GD, Leray JL, Groot KD, editors. Eval. Biomater., New York: John Wiley; 1980, p. 1–34.
- [18] Laing PG, Ferguson AB, Hodge ES. Tissue reaction in rabbit muscle exposed to metallic implants. *J Biomed Mater Res* 1967;1:135–49. <https://doi.org/10.1002/jbm.820010113>.
- [19] Chappard D, Bizot P, Mabilieu G, Hubert L. Aluminum and bone: Review of new clinical circumstances associated with Al³⁺ deposition in the calcified matrix of bone. *Morphologie* 2016;100:95–105. <https://doi.org/10.1016/j.morpho.2015.12.001>.
- [20] Darbre PD. Aluminium, antiperspirants and breast cancer. *J Inorg Biochem* 2005;99:1912–9. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2005.06.001>.
- [21] Johansson CB, Hansson HA, Albrektsson T. Qualitative interfacial study between bone and tantalum, niobium or commercially pure titanium. *Biomaterials* 1990;11:277–80. [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(90\)90010-N](https://doi.org/10.1016/0142-9612(90)90010-N).
- [22] Ministério De Minas E Energia - MME. Perfil da Mineração do Nióbio. vol. Relatório. 2010.
- [23] Lee CM, Ju CP, Chern Lin JH, Lin JHC. Structure-property relationship of cast Ti-Nb alloys. *J Oral Rehabil* 2002;29:314–22. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2842.2002.00825.x>.
- [24] Boyer R, Welsch G, Collings EW. Materials properties handbook : titanium alloys. ASM International; 1994.
- [25] Bahl S, Suwas S, Chatterjee K. Comprehensive review on alloy design, processing, and performance of β Titanium alloys as biomedical materials. *Int Mater Rev* 2021;66:114–39. <https://doi.org/10.1080/09506608.2020.1735829>.
- [26] Aleixo GT, Afonso CRM, Coelho A a., Caram R. Effects of Omega Phase on Elastic Modulus of Ti-Nb Alloys as a Function of Composition and Cooling Rate. *Solid State Phenom* 2008;138:393–8. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.138.393>.
- [27] Li Y, Yang C, Zhao H, Qu S, Li X, Li Y. New developments of ti-based alloys for biomedical applications. *Materials (Basel)* 2014;7. <https://doi.org/10.3390/ma7031709>.
- [28] Chaves JM, Florêncio O, Silva PS, Marques PWB, Afonso CRM. Influence of phase transformations on dynamical elastic modulus and anelasticity of beta Ti-

- Nb-Fe alloys for biomedical applications. *J Mech Behav Biomed Mater* 2015;46:184–96. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2015.02.030>.
- [29] Thoemmes A, Bataev IA, Belousova NS, Lazurenko D V. Microstructure and mechanical properties of binary Ti-Nb alloys for application in medicine. 2016 11th Int. Forum Strateg. Technol., IEEE; 2016, p. 26–9. <https://doi.org/10.1109/IFOST.2016.7884101>.
- [30] Wu C Te, Lin PH, Huang SY, Tseng YJ, Chang HT, Li SY, et al. Revisiting alloy design of low-modulus biomedical β -Ti alloys using an artificial neural network. *Materialia* 2022;21:101313. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2021.101313>.
- [31] Pilz S, Hariharan A, Günther F, Zimmermann M, Gebert A. Influence of isothermal omega precipitation aging on deformation mechanisms and mechanical properties of a β -type Ti-Nb alloy. *J Alloys Compd* 2023;930:167309. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167309>.
- [32] Archard JF. Contact and rubbing of flat surfaces. *J Appl Phys* 1953;24:981–8. <https://doi.org/10.1063/1.1721448>.
- [33] Hussenbocus S, Kosuge D, Solomon LB, Howie DW, Oskouei RH. Head-neck taper corrosion in hip arthroplasty. *Biomed Res Int* 2015;9. <https://doi.org/10.1155/2015/758123>.
- [34] English R, Ashkanfar A, Rothwell G. The effect of different assembly loads on taper junction fretting wear in total hip replacements. *Tribol Int* 2016;95:199–210. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.11.025>.
- [35] Jacobs JJ. Corrosion at the Head-Neck Junction: Why Is This Happening Now? *J Arthroplasty* 2016;31:1378–80. <https://doi.org/10.1016/j.arth.2016.03.029>.
