

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL – UFRGS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS – PPGE3M

FABIANA LOPES DA SILVA

**NOVA LIGA TERNÁRIA $Ti_{26}Zr_{24}Nb$ PARA APLICAÇÃO BIOMÉDICA:
COMPORTAMENTO EM CORROSÃO, DESGASTE E TRIBOCORROSÃO.**

PORTO ALEGRE, RS

2021

FABIANA LOPES DA SILVA

**NOVA LIGA TERNÁRIA Ti₂₆Zr₂₄Nb PARA APLICAÇÃO BIOMÉDICA:
COMPORTAMENTO EM CORROSÃO, DESGASTE E TRIBOCORROSÃO.**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia, modalidade Acadêmica.

Orientadora: Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti

Porto Alegre, RS

2021

FABIANA LOPES DA SILVA

**NOVA LIGA TERNÁRIA Ti₂₆Zr₂₄Nb PARA APLICAÇÃO BIOMÉDICA:
COMPORTAMENTO EM CORROSÃO, DESGASTE E TRIBOCORROSÃO.**

Esta tese foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, modalidade Acadêmica, e aprovado em sua forma final pela Orientadora e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientadora: Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti

Coordenador do PPGE3M: Prof. Dr. Afonso Reguly

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Denis Jardim Villarinho (FEEVALE)

Dra. Maria Rita Ortega Vega (DEMET/UFRGS)

Dr. Roberto Moreira Schroeder (LAPEC/UFRGS)

AGRADECIMENTOS

Ao longo destes anos de dedicação ao doutorado, tive oportunidade de ampliar meus conhecimentos e aprender a ser uma pesquisadora mais qualificada. Mas, especialmente, tive a oportunidade de amadurecer e de me transformar pessoalmente.

Este doutorado nasceu praticamente junto com o meu filho, o Murilo, e ao longo destes anos, eles têm compartilhado do meu tempo e da minha atenção juntamente com as minhas outras atribuições profissionais e familiares. O Murilo foi meu parceiro inseparável em todos os momentos desta construção juntamente com meu marido, o Rossano, o qual foi meu maior incentivador e me impediu de desistir desta meta em muitos momentos. Eles acompanharam todas as minhas madrugadas metalúrgicas, acolheram o meu choro e me fizeram mais forte. Por isso, agradeço, especialmente a eles, por terem estado ao meu lado neste longo e trabalhoso desafio. Aproveitei todas as horas de sono do Muri, me privei de momentos de lazer e de convívio familiar e sei que o texto desta tese não representa nem de perto o tamanho das abdições que fizemos enquanto família. Porém, certamente, tem um significado e um valor muito grande para nós.

Meus pais, Amadeu e Maria de Lourdes, sempre me disseram que o conhecimento muda vidas e por isso me tornei uma apaixonada por aprender e ensinar. Eles transmitiram, a mim e ao meu irmão, o maior legado que podiam ter nos proporcionando: uma formação humana e cidadã, por meio do exemplo de pessoas honestas, humildes e honradas que são. Agradeço a eles, e ao meu irmão João, por tudo o que representam e sempre representarão na minha vida.

Agradeço imensamente à minha orientadora, professora Dr^a. Célia de Fraga Malfatti. Primeiramente, pelo convite para ser sua orientanda, pela oportunidade de aprender com uma profissional do seu nível, por todas as vezes que me incentivou e não me permitiu desistir e por todas as vezes que ela acreditou mais em mim do que eu mesma. Agradeço, especialmente, por ela ter me desafiado a escrever nosso primeiro projeto juntas para o Edital Meninas nas Exatas, a partir do qual pude desenvolver uma paixão enorme pelo tema o que me levou a criar meu próprio projeto no IFRS, o “ELAS na Tecnologia e Engenharia”, carinhosamente chamado de “Projeto ELAS”.

Agradeço à inspiradora professora Dr^a Iduvirges Lourdes Muller, pelas constantes palavras de acolhimento e incentivo que sempre me transmitiu a cada reencontro.

Agradeço muito carinhosamente à querida amiga Dr^a Maria Rita Ortega Vega que, além de uma grande pesquisadora e incentivadora, foi minha mentora e grande parceira, contribuindo muito para a minha formação e estando ao meu lado em diferentes oportunidades.

Ao colega Dr. Leonardo Antonini, que desde o princípio foi meu mentor e que, juntamente com as bolsistas, Vanessa Rodó e Alessandra Belmonte, me apoiaram na resolução de problemas encurtando as distâncias geográficas que nos separavam (entre Bento e Porto Alegre) durante o período experimental.

A todos e todas os(as) colegas do LAPEC, que me acolheram e me apoiaram durante este período. Eu não teria chegado até aqui se estes(as) pesquisadores(as) incríveis não estivessem ao meu lado e dispostos a compartilhar e a construir comigo.

Ao IFRS pelos períodos em que pude estar disponível para realizar este projeto e pelo incentivo à conclusão deste doutorado através das políticas públicas e de qualificação dos docentes.

Aos meus alunos do IFRS *Campus* Caxias do Sul, os quais sempre me incentivaram e compreenderam que, além da docência e da maternidade, eu também tinha este compromisso com minha formação.

Aos meus amigos e amigas, que tantas vezes me perguntaram a respeito do doutorado e que sempre me dirigiram palavras de incentivo e de admiração pela minha persistência e dedicação.

Agradeço a todos os professores e professoras que contribuíram para a minha formação e a toda a sociedade brasileira que acredita, valoriza e financia a ciência.

Por fim, agradeço ao ser divino que é presença no universo, por ter me mantido no caminho certo, com saúde, fé, serenidade, coragem e sabedoria.

"Sou o exemplo do que é possível quando meninas, desde o início de suas vidas, são amadas e nutridas pelas pessoas à sua volta".

(Michelle Obama)

RESUMO

As ligas de titânio, especialmente, Ti6Al4V e TiNi, são tradicionalmente utilizadas na aplicação como biomateriais em virtude de sua resistência mecânica, resistência à corrosão e biocompatibilidade. No entanto, a adição de elementos como Al, V e Ni, tem impulsionado o desenvolvimento de novas ligas de titânio, devido às restrições quanto à adição desses elementos os quais têm sido associados a reações alérgicas, citotóxicas e a doenças neurológicas. Por estes motivos, as ligas de titânio, com predominância da fase β e contendo elementos biocompatíveis como Nb, Ta e Zr, têm despertado interesse pelas suas propriedades mecânicas similares às dos tecidos duros e pela isenção dos elementos anteriormente citados (Al, V e Ni). No entanto, ainda não há um consenso quanto à composição mais adequada destas ligas, tampouco informações suficientes quanto ao seu comportamento em corrosão e, especialmente em tribocorrosão. Neste trabalho, uma nova composição de liga ternária de titânio fase β , a Ti26Zr24Nb, foi avaliada quanto à resistência à corrosão e tribocorrosão realizadas em solução de Hanks com pH 7,4 à temperatura de 37°C, não aerada. Adicionalmente, considerando pesquisas que apontam a obtenção de uma superfície nanoestruturada como favorável ao processo de osseointegração, foram realizados estudos quanto ao efeito da nanotexturização, obtida pelo processo de eletropolimento da liga Ti26Zr24Nb, sobre o comportamento eletroquímico. Resultados obtidos mostraram que a liga Ti26Zr24Nb, nas condições avaliadas, apresenta desempenho equivalente ao do Ti6Al4V em termos de resistência à corrosão com E_{CORR} e i_{CORR} de -200 mV_{ECS} e 10⁻⁸ A/cm², respectivamente. A liga Ti26Zr24Nb apresentou comportamento passivo e grande capacidade de repassivação, com baixo volume de desgaste em tribocorrosão (0,04 mm³) apresentando mecanismos de desgaste abrasivo e adesivo. Adicionalmente, os resultados demonstram que o eletropolimento da liga Ti26Zr24Nb promoveu a formação de uma superfície nanoestruturada de rugosidade (Ra=6 nm) e elevada molhabilidade superficial, sem prejuízos ao desempenho eletroquímico. Esses resultados obtidos indicam a possibilidade de um desempenho promissor da liga Ti26Zr24Nb para aplicações biomédicas.