- [36] Shah RR, Goldstein JM, Cipparrone NE, Gordon AC, Jimenez ML, Goldstein WM. Alarming High Rate of Implant Fractures in One Modular Femoral Stem Design: A Comparison of Two Implants. *J Arthroplasty* 2017;32:3157–62. <https://doi.org/10.1016/j.arth.2017.05.031>.
- [37] Swiatkowska I, Martin N, Hart AJ. Blood titanium level as a biomarker of orthopaedic implant wear. *J Trace Elem Med Biol* 2019;53:120–8. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2019.02.013>.
- [38] Jiao Y, Huang L, Geng L. Progress on discontinuously reinforced titanium matrix composites. *J Alloys Compd* 2018;767:1196–215. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.100>.
- [39] Hayat MD, Singh H, He Z, Cao P. Titanium metal matrix composites: An

- overview. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2019;121:418–38. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.04.005>.
- [40] Attar H, Ehtemam-Haghighi S, Soro N, Kent D, Dargusch MS. Additive manufacturing of low-cost porous titanium-based composites for biomedical applications: Advantages, challenges and opinion for future development. *J Alloys Compd* 2020;827. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154263>.
- [41] CALLISTER JR. WD, Rethwisch DG. *Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução*. 9th ed. LTC; 2016.
- [42] Shackelford JF. *Ciência dos Materiais*. 6ª edição. Pearson Universidades; 2008.
- [43] Chawla KK. *Composite Materials*. New York, NY: Springer New York; 2012. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-74365-3>.
- [44] Asthana R. Reinforced cast metals: Part II Evolution of the interface. *J Mater Sci* 1998;33:1959–80. <https://doi.org/10.1023/A:1004334228105>.
- [45] Tjong SC, Ma ZY. Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites. *Mater Sci Eng R Reports* 2000;29:49–113. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(00\)00024-3](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(00)00024-3).
- [46] Zhang LC, Attar H. Selective Laser Melting of Titanium Alloys and Titanium Matrix Composites for Biomedical Applications: A Review. *Adv Eng Mater* 2016;18:463–75. <https://doi.org/10.1002/adem.201500419>.
- [47] Zhang F, Deng Y, Zhou X, Wang G, Wang Y, Wang M, et al. Effect of C addition on microstructure and mechanical properties of laser micro-alloying Ti-Al-V-C titanium matrix composites. *J Mater Res Technol* 2022;20:147–56. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.07.059>.
- [48] Pan Y, Li W, Lu X, Hayat MD, Yin L, Song W, et al. Microstructure and tribological properties of titanium matrix composites reinforced with in situ synthesized TiC particles. *Mater Charact* 2020;170. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110633>.
- [49] Li L, Wang J, Lin P, Liu H. Microstructure and mechanical properties of functionally graded TiCp/Ti6Al4V composite fabricated by laser melting deposition. *Ceram Int* 2017;43:16638–51. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.054>.
- [50] Mhadhbi M. *Titanium Carbide: Synthesis, Properties and Applications*. Brill Eng 2020;2:1–11. <https://doi.org/10.36937/ben.2021.002.001>.
- [51] Zueva L V., Gusev AI. Effect of nonstoichiometry and ordering on the period of

- the basis structure of cubic titanium carbide. *Phys Solid State* 1999;41:1032–8. <https://doi.org/10.1134/1.1130931>.
- [52] Riaz S, Flower HM. Changes in γ -TiC stoichiometry during heat treatment of TiC reinforced Ti composites. *Mater Sci Technol* 1999;15:1341–8. <https://doi.org/10.1179/026708399101505392>.
- [53] Li H, Ma S, Chen L, Yu Z. Carbon-Deficient Titanium Carbide With Highly Enhanced Hardness. *Front Phys* 2020;8:1–8. <https://doi.org/10.3389/fphy.2020.00364>.
- [54] Duschanek H, Rogl P, Lukas HL. A critical assessment and thermodynamic calculation of the boron-carbon-titanium (B-C-Ti) ternary system. *J Phase Equilibria* 1995;16:46–60. <https://doi.org/10.1007/BF02646248>.
- [55] Mohn P, Pettifor DG. The calculated electronic and structural properties of the transition-metal monoborides. *J Phys C Solid State Phys* 1988;21:2829–39. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/21/15/015>.
- [56] Mouffok B, Feraoun H, Aourag H. Electronic structure of some mono-, semi-titanium boride and diboride. *Mater Lett* 2006;60:1433–6. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.11.085>.
- [57] Spear KE, McDowell P, McMahon F. Experimental Evidence for the Existence of the Ti₃B₄ Phase. *J Am Ceram Soc* 1986;69:C-4-C-5. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1986.tb04701.x>.
- [58] Ma X, Li C, Du Z, Zhang W. Thermodynamic assessment of the Ti-B system. *J Alloys Compd* 2004;370:149–58. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.09.017>.
- [59] Yan HY, Wei Q, Chang SM, Guo P. A first-principle calculation of structural, mechanical and electronic properties of titanium borides. *Trans Nonferrous Met Soc China (English Ed)* 2011;21:1627–33. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)60906-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)60906-0).
- [60] Panda KB, Chandran KSR. First principles determination of elastic constants and chemical bonding of titanium boride (TiB) on the basis of density functional theory. *Acta Mater* 2006;54:1641–57. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.12.003>.
- [61] Morsi K. Review: titanium–titanium boride composites. *J Mater Sci* 2019;54:6753–71. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-03283-w>.
- [62] Sun L, Gao Y, Xiao B, Li Y, Wang G. Anisotropic elastic and thermal properties of titanium borides by first-principles calculations. *J Alloys Compd*

- 2013;579:457–67. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.06.119>.
- [63] Qiu P, Li H, Sun X, Han Y, Huang G, Lu W, et al. Reinforcements stimulated dynamic recrystallization behavior and tensile properties of extruded (TiB + TiC + La₂O₃)/Ti6Al4V composites. *J Alloys Compd* 2017;699:874–81. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.418>.
- [64] Singh N, Ummethala R, Karamched PS, Sokkalingam R, Gopal V, Manivasagam G, et al. Spark plasma sintering of Ti6Al4V metal matrix composites: Microstructure, mechanical and corrosion properties. *J Alloys Compd* 2021;865. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158875>.
- [65] Çaha I, Alves AC, Chirico C, Pinto AM, Tsipas S, Gordo E, et al. Improved tribocorrosion behavior on bio-functionalized β -type titanium alloy by the pillar effect given by TiN reinforcements. *Surf Coatings Technol* 2021;415. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127122>.
- [66] Gonçalves VRM, Çaha I, Alves AC, Toptan F, Rocha LA. Improved Tribocorrosion Behavior Obtained by In-Situ Precipitation of Ti₂C in Ti-Nb Alloy. *Metals (Basel)* 2022;12:908. <https://doi.org/10.3390/met12060908>.
- [67] Gonçalves VRM, Corrêa DRN, Grandini CR, Pintão CAF, Afonso CRM, Lisboa Filho PN. Assessment of improved tribocorrosion in novel in-situ Ti and β Ti–40Nb alloy matrix composites produced with NbC addition during arc-melting for biomedical applications. *Mater Chem Phys* 2023;301:127597. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127597>.
- [68] Manso Gonçalves VR, Lisboa Filho PN, Moreira Afonso CR. Unravelling microstructure of novel as-cast in-situ α Ti and β Ti-Nb alloy matrix composites with NbC addition. *Mater Lett* 2023;349:134794. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.134794>.
- [69] Gonçalves VRM, Corrêa DRN, de Sousa T dos SP, Pintão CAF, Grandini CR, Afonso CRM, et al. Promising composites for wear resistant load-bearing implant applications: Low elastic moduli of β Ti–Nb alloy reinforced with TiC particles and/or TiB whiskers. *J Mater Res Technol* 2024;30:879–89. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.03.135>.
- [70] Li G, Ma F, Liu P, Qi S, Li W, Zhang K, et al. Review of micro-arc oxidation of titanium alloys: Mechanism, properties and applications. *J Alloys Compd* 2023;948:169773. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169773>.
- [71] Ishizawa H, Ogino M. Formation and characterization of anodic titanium oxide

- films containing Ca and P. *J Biomed Mater Res* 1995;29:65–72. <https://doi.org/10.1002/jbm.820290110>.
- [72] Costa NA, Rossi AL, Alves AC, Pinto AMP, Toptan F, Rocha LA. Growth Mechanisms and Tribocorrosion Behavior of Bio-Functionalized ZrO₂ Nanoparticles-Containing MAO Coatings Formed on Ti-40Nb Alloy. *J Bio- Tribo- Corrosion* 2021;7:9–11. <https://doi.org/10.1007/s40735-021-00488-6>.