ABSTRACT

Titanium alloys, especially Ti6Al4V and TiNi, are traditionally used as biomaterials due to their mechanical strength, corrosion resistance and biocompatibility. However, the addition of elements such as Al, V and Ni, has driven the development of new titanium alloys, due to restrictions on the addition of these elements that have been associated with allergic, cytotoxic reactions and neurological diseases. For these reasons, titanium alloys, with predominance of the β phase, containing biocompatible elements such as Nb, Ta and Zr have aroused interest for their mechanical properties like those of hard tissues and for the absence of the elements Al, V and Ni. However, there is still no consensus on the most appropriate composition of these alloys, nor sufficient information on their behavior in corrosion and, especially in tribocorrosion. In this work, a new titanium β phase titanium alloy composition, Ti26Zr24Nb, was evaluated for corrosion and tribocorrosion resistance performed in Hanks' solution with pH 7.4 at 37°C, not aerated. In addition, considering research that points to obtaining a nanostructured surface as favorable to the osseointegration process, studies were carried out on the effect of nanotexturing, obtained by the electropolishing, on the electrochemical behavior. Results obtained showed that the Ti26Zr24Nb, under the evaluated conditions, alloy presents a performance equivalent to that of Ti6Al4V in terms of corrosion resistance with E_{CORR} and i_{CORR} of -200 mV_{ECS} and 10⁻⁸ A/cm², respectively. The Ti26Zr24Nb alloy showed passive behavior and great capability of repassivation, with a low volume of tribocorrosion wear (0.04 mm³) with abrasive and adhesive wear mechanisms. In addition, the results demonstrate that the electropolishing of the Ti26Zr24Nb alloy promoted the formation of a nanostructured surface of roughness (Ra=6 nm) and high surface wettability, without loss of the electrochemical performance. These results indicate the possibility of a promising performance of the Ti26Zr24Nb alloy for biomedical application.

SUMÁRIO

RESUMO.....	VII
ABSTRACT	VIII
LISTA DE FIGURAS.....	XI
LISTA DE TABELAS	XIII
LISTA DE SÍMBOLOS	XIV
INTRODUÇÃO	15
OBJETIVO	17
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
CAPÍTULO 1: ESTADO DA ARTE EM TERMOS DE DESENVOLVIMENTO DAS LIGAS DE TITÂNIO FASE BETA.....	18
1.1. O INTERESSE NO ESTUDO DO TITÂNIO E SUAS LIGAS COMO BIOMATERIAIS	19
1.2. A BIOCMPATIBILIDADE DO TITÂNIO E SUAS LIGAS	20
1.3. O USO DO TITÂNIO E SUAS LIGAS COMO BIOMATERIAIS	22
1.4. DESENVOLVIMENTOS RECENTES EM LIGAS DE TITÂNIO FASE B	27
CAPÍTULO 2: DESGASTE E COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO E TRIBOCORROSÃO DA LIGA Ti26Zr24Nb EM CONDIÇÕES QUE SIMULAM O FLUIDO CORPÓREO	35
2.1. REFERENCIAL TEÓRICO	36
2.1.1. RESISTÊNCIA À CORROSÃO DAS LIGAS DE TITÂNIO FASE B.....	36
2.1.2. RESISTÊNCIA AO DESGASTE E À TRIBOCORROSÃO DE LIGAS DE TITÂNIO FASE B	41
2.1.3. LIMPEZA SUPERFICIAL COM USO DE PLASMA	49
2.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	51
2.2.1. MATERIAIS	52
2.2.2. MÉTODOS.....	53
2.2.2.1. <i>Preparação da superfície das amostras</i>	<i>53</i>
2.2.2.2. <i>Caracterização superficial das amostras</i>	<i>53</i>
2.2.2.3. <i>Ensaio eletroquímico.....</i>	<i>56</i>
2.2.2.4. <i>Ensaio de desgaste e tribocorrosão</i>	<i>57</i>
2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	59
2.3.1. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, MORFOLÓGICA E MECÂNICA.....	59
2.3.2. RESISTÊNCIA À CORROSÃO	62
2.3.3. RESISTÊNCIA AO DESGASTE E TRIBOCORROSÃO.	67
2.4. CONCLUSÕES PARCIAIS	84

CAPÍTULO 3: EFEITOS DA NANOTEXTURIZAÇÃO POR ELETROPOLIMENTO NAS PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE E NO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DA LIGA Ti26Zr24Nb	86
3.1. REFERENCIAL TEÓRICO	87
3.1.1. BIOCOMPATIBILIDADE DO TERNÁRIO Ti-Nb-Zr	87
3.1.2. TRATAMENTOS SUPERFICIAIS EM LIGAS DE TITÂNIO	88
3.1.3. ÓXIDOS SUPERFICIAIS CARACTERÍSTICOS EM LIGAS DE TITÂNIO	90
3.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	93
3.2.1. MATERIAIS	94
3.2.2. MÉTODOS	94
3.2.2.1. <i>Preparação da superfície das amostras</i>	94
3.2.2.2. <i>Caracterização superficial das amostras</i>	94
3.2.2.3. <i>Tratamento eletroquímico</i>	94
3.2.2.4. <i>Ensaio eletroquímico</i>	95
3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	96
3.3.1. TRATAMENTO ELETROQUÍMICO	96
3.3.2. CARACTERÍSTICAS SUPERFICIAIS APÓS ELETROPOLIMENTO	98
3.3.3. RESISTÊNCIA À CORROSÃO APÓS O ELETROPOLIMENTO	106
3.4. CONCLUSÕES PARCIAIS	112
CONCLUSÃO FINAL	113
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	115
ARTIGOS	116
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Dados do módulo de Young das principais ligas aplicadas em implantes ortopédicos.	24
Figura 2 Diagrama de fases isomorfos e eutetóide com relação aos elementos estabilizadores das fases α e β	24
Figura 3 Relação da reação tecidual provocada pelos diferentes metais e ligas metálicas no entorno do implante.....	28
Figura 4 Variação do <i>EOCP</i> para o AISI 316 imerso em 0,5M H ₂ SO ₄ antes (áreas 1 e 2), durante (área 3) e depois da aplicação de carga (área 4).....	45
Figura 5 Metodologia com os passos básicos para um experimento de tribocorrosão.	47
Figura 6 Fluxograma metodológico da pesquisa.....	51
Figura 7 Fluxo de preparação das amostras para os ensaios e eletroquímicos.....	53
Figura 8 Imagem do microscópio de força atômica (AFM).....	54
Figura 9 Execução dos ensaios eletroquímicos de monitoramento do <i>EOCP</i> e polarização potenciodinâmica das amostras.....	56
Figura 10 Imagem do tribômetro com configuração ball-on-plate e do potenciostato utilizados nos ensaios.....	57
Figura 11 Caracterização metalográfica via microscopia óptica das amostras de Ti ₂₆ Zr ₂₄ Nb (A e C) e Ti ₆ Al ₄ V (B e D) após ataque por 15 segundos com reagente Kroll.....	60
Figura 12 Monitoramento do potencial de circuito aberto (<i>EOCP</i>) no Ti ₂₆ Zr ₂₄ Nb vs. ECS.....	63
Figura 13 Curvas de polarização potenciodinâmica para a uma variação de potencial de -400 mV a +400 mV vs. <i>EOCP</i> para Ti ₆ Al ₄ V (detalhe no canto superior direito) e Ti ₂₆ Zr ₂₄ Nb, após 1 hora e após 24 horas de imersão.....	64
Figura 14 Perfil das trilhas das amostras de Ti ₆ Al ₄ V e Ti ₂₆ Zr ₂₄ Nb submetidas ao ensaio de desgaste a seco.....	68
Figura 15 MEV das trilhas de desgaste a seco das amostras das ligas Ti ₂₆ Zr ₂₄ Nb e Ti ₆ Al ₄ V e respectivas esferas.....	69
Figura 16 MEV com detalhes do mecanismo de desgaste a seco na região da trilha da liga Ti ₂₆ Zr ₂₄ Nb em A, C e E e na região da trilha da liga Ti ₆ Al ₄ V em B, D e F.....	69
Figura 17 EDS da região de desgaste das trilhas e esferas das amostras de Ti ₆ Al ₄ V e Ti ₂₆ Zr ₂₄ Nb submetidas ao ensaio de desgaste a seco. Respectivamente, trilha e esfera de Ti ₂₆ Zr ₂₄ Nb em A e B; trilha e esfera de Ti ₆ Al ₄ V em C e D.....	70
Figura 18 Coeficiente de atrito (COF) e a variação do potencial de circuito aberto (<i>EOCP</i>) monitorados durante o ensaio de tribocorrosão amostras lixadas de Ti ₆ Al ₄ V e Ti ₂₆ Zr ₂₄ Nb.....	73
Figura 19 Perfil das trilhas das amostras de Ti ₆ Al ₄ V e Ti ₂₆ Zr ₂₄ Nb submetidas ao ensaio de desgaste em tribocorrosão.....	75

Figura 20 MEV das trilhas de desgaste em tribocorrosão das amostras das ligas Ti26Zr24Nb e Ti6Al4V e respectivas esferas.	76
Figura 21 MEV com detalhes do mecanismo de desgaste em tribocorrosão na região da trilha da liga Ti26Zr24Nb em A, C e E e na região da trilha da liga Ti6Al4V em B, D e F.....	76
Figura 22 EDS da região de desgaste das trilhas e esferas das amostras de Ti6Al4V e Ti26Zr24Nb submetidas ao ensaio de desgaste a seco. Respectivamente, trilha e esfera de Ti26Zr24Nb em A e B; trilha e esfera de Ti6Al4V em C e D.....	77
Figura 23 COF em desgaste a seco versus COF em tribocorrosão para amostras de Ti26Zr24Nb com destaque para os primeiros 250 segundos de teste, quando os contatos aderem e ocorre a redução da rugosidade.	79
Figura 24 Perfil das trilhas de desgaste a seco e em tribocorrção da liga Ti26Zr24Nb.	80
Figura 25 Fluxograma metodológico da pesquisa.....	93
Figura 26 Estrutura para realização de tratamento eletroquímico de anodização das amostras.....	94
Figura 27 Transiente de densidade de corrente obtidos no eletropolimento das ligas Ti6Al4V e Ti26Zr24Nb em eletrólito (10% C ₃ H ₈ O ₃ , 30% HF e 60% H ₂ SO ₄) à 7 °C, tensão aplicada de 25 V por 4 minutos.....	98
Figura 28 Imagens da superfície das amostras de Ti6Al4V e Ti26Zr24Nb nas condições sem eletropolimento (A e C) e com eletropolimento (B e D), via MO.	99
Figura 29 Topografia da superfície das amostras de Ti6Al4V e Ti26Zr24Nb após o eletropolimento, via interferometria óptica.	100
Figura 30 Molhabilidade em água das amostras de Ti6Al4V e Ti26Zr24Nb, nas condições sem eletropolimento (A e C) e com eletropolimento (B e D), via método da gota séssil. O ângulo de molhabilidade medido é apresentado no canto inferior direito de cada figura juntamente com os valores do desvio padrão em parênteses.	101
Figura 31 Imagens da superfície das amostras de Ti6Al4V e Ti26Zr24Nb nas condições sem eletropolimento (A e D) e com eletropolimento (B, C, E e F), via MEV-FEG.	102
Figura 32 Imagens 3D e 2D da superfície eletropolida das amostras de Ti6Al4V e Ti26Zr24Nb, via AFM.....	103
Figura 33 Rugosidade nanométrica média (Ra e Rz) das amostras de Ti6Al4V e Ti26Zr24Nb, nas condições lixada e eletropolida, via AFM, com as barras representando os valores do desvio padrão.	105
Figura 34 Monitoramento do <i>EOCP</i> vs. ECS, das amostras de Ti6Al4V e Ti26Zr24Nb, após o eletropolimento.	106
Figura 35 Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras de Ti6Al4V e Ti26Zr24Nb para a uma variação de potencial de -400 mV a +400 mV em relação ao <i>EOCP</i>	108
Figura 36 Imagens das superfícies das amostras eletropolidas de Ti6Al4V e Ti26Zr24Nb antes e depois do ensaio de polarização.	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Relação do impacto biológico de alguns elementos passíveis de aplicação como biomateriais.	21
Tabela 2 Principais vantagens e desvantagens das ligas à base de Ti com relação às fases presentes. 26	26
Tabela 3 Requisitos a serem atendidos por biomateriais em sua aplicação final.	27
Tabela 4 Publicações recentes relacionadas a novas ligas de titânio para aplicação como biomaterial com destaque para os estudos envolvendo os sistemas binários TiNb, TiTa e TiZr.	29
Tabela 9 Dados de propriedades mecânicas estimadas para uma liga da família TiZrNb	32
Tabela 5 Comportamento de biocompatibilidade dos principais metais e seus óxidos.	38
Tabela 6 Composições das diferentes soluções que simulam o fluido corpóreo.	40
Tabela 7 Relação esquemática dos fatores que influenciam o ensaio de tribocorrosão.	44
Tabela 8 Composição química da solução de Hanks utilizada nos ensaios eletroquímicos e de tribocorrosão.	56
Tabela 10 Composição química [% massa], via espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX), das amostras de Ti26Zr24Nb e Ti6Al4V, com os valores do desvio padrão em parênteses.	59
Tabela 11 Dureza Vickers [HV, 1 kgf] das amostras das amostras de Ti26Zr24Nb e Ti6Al4V, conforme recebidas, com os valores do desvio padrão em parênteses.	61
Tabela 12 Rugosidade superficial micrométrica (Sa e Sz) obtida por interferometria óptica, nanométrica (Ra e Rz) obtida por AFM e ângulo de contato em água obtido pelo método da gota séssil, com os valores do desvio padrão em parênteses.	62
Tabela 13 Dados dos parâmetros eletroquímicos obtidos na polarização das amostras de Ti6Al4V e Ti26Zr24Nb, com os valores do desvio padrão em parênteses, obtidos a partir da extrapolação das retas de Tafel.	65
Tabela 14 COF e volume de desgaste das amostras das ligas Ti6Al4V e Ti26Zr24Nb, nas condições de ensaio a seco, com os valores do desvio padrão em parênteses.	68
Tabela 15 COF e volume de desgaste das amostras das ligas Ti6Al4V e Ti26Zr24Nb, na condição de ensaio em tribocorrosão, com os valores do desvio padrão em parênteses.	75
Tabela 16 Condições superficiais estabelecidas para os ensaios.	96
Tabela 17 Rugosidade micrométrica (Sa e Sz) das amostras de Ti6Al4V e Ti26Zr24Nb após o eletropolimento, com os valores do desvio padrão em parênteses, obtidos via interferometria óptica.	100

LISTA DE SÍMBOLOS

α – Alfa

β – Beta

AES – Espectroscopia de elétrons Auger

AFM – Microscopia de força atômica

Al – Alumínio

CCC – Cúbico de corpo centrado

COF – Coeficiente de atrito

DRX – Difração de raios X

E_{CORR} – Potencial de corrosão

ECS – Eletrodo de calomelano saturado

EDM – Usinagem por descarga elétrica

EDS – Espectroscopia por dispersão de energia de raios X

E_{OCP} – Potencial de circuito aberto

FRX – Fluorescência de raios X

HCP – Hexagonal compacto

HIP – Prensagem isostática a quente

i_{CORR} – Densidade da corrente de corrosão

i_{PASS} – Densidade de corrente passiva

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MO – Microscopia óptica

Nb - Nióbio

Ra – Desvio médio aritmético da rugosidade de um perfil

Rz – Média dos cinco vales mais baixos e os cinco picos mais altos dentro da rugosidade do perfil

Sa – Desvio médio aritmético da rugosidade de uma superfície

Sz – Média dos cinco vales mais baixos e os cinco picos mais altos dentro da rugosidade da superfície

Ti - Titânio

Ti-CP – Titânio comercialmente puro

V – Vanádio

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X

Zr - Zircônio

INTRODUÇÃO

O titânio e suas ligas são amplamente utilizados em medicina e odontologia pelas suas propriedades mecânicas, resistência à corrosão, baixo peso e biocompatibilidade. Tradicionalmente, os biomateriais metálicos são preferidos para aplicações de longo prazo em tecidos duros, como as articulações do quadril e joelho, em função das suas excelentes propriedades mecânicas. As ligas tradicionalmente utilizadas são: Ti6Al4V e TiNi, as quais apresentam preocupações clínicas em termos de biocompatibilidade devido à toxicidade do V, à hipersensibilidade ao Ni e à relação do Al com a doença de *Alzheimer*.

Reproduzir a perfeição da natureza não é uma tarefa fácil e pode-se dizer que, até o momento, não foi possível representar fidedignamente este sistema através de algum biomaterial. Nesta busca incessante por soluções que se aproximem da perfeição da natureza e que proporcionem melhor qualidade de vida a pacientes acometidos de dores e traumas, teve início o amplo desenvolvimento de ligas conhecidas como titânio β , as quais contém, exclusivamente, elementos biocompatíveis e estabilizadores da fase β tais como: Nb, Ta, Zr e Mo.