- [73] Sousa L, Basilio L, Alves AC, Toptan F. Tribocorrosion-resistant biofunctionalized Ti-Al₂O₃ composites. *Surf Coatings Technol* 2021;420:127329. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127329>.
- [74] Yoshida H, Faust A, Wilckens J, Kitagawa M, Fetto J, Chao EY-S. Three-dimensional dynamic hip contact area and pressure distribution during activities of daily living. *J Biomech* 2006;39:1996–2004. <https://doi.org/10.1016/j.jbiomech.2005.06.026>.
- [75] Sharma A, Komistek RD, Ranawat CS, Dennis DA, Mahfouz MR. In Vivo Contact Pressures in Total Knee Arthroplasty. *J Arthroplasty* 2007;22:404–16. <https://doi.org/10.1016/j.arth.2006.07.008>.
- [76] Santos RFM, Ricci VP, Afonso CRM. Influence of Swaging on Microstructure, Elastic Modulus and Vickers Microhardness of β Ti-40Nb Alloy for Implants. *J Mater Eng Perform* 2021;30:3363–9. <https://doi.org/10.1007/s11665-021-05706-3>.
- [77] Thoemmes A, Bataev IA, Lazurenko D V., Ruktuev AA, Ivanov I V., Afonso CRM, et al. Microstructure and lattice parameters of suction-cast Ti–Nb alloys in a wide range of Nb concentrations. *Mater Sci Eng A* 2021;818:141378. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141378>.
- [78] Bai Y, Deng Y, Zheng Y, Li Y, Zhang R, Lv Y, et al. Characterization, corrosion behavior, cellular response and in vivo bone tissue compatibility of titanium-niobium alloy with low Young’s modulus. *Mater Sci Eng C* 2016;59:565–76. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.10.062>.
- [79] Gebert A, Eigel D, Gostin PF, Hoffmann V, Uhlemann M, Helth A, et al. Oxidation treatments of beta-type Ti-40Nb for biomedical use. *Surf Coatings Technol* 2016;302:88–99. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.05.036>.
- [80] Pan YN, Lin CS, Wang KK, Ou SF. Effect of Nb addition on anodic behavior of Ti alloy in electrolyte containing calcium and phosphorus. *Surf Coatings Technol* 2014;258:1016–24. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.07.037>.

- [81] Oliveira FG, Ribeiro AR, Perez G, Archanjo BS, Gouvea CP, Araújo JR, et al. Understanding growth mechanisms and tribocorrosion behaviour of porous TiO₂ anodic films containing calcium, phosphorous and magnesium. *Appl Surf Sci* 2015;341:1–12. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.163>.
- [82] Ribeiro AR, Oliveira F, Boldrini LC, Leite PE, Falagan-Lotsch P, Linhares ABR, et al. Micro-arc oxidation as a tool to develop multifunctional calcium-rich surfaces for dental implant applications. *Mater Sci Eng C* 2015;54:196–206. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.05.012>.
- [83] Flint SH, Brooks JD, Bremer PJ. Properties of the stainless steel substrate, influencing the adhesion of. *J Food Eng* 2000;43:235–42.
- [84] Costa NA, Correa DRN, Lisboa-Filho PN, Sousa TSP, Grandini CR, Rocha LA. Influence of the molybdenum on characteristics of oxide films produced by micro-arc oxidation on Ti-15Zr-based alloys. *Surf Coatings Technol* 2021;408. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.126856>.
- [85] Sousa TSP, Da Costa NDA, Correa DRN, Rocha LA, Grandini CR. Morphology, crystalline structure and chemical composition of MAO treated Ti-15Zr-Mo surfaces enriched with bioactive ions. *Mater Res* 2019;22. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2019-0005>.
- [86] Kuroda PAB, Rossi MC, Grandini CR, Afonso CRM. Assessment of applied voltage on the structure, pore size, hardness, elastic modulus, and adhesion of anodic coatings in Ca-, P-, and Mg-rich produced by MAO in Ti–25Ta–Zr alloys. *J Mater Res Technol* 2023;26:4656–69. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.08.165>.
- [87] Li X, Yang X, Liu X, He W, Huang Q, Li S, et al. Calcium carbonate nanoparticles promote osteogenesis compared to adipogenesis in human bone-marrow mesenchymal stem cells. *Prog Nat Sci Mater Int* 2018;28:598–608. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2018.09.004>.