A motivação para o desenvolvimento destas ligas, além da excelente biocompatibilidade de seus constituintes, está na variedade de propriedades mecânicas que “imitam” os tecidos biológicos como, por exemplo, o módulo de elasticidade que atinge valores mais próximo ao do osso humano quando comparadas às demais ligas de titânio. Porém, ainda não há um consenso quanto aos teores de Zr, Nb, Ta e Mo em sua composição o que leva ao desenvolvimento de diferentes estequiometrias e combinações de elementos liga.

A cada novo desenvolvimento, são realizados estudos para avaliar o desempenho mecânico, biológico e químico do material sob as diferentes condições de aplicação de carga em ambientes que simulam os fluidos corpóreos. Neste contexto, apesar de importante, o estudo do comportamento quanto a tribocorrosão é, muitas vezes, negligenciado não existindo um conhecimento aprofundado sobre como estas ligas se comportam sob condições de aplicação de carga em ambientes agressivos, como o do corpo humano.

Com o intuito de obter novos conhecimentos e de ampliar tanto a linha de pesquisa em biomateriais quanto a rede de cooperação, buscou-se, a partir de ampla pesquisa bibliográfica, parcerias com diferentes grupos experientes no estudo e desenvolvimento de ligas de titânio β , tanto a nível nacional quanto a nível internacional. A partir desta pesquisa bibliográfica, foi possível perceber que as principais linhas de atuação destes diferentes grupos estão relacionadas

às propriedades mecânicas e microestruturais destas ligas, além de sua biocompatibilidade. Um número muito pequeno destas novas composições foi estudado em termos de resistência à corrosão e um número menor ainda foi estudado em termos de tribocorrosão.

Com o interesse em estudar o comportamento em corrosão e tribocorrosão de uma nova composição da liga não comercial em aplicações biomédicas, estabeleceu-se contato com uma equipe de pesquisadores da *École de Technologie Supérieure*, Universidade em Montreal, Canadá que, a partir de uma parceria que não existia até a proposição deste trabalho, disponibilizou amostras da liga Ti26Zr24Nb.

Há também um grande interesse da literatura por estudos voltados à modificação da nanoestrutura da superfície dos biomateriais visando favorecer os processos de osseointegração. Neste sentido, o eletropolimento em solução ácida surge como uma alternativa que vem sendo empregada em estudos realizados pelo grupo de pesquisas do LAPEC com resultados muitos positivos para melhorar as propriedades de viabilidade e crescimento celular em ligas de titânio comerciais, como os obtidos por Antonini (2017).

A apresentação dos resultados desta pesquisa será realizada em três capítulos. No **CAPÍTULO 1: ESTADO DA ARTE EM TERMOS DE DESENVOLVIMENTO DAS LIGAS DE TITÂNIO FASE BETA**, será apresentado o estado da arte em termos do desenvolvimento desta família de ligas de titânio. No **CAPÍTULO 2: DESGASTE E COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO E TRIBOCORROSÃO DA LIGA Ti26Zr24Nb EM CONDIÇÕES QUE SIMULAM O FLUIDO CORPÓREO**, serão apresentados os resultados da caracterização do Ti26Zr24Nb e do seu desempenho frente a resistência à corrosão e tribocorrosão em ambiente simulando fluido corpóreo (solução de Hanks) e, os resultados quanto ao desempenho no desgaste a seco. Por fim, no **CAPÍTULO 3: EFEITOS DA NANOTEXTURIZAÇÃO POR ELETROPOLIMENTO NAS PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE E NO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DA LIGA Ti26Zr24Nb**, considerando estudos recentes que indicam que a nanotexturização da superfície favorece os processos de viabilidade e crescimento celular, serão apresentados os resultados dos efeitos do eletropolimento da superfície do material através da caracterização superficial e eletroquímica.

Desta forma, além do caráter inovador da composição química da liga Ti26Zr24Nb (liga não comercial), neste trabalho são apresentados resultados inéditos quanto a sua resistência à corrosão, ao desgaste e à tribocorrosão. Além disso, também será avaliado o efeito do eletropolimento sobre a morfologia, molhabilidade e comportamento eletroquímico da superfície.

OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é avaliar a resistência à corrosão, ao desgaste e tribocorrosão, bem como os efeitos da nanotexturização sobre as propriedades e no desempenho eletroquímico da superfície de uma nova liga ternária Ti₂₆Zr₂₄Nb, não comercial, contribuindo na compreensão do seu potencial na aplicação como biomaterial.

Objetivos específicos

1. Avaliar o desgaste e o comportamento eletroquímico e em tribocorrosão da liga Ti₂₆Zr₂₄Nb em condições que simulam o fluido corpóreo;
2. Avaliar os efeitos da nanotexturização por eletropolimento sobre as propriedades de superfície e sobre o desempenho eletroquímico da liga Ti₂₆Zr₂₄Nb em condições que simulam o fluido corpóreo.

CAPÍTULO 1: ESTADO DA ARTE EM TERMOS DE DESENVOLVIMENTO DAS LIGAS DE TITÂNIO FASE BETA

Existem, diversos grupos de pesquisa que atuam desenvolvendo novas combinações de elementos químicos formadores de ligas de titânio β biocompatíveis. A produção destas ligas é bastante complexa devido à reatividade do titânio e aos elevados pontos de fusão dos seus elementos constituintes, o que acaba exigindo um esforço tecnológico grande para produção além de envolver elevados custos de fabricação.

Neste capítulo será apresentado o estado da arte em termos de novas ligas de titânio β para aplicação em biomateriais. Serão consideradas as linhas de pesquisa dos estudos mais recentes e analisadas as diferentes composições já propostas para demonstrar o caráter inovador da composição da liga $Ti_{26}Zr_{24}Nb$ frente às demais ligas em desenvolvimento e/ou comerciais.

1.1. O interesse no estudo do titânio e suas ligas como biomateriais

Os biomateriais possuem uma aplicação muito nobre, pois são destinados a melhorar a qualidade de vidas dos indivíduos; o titânio é um metal que desempenha um papel muito importante neste contexto. Segundo GAO *et al.* (2018) o uso do titânio comercialmente puro (Ti-CP) em biomateriais remonta ao início da década de 1940, quando surgiram os primeiros implantes de titânio nos fêmures de ratos. Anos depois, veio a confirmação da boa biocompatibilidade do Ti puro que recebeu ampla atenção como implante ósseo depois de sua introdução na odontologia, em 1977.

Ainda no ano de 1996, Ratner *et al.* (1996) já constatavam um aumento considerável na diversidade de materiais e no número de profissionais trabalhando na área de biomateriais. Em relação à diversidade de materiais, este autor reportou que os biomateriais poderiam pertencer a diferentes classes de materiais: metais, hidrogéis, polímeros biodegradáveis (sofrem o processo de degradação macromolecular dispersam-se *in vivo*, mas sem a eliminação dos produtos e subprodutos pelo organismo), bioabsorvíveis (podem ser dissolvidos sem qualquer clivagem da cadeia ou diminuição da massa molar) e biorreabsorvíveis (ao serem degradados, sofrem diminuição de tamanho e são reabsorvidos e eliminados por rotas metabólicas do organismo), cerâmicas, vidros, vidros cerâmicos, materiais naturais, compósitos, filmes finos, enxertos e revestimentos, tecidos e materiais biologicamente funcionais.

Considerando dados mais recentes, a partir de uma análise sobre a evolução das publicações relacionadas com biomateriais, realizada através de informações do site de pesquisas acadêmicas *Scopus*, foi possível identificar que, após a última análise realizada por Ratner e colaboradores, em 1996, houve um aumento ainda mais expressivo no número de publicações relacionadas com o termo biomateriais (*biomaterials*). Analisando-se ainda mais detalhadamente estas informações, é possível constatar que, cerca de 2,5% delas são relacionadas a biomateriais metálicos baseados em ligas de titânio. Neste universo de publicações, aproximadamente 10% delas estão relacionadas a estudos envolvendo ligas de titânio de composição ternária. Contudo, apenas 11 destes artigos abordam estudos de ligas de titânio com Nb e Zr em sua composição. Vale ressaltar, que nenhuma destas 11 publicações apresenta composição semelhante a composição da liga $Ti_{26}Nb_{24}Zr$, o que a torna de grande interesse acadêmico.

1.2. A biocompatibilidade do titânio e suas ligas

A primeira preocupação que se tem ao se desenvolver um novo biomaterial está relacionada à sua biocompatibilidade quando em contato com o corpo humano. Além desta, Oliveira *et al.* (2010) relatam que a escolha de um biomaterial depende da análise de outros requisitos, como biodegradabilidade e velocidade de degradação do material.

A complexidade das interações no ambiente biológico e a dificuldade de se definir alguns termos como o próprio termo “biocompatibilidade” são destacados por Biesiekierski *et al.* (2012). Os autores consideram que a compatibilidade de um biomaterial pode mudar dependendo puramente de onde este será utilizado no corpo humano e do papel que se espera que ele desempenhe.

Por isso, um dos pontos importantes para se determinar a biocompatibilidade de um material é o entendimento dos fenômenos interfaciais que ocorrem entre ele e o sistema biológico com o qual irá interagir. Segundo Oshida (2010) é na interface que os constituintes moleculares do sistema biológico encontram e interagem com os constituintes moleculares da superfície do biomaterial e, neste sentido, a composição, a estrutura e a morfologia da camada superficial do biomaterial desempenham um importante papel nos fenômenos interfaciais. Portanto, a integridade e o desempenho desta região podem variar de acordo com a ação biológica, mecânica, química, termomecânica, tribológica e/ou biotribológica.

No caso dos biomateriais metálicos, a composição química do material utilizado terá grande influência sobre todos estes processos, pois a superfície do material metálico pode ser modificada seja pela ação dos elementos químicos presentes na sua composição base, seja pela aplicação ou obtenção de uma camada protetora de filme fino a partir de um processo externo.

Nesta linha, é importante conhecer então as características de biocompatibilidade dos principais constituintes da liga metálica que se pretende utilizar como biomaterial. Foi pensando nisso que Biesiekierski *et al.* (2012) apresentaram, com base na análise de aproximadamente 40 referências, uma classificação dos elementos químicos considerando o quão conhecidos são os seus efeitos ao processo biológico (biocompatibilidade) e se eles apresentam alguma das seguintes características em termos biomédicos: carcinogênico (causador de câncer); mutagênico (causador de mutações); genotóxico (prejudicial ao DNA); citotóxico (destrói ou mata células); alergênico (incita reações alérgicas) e, a sua resistência à corrosão em meio biológico. A partir desta análise, os autores concluíram que Ti, Au, Sn, Ta, Nb, Ru e Zr podem ser classificados como altamente biocompatíveis. As informações apresentadas neste estudo de

Biesiekierski *et al.* (2012), para alguns dos elementos de interesse no presente trabalho, são apresentadas na **Tabela 1**.

Tabela 1 Relação do impacto biológico de alguns elementos passíveis de aplicação como biomateriais.

Elemento	Biocompatível	Carcinogênico	Genotóxico	Mutagênico	Citotóxico	Alergênico
Ti	Sim	Não	Não	Não	Moderado	Não
V	Não	Sim	Sim	Sim	Alto	Não notificado
Al	Não	Não	Sim	Não	Baixo	Não
Ni	Não	Sim	Sim	Sim	Alto	Sim
Zr	Sim	Não	Não	Não	Baixo	Não
Nb	Sim	Não	Não	Não	Baixo	Não
Ta	Sim	Não	Não	Não	Baixo	Não

Fonte: Traduzido e adaptado de (BIESIEKIERSKI *et al.*, 2012).

Considerando-se o titânio e suas ligas, atualmente, destacam-se na aplicação em biomateriais: o Ti-CP que, apesar da boa resistência à corrosão e excelente biocompatibilidade, não atende às necessidades clínicas em casos em que é necessário um melhor desempenho mecânico; e a liga Ti6Al4V, a qual é passível de tratamento térmico podendo atingir maior resistência mecânica e que, vem sendo utilizada desde o final da década de 1970 em aplicações médicas, em virtude de uma extensa base de dados disponível a partir de aplicações aeroespaciais (GEETHA *et al.*, 2009). No entanto, o implante a longo prazo de Ti6Al4V desencadeia preocupações de segurança devido à liberação de íons V e Al, que são associados a problemas de saúde, como doença de *Alzheimer*, neuropatia e osteomalácia (NAG; BANERJEE; FRASER, 2005).

Esta discussão em torno da toxicidade do elemento vanádio, colaborou para que novas ligas livres de V fossem desenvolvidas para substituir o Ti6Al4V em aplicações biomédicas como implantes e prótese, por exemplo. Em ligas como Ti5Al2,5Fe, Ti12Mo6Zr2Fe, Ti15Mo3Nb3Al, Ti6Al7Nb, Ti13Nb13Zr, Ti35Nb7Zr5Ta e Ti30Ta, os elementos Fe, Nb, Ta ou Mo substituíram o V (LEYENS; PETERS, 2003) (TONG *et al.*, 2011) (MORAIS; GUIMARÃES; ELIAS, 2007)(CHOUBEY, A.; BALASUBRAMANIAM; BASU, 2004).

Outro elemento químico presente na liga Ti6Al4V é o alumínio o qual também é motivo de preocupação e serve como força motriz para o desenvolvimento de novas ligas com composições isentas da presença deste elemento. Através de um resgate histórico, demonstrou-se que esta preocupação começou em 1965 quando foi relatada inoculação intracerebral de fosfato de Al em coelhos resultando em degeneração neurofibrilar de semelhança significativa com a degeneração neurofibrilar apresentada pela doença de *Alzheimer*. As restrições ao uso de

Al foram ponderadas por Ferreira *et al.* (2008) que identificaram, a partir de um trabalho de revisão de 34 artigos publicados entre os anos de 1990 e 2005, que 68% destes trabalhos confirmam a existência de uma relação entre o alumínio e a doença de *Alzheimer*.

Outra liga de titânio que se destaca na aplicação biomédica é a liga TiNi (comercialmente conhecida como Nitinol[®]) a qual se destaca pelo efeito memória de forma tendo aplicações em placas ósseas e *stents*, por exemplo. O níquel é um elemento conhecido por ser extremamente pobre em termos de biocompatibilidade, porém, quando combinado ao Ti, alguns de seus efeitos podem ser mitigados pela presença do óxido estável de TiO₂ que se forma na superfície funcionando como barreira (BIESIEKIERSKI *et al.*, 2012). No entanto, o uso do Nitinol[®] gera preocupações, especificamente pelo fato de que o níquel é conhecido como agente cancerígeno e alergênico, apresentando uma das mais altas sensibilidades em testes de risco de reações alérgicas (DUBINSKIY, S. M. *et al.*, 2011). As instâncias governamentais e a comunidade científica permanecem muito relutantes em endossar o uso desta liga, apesar do número significativo dos implantes atualmente no mercado norte-americano, incluindo placas ósseas, *stents* e afins. O fato de o TiNi conter aproximadamente 50% de níquel, representa o mais forte argumento contra a sua utilização como um material de implante devido a uma possível liberação deste elemento no corpo humano e do perigo potencial para a saúde geral do paciente (BRAILOVSKI *et al.*, 2011).

Enquanto técnicas como a modificação da superfície têm sido estudadas na intenção de mitigar esta ação do níquel, há, no entanto, um incentivo para produzir biomateriais que sejam completamente biocompatíveis e que ainda sejam capazes de apresentar as propriedades mecânicas, físicas e químicas desejadas (BIESIEKIERSKI *et al.*, 2012) (WANG, B. L.; ZHENG; ZHAO, 2008).

1.3. O uso do titânio e suas ligas como biomateriais

Biesiekierski *et al.* (2012) explicam que as ligas de Ti existem em uma das duas fases principais (α ou β) ou, em uma combinação ($\alpha + \beta$), as quais seriam: uma fase de alta temperatura (austenita) e uma fase de baixa temperatura (martensita). Embora um número diferente de fases e transições seja possível, a fase de baixa temperatura, a fase α , exibe uma estrutura hexagonal compacta (HC). Já a fase de alta temperatura, a fase β , exibe uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) podendo ser estabilizada em temperatura ambiente pela adição elementos estabilizadores. Esta distinção é importante, pois enquanto a fase α -pura e a mistura de fases $\alpha+\beta$ apresentam uma excelente resistência tração e à fluência, as ligas de fase β

apresentam a vantagem de melhor resistência a fadiga e menor módulo de *Young*, o que é particularmente benéfico para aplicações em próteses.

Segundo Long e Rack (1998) a combinação ideal de propriedades de um biomaterial para aplicação ortopédica deve incluir:

- composição química biocompatível para evitar reações teciduais adversas;
- excelente resistência à corrosão no ambiente do corpo humano;
- resistência suficiente para suportar o ciclo de carregamento sofrido pela articulação;
- baixo módulo de *Young* para minimizar a reabsorção óssea e;
- alta resistência ao desgaste para minimizar a geração de detritos.

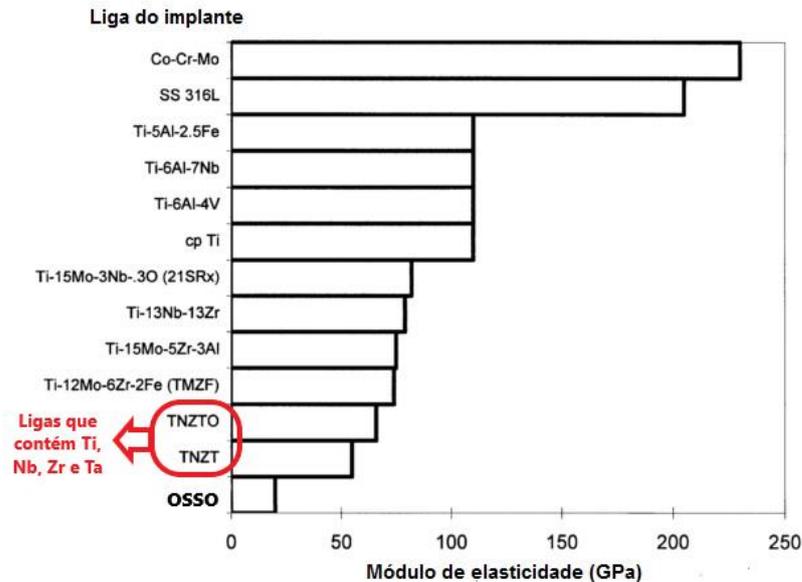
Tomando como exemplo as articulações sinoviais naturais (joelho, ombro e quadril), estas são estruturas complexas e delicadas capazes de funcionar sob condições críticas. Mas, infelizmente, as articulações humanas são propensas a doenças degenerativas e inflamatórias que resultam em dor e rigidez levando à necessidade de tratamento terapêutico e, em muitos casos, tratamento cirúrgico conhecido como artroplastia para substituição da articulação natural por uma articulação metálica artificial (BHUSHAN, 2001)(LONG; RACK, 1998). Nestes casos, experiências de longo prazo indicam que uma insuficiente transferência de carga do implante para o osso adjacente pode resultar em reabsorção óssea (processo no qual os osteoblastos quebram o tecido ósseo e liberam os minerais, resultando na transferência de Ca para o sangue) e, eventualmente, necessidade de intervenções cirúrgicas para substituição da prótese. Este fato está relacionado com o efeito conhecido como blindagem (“*stress shielding*”) que é quando a prótese acaba absorvendo os esforços de tração e compressão aos quais o osso estaria submetido. Esta privação ou redução de estímulo tração/compressão sofridos pelo osso pode levar a uma redução da sua espessura e da sua massa óssea, resultando em uma osteoporose. Desta forma, qualquer redução na rigidez do material tende a favorecer a redistribuição da carga no tecido ósseo adjacente minimizando o efeito de blindagem e prolongando a vida da prótese (LONG; RACK, 1998).

Neste sentido, o intuito de se atingir o módulo de *Young* próximo ao do osso é mais uma das forças motrizes para o desenvolvimento de novas ligas de titânio. E foi assim, que ganharam espaço as novas ligas de titânio com elementos estabilizadores da fase β , nas quais chega-se a obter valores para o módulo de *Young* de ~50 GPa estando mais próximos ao do osso (~30 GPa) do que às ligas de titânio fase $\alpha+\beta$ (~100 GPa).

Os inúmeros estudos relacionados às propriedades mecânicas revelam que ligas de TiNbZr e TiNbTa tratadas termomecânicamente apresentaram módulo de *Young* da ordem de 45 a 50 GPa (SHEREMET'EV *et al.*, 2013) (BERTRAND *et al.*, 2010).

Na **Figura 1** é possível identificar os valores de módulo de elasticidade das principais ligas ortopédicas em relação ao do osso.

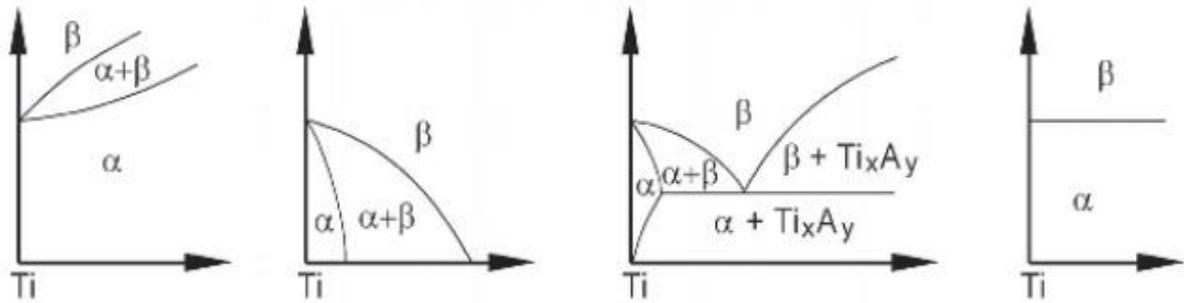
Figura 1 Dados do módulo de *Young* das principais ligas aplicadas em implantes ortopédicos.



Fonte: Traduzido de (LONG; RACK, 1998)

A obtenção da fase β à temperatura ambiente se dá a partir da seleção de elementos de liga que, adicionados, podem produzir o efeito β estabilizador diminuindo a temperatura de transição. Biesiekierski *et al.* (2012), com base em seu estudo de revisão bibliográfica, agruparam os elementos de acordo com seu respectivo efeito estabilizador em ligas de titânio. Segundo Lütjering e Williams (2007), os elementos β estabilizadores podem ser divididos em elementos β -isomorfos e β -eutetóides, dependendo do diagrama de fases binário resultante, conforme pode ser visto na **Figura 2**.

Figura 2 Diagrama de fases isomorfo e eutetóide com relação aos elementos estabilizadores das fases α e β .



α-estabilizadores

Al, O, N, C

β-Isomorfo

V, Mo, Nb, Ta, Re

β-Eutetóide

Fe, Mn, Cr, Ni, Cu, Co, Pd,
Ag, W, Pt, Au, Si, H

Neutro/β-Iso

Zr, Hf, Sn
Neutro/β-Eut

Fonte: Traduzido e adaptado de (LÜTJERING; WILLIAMS, 2007) e (BIESIEKIERSKI *et al.*, 2012)

Os elementos β-Isomorfos mais comumente utilizados em ligas de titânio são V, Mo e Nb. Os elementos formadores de β-Eutetóide mais utilizados são Cr, Fe e Si e, em menor quantidade, Ni, Cu, Mn, W, Pd e Bi. Outros elementos formadores que β-Eutetóide como Co, Ag, Au, Pt, Be, Pb e U, ainda não são utilizados (LÜTJERING; WILLIAMS, 2007), (BIESIEKIERSKI *et al.*, 2012).

A **Tabela 2** apresenta as principais vantagens e desvantagens das diferentes fases que constituem os principais grupos de ligas de titânio.

Tabela 2 Principais vantagens e desvantagens das ligas à base de Ti com relação às fases presentes.

Fase	Vantagem	Desvantagem
Ti- α	<ul style="list-style-type: none"> Resistência à fluência superior às ligas Ti β sendo preferidas para aplicações à alta temperatura; Adequadas para aplicações criogênicas, pois não apresentam transição dúctil-frágil; Resistência, tenacidade e soldabilidade Excelente resistência mecânica e à oxidação em temperaturas elevadas (316-593°C) devido a adição de Al. 	<ul style="list-style-type: none"> Menor forjabilidade que as ligas Ti β com grande tendência a defeitos de forjamento; Não podem ser tratadas termicamente para adquirir maior resistência mecânica, pois são ligas de uma única fase.
Ti-($\alpha + \beta$)	<ul style="list-style-type: none"> Mistura das fases α e β (10 e 50% de fase β à temperatura ambiente); Geralmente possuem boa conformabilidade (exceção Ti6Al4V); Propriedades podem ser controladas através de tratamento térmico; Mesmo em pequenas quantidades, os elementos β estabilizadores garantem a presença desta fase à temperatura ambiente. 	<ul style="list-style-type: none"> Módulo de elasticidade mais distante do módulo de elasticidade do osso, quando comparada com ligas de fase β; Restrições biológicas ao uso de Al e V.
Ti- β	<ul style="list-style-type: none"> Alta resistência à tração, boa conformabilidade e alta dureza; A combinação do baixo módulo de <i>Young</i> com a elevada resistência à corrosão a torna extremamente atrativa para aplicações em ortopedia, pois é a que mais se aproxima do osso; Possuem forjabilidade superior às ligas Ti α em uma vasta gama de temperaturas e, em condições de tratamento de solubilização, podem ser conformadas a frio; Possuem excelente temperabilidade e respondem rapidamente ao tratamento térmico. 	<ul style="list-style-type: none"> Processo de fabricação da liga que envolve fusão sob vácuo e de 6 a 10 etapas de refusão. Apresenta transição dúctil-frágil.

Fonte: elaborada pela autora com base em (ASM INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE, 2001) (LONG; RACK, 1998) (RMI TITINIUM COMPANY, 2000)

A necessidade do reforço da camada passiva para aprimorar a resistência à corrosão das ligas de titânio é atendida mediante a adição de elementos de liga como Nb, Zr e Ta. O Ta é um metal imune ao ataque pela maioria dos ácidos, com exceção do HF concentrado; já o Nb e o Zr são metais altamente passiváveis. Estes três elementos melhoram a resistência à corrosão devido aos seus óxidos resultantes como, por exemplo, ZrO₂, Nb₂O₅ e Ta₂O₅ que fortalecem o filme passivo de TiO₂ formado nas ligas de titânio (VASILESCU, C. *et al.*, 2012).

Nos últimos anos, muitos progressos têm sido feitos através do estudo científico multidisciplinar dos materiais à base de titânio. Em 2010, Oshida (2010) identificou evolução exponencial no número de publicações relacionadas à aplicação do titânio e suas ligas nas áreas da medicina e odontologia. A análise realizada no item 1.1 confirma este cenário e indica que dez anos após o estudo de Oshida (2010), o ritmo de destas publicações segue crescendo. Isso se deve ao fato de o titânio e suas ligas apresentarem características que potencializam a sua

aplicação como biomateriais as quais ainda podem ser melhoradas com a adição de elementos de liga e seus processos de fabricação.

As propriedades de um material metálico estão diretamente relacionadas com as suas características microestruturais as quais dependem das condições de processamento do material (composição química, processos de fusão e transformação mecânica, tratamento térmico e tratamento superficial). O roteiro de processo a ser seguido depende das características físicas e químicas dos metais envolvidos na produção de uma liga. Hoepfner e Chandrasekaran (1994) consideram que as exigências em termos de propriedades de biomateriais podem ser divididas em três grupos conforme a **Tabela 3**.

Tabela 3 Requisitos a serem atendidos por biomateriais em sua aplicação final.

Compatibilidade (Entre o material e o meio que o circunda)	Propriedades Mecânicas (Necessárias para atingir a função desejada)	Manufatura (Facilidade de fabricação e fornecimento)
Reações teciduais	Elasticidade	Método de fabricação
Mudanças de propriedades (mecânicas, físicas e/ou químicas)	Tensão de escoamento	Consistência e conformidade com todos os requisitos
Degradação (ação deletéria local e efeitos sistêmicos nocivos)	Ductilidade	Qualidade da matéria-prima
	Tenacidade	Técnicas superiores para se obter excelente acabamento superficial e textura
	Deformação dependente do tempo	Capacidade do material em ser seguro e eficiente na esterilização
	Fluência	Custo de produção
	Tensão máxima	
	Tensão de fadiga	
	Dureza	
	Resistência ao desgaste	

Fonte: Traduzido e adaptado (HOEPPNER; CHANDRASEKARAN, 1994)

Da análise da **Tabela 3** é possível perceber que a grande quantidade de requisitos a serem atendidos por um biomaterial impulsiona os inúmeros e variados estudos científicos, o que remete a uma relação direta com o constatado por Oshida (2010) e confirmado pela análise realizada no item **1.1**. Ou seja, cada vez que se propõe um novo biomaterial, diversos novos estudos relacionados a estes requisitos são necessários impactando diretamente no aumento do número de publicações.

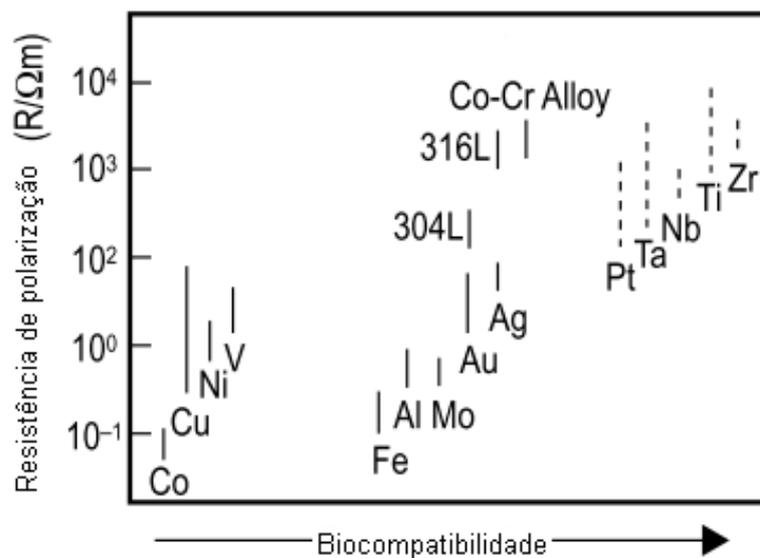
1.4. Desenvolvimentos recentes em ligas de titânio fase β

Conforme já exposto, o titânio e suas ligas são amplamente utilizados em aplicações biomédicas, especialmente o titânio comercialmente puro (Ti CP) e as ligas Ti6Al4V, TiNi e Ti6Al7Nb. No entanto, desde que a toxicidade do vanádio, a hipersensibilidade ao níquel e

relação do alumínio com doenças neurológicas foram relatadas, inúmeros esforços têm sido realizados a fim de se desenvolver ligas à base de titânio livres de elementos tóxicos (WANG, Y. B.; ZHENG, 2009). Diversos trabalhos têm sido reportados no desenvolvimento de ligas binária com elementos não tóxicos e estabilizadores da fase beta, tais como: TiHf, TiTa, TiMo, TiZr, TiNb (MIYAZAKI; KIM; HOSODA, 2006) (KIM, H.Y. *et al.*, 2006) (KIM, H.Y. *et al.*, 2006) (BUENCONSEJO *et al.*, 2009) (BUENCONSEJO; KIM; MIYAZAKI, 2011) (KIM, Hee Young *et al.*, 2011) (NIENDORF *et al.*, 2015).

As reações teciduais que ocorrem com relação aos diferentes biomateriais metálicos utilizados em implantes foram estudadas por diferentes autores como Long e Rack (1998) e Niinomi (1999). Este último, reuniu estas informações e relacionou-as graficamente com a resistência à polarização conforme apresentado na **Figura 3**.

Figura 3 Relação da reação tecidual provocada pelos diferentes metais e ligas metálicas no entorno do implante.



Fonte: Traduzido e adaptado de (NIINOMI, 1999)

Ti, Ta, Zr e Nb apresentam, além de alta biocompatibilidade, uma elevada resistência à polarização o que, segundo Long e Rack (1998), indica que estes elementos produzem óxidos insolúveis essenciais. Além disso, como resultado de sua pesquisa bibliográfica, concluíram que a composição e/ou distribuição destes óxidos afeta a resistência à corrosão destas ligas e por isso uma caracterização detalhada destas superfícies é necessária a fim de interpretar adequadamente e compreender os dados de corrosão, possibilitando a otimização a biocompatibilidade das ligas de titânio. Este comportamento apresentado pelo Ti, Ta, Zr e Nb serve de estímulo para o desenvolvimento de novas ligas de titânio como o Ti₂₆Zr₂₄Nb.

Ribeiro (2012) destaca que novas ligas de titânio com adição de Nb e Zr têm sido investigadas para aplicação como biomaterial, porém ainda não existe um consenso quanto à

porcentagem em massa desses metais bem como quanto ao processo de fabricação destas ligas. Sugere ainda, que sejam seguidas algumas etapas ao pesquisar novos materiais: o estudo das propriedades fundamentais físicas, químicas e mecânicas do material; o estudo das propriedades relacionadas com a sua aplicação, como a resistência à corrosão e ao desgaste; e, a realização de testes biológicos, primeiramente *in vitro* e depois *in vivo* para avaliar, principalmente, processos de inflamação e capacidade de osseointegração. Nesta mesma linha, Biesiekierski *et al.* (2012) entendem que as características principais a serem estudadas no desenvolvimento de novas ligas são a sua biocompatibilidade, a sua resistência à corrosão e suas propriedades mecânicas. No caso do Ti₂₆Zr₂₄Nb, no presente trabalho, será dado enfoque ao estudo da sua resistência à corrosão, ao desgaste e à tribocorrosão.

Segundo Gordin *et al.* (2005) as ligas de Ti- β com aplicação biomédica mais investigadas incluem os sistemas TiTa, TiZrNbTa, TiNbZr, TiNb, TiSnNbTa, TiSnNbTaSb e TiNbTaMo.

Ta e Nb são considerados β estabilizadores fortes e surgem com alternativas de elementos de liga combinados ao Ti. Zr, se analisado individualmente, é considerado um estabilizador neutro ou fraco da fase β . Contrariamente aos sistemas TiNb ou TiTa, o sistema TiZr não manifesta efeito memória de forma. No entanto, o Zr desempenha um importante papel como um efetivo β estabilizador quando combinado com Nb ou Ta (BRAILOVSKI *et al.*, 2011).

A **Tabela 4** apresenta algumas das mais recentes publicações em termos de novas ligas de titânio para aplicação como biomaterial com destaque para os estudos envolvendo os sistemas binários TiNb, TiTa e TiZr.

Tabela 4 Publicações recentes relacionadas a novas ligas de titânio para aplicação como biomaterial com destaque para os estudos envolvendo os sistemas binários TiNb, TiTa e TiZr.

Referência	Ano	Ligas estudadas	Foco do estudo
(MIYAZAKI; KIM; HOSODA, 2006)	2006	TiNb, TiNbZr, TiNbTa TiNbO	Desenvolvimento; Tratamento termomecânico; Transformações de fases
(HOSODA <i>et al.</i> , 2006)	2006	Ti ₂₄ Nb ₃ Al	Tratamento térmico; Estrutura; Superelasticidade.
(KIM, H.Y. <i>et al.</i> , 2006)	2006	Ti(15-35)Nb	Efeito memória de forma; Superelasticidade; Transformação de fases.
(WEN; YAMADA; HODGSON, 2006)	2006	TiZr	Propriedades mecânicas
(ZHU, S. L. <i>et al.</i> , 2007)	2007	TiZrCuPd	Estrutura; Propriedades
(CHEN <i>et al.</i> , 2008)	2008	Ti ₅₀ Zr	Rugosidade
(BUENCONSEJO <i>et al.</i> , 2009)	2009	Ti(30-40)Ta	Transformação de fases; Efeito memória de forma.

Referência	Ano	Ligas estudadas	Foco do estudo
(BUENCONSEJO; KIM; MIYAZAKI, 2009)	2009	TiTa (V, Cr, Fe, Zr, Hf, Mo, Sn, Al)	Efeito dos elementos de liga; Efeito memória de forma.
(CUI <i>et al.</i> , 2010)	2010	Ti-20Zr-10Nb	Efeito memória de forma; Propriedades
(BERTRAND <i>et al.</i> , 2010)	2010	Ti25Ta25Nb	Propriedades mecânicas; Resistência à corrosão.
(VASILESCU, E. <i>et al.</i> , 2010a)	2010	Ti25Ta25Nb	Resistência à corrosão.
(KANETAKA <i>et al.</i> , 2010)	2010	Ti24Nb3Al Ti7Cr3Sn	Biocompatibilidade in vitro.
(CHEN <i>et al.</i> , 2011)	2011	Ti50Zr	Biocompatibilidade in vitro.
(BUENCONSEJO; KIM; MIYAZAKI, 2011)	2011	Ti(30-40)Ta Ti30Ta(1-5)Al Ti27Ta(3-7)Al	Efeito dos elementos de liga; Efeito memória de forma.
(KIM, J. <i>et al.</i> , 2011)	2011	Ti40Ni5Sn Ti34Ni8Sn Ti30Ni10Sn Ti25Ni12,5Sn	Transformação de fases.
(KIM, Hee Young <i>et al.</i> , 2011)	2011	Ti(30-40)Ta Ti30Ta(1-3)Sn Ti27Ta(1,5-3,5)Sn Ti23Ta(2,5-4)Sn Ti20Ta(3,5-4,5)Sn Ti16Ta(4,5-5,5)Sn	Efeito dos elementos de liga; Transformação de fases.
(DUBINSKIY, S. M. <i>et al.</i> , 2011)	2011	Ti19,5Nb6,5Ta Ti20,2Nb6,8Ta Ti21Nb7Ta Ti18,3Nb5,1Zr Ti21,2Nb5,6Zr Ti 20,9Nb5,7Zr	Propriedades mecânicas; Tratamento termomecânico.
(BRAILOVSKI <i>et al.</i> , 2011)	2011	Ti18,3Nb5,1Zr Ti21,2Nb5,6Zr Ti 20,9Nb5,7Zr	Propriedades mecânicas.
(ZHUKOVA, Yu. S.; PETRZHIK; PROKOSHKIN, 2011)	2011	Ti22,5Nb2,5Ta	Propriedades mecânicas; Transformação de fases.
(FILONOV <i>et al.</i> , 2011)	2011	Ti20,8Nb5,5Zr	Tratamento térmico; Propriedades mecânicas.
(LEVASHOV <i>et al.</i> , 2012)	2012	Ti20,8Nb5,5Zr Ti19,7Nb5,8Ta	Tratamento térmico; Propriedades mecânicas.
(ZHUKOVA, Yu. S.; PUSTOV; FILONOV, 2012)	2012	Ti22Nb6Ta	Resistência à corrosão
(COJOCARU, V.-D. <i>et al.</i> , 2012)	2012	Ti25Ta25Nb	Estrutura.
(CIMPEAN <i>et al.</i> , 2012)	2012	Ti25Ta25Nb	Biocompatibilidade.
(COJOCARU, V. D. <i>et al.</i> , 2013)	2013	Ti25Ta25Nb	Estrutura.
(BERTRAND; CASTANY; GLORANT, 2013)	2013	Ti25Ta25Nb	Transformações de fases.
(DROB <i>et al.</i> , 2015)	2013	Ti25Ta25Nb	Resistência à corrosão
(SEIXAS <i>et al.</i> , 2013)	2013	Ti25Ta25Nb Ti25Ta25Nb3Sn	Desenvolvimento
(KIM, J. <i>et al.</i> , 2013)	2013	Ti49,5Ni0,5Sn Ti49Ni1Sn Ti48,5Ni1,5Sn Ti50Ni1Sn	Microestrutura; Transformação de fases.
(TOBE <i>et al.</i> , 2013)	2013	Ti20Nb Ti23Nb	Propriedades mecânicas; Efeito memória de forma
(LEVASHOV <i>et al.</i> , 2013)	2013	TiNbTa TiNbZr	Propriedades mecânicas; Estrutura.
(SHEREMET'EV <i>et al.</i> , 2013)	2013	Ti 21,8Nb6Zr Ti20,8Nb5,5Zr	Propriedades mecânicas; Resistência à corrosão.
(PROKOSHKIN <i>et al.</i> , 2013)	2013	Ti21,2Nb5,6Zr Ti21,8Nb6Zr Ti19,7Nb5,8Ta	Tratamento termomecânico; Estrutura.
(DUBINSKIY, S. <i>et al.</i> , 2013)	2013	Ti19,7Nb5,8Ta	Propriedades mecânicas; Estrutura.

Referência	Ano	Ligas estudadas	Foco do estudo
(BRAILOVSKI <i>et al.</i> , 2013)	2013	Ti(20–22)Nb(5–6)Zr	Propriedades mecânicas
(GRIGORESCU <i>et al.</i> , 2014)	2014	Ti50Zr	Anodização; Biocompatibilidade in vitro
(DUBINSKIY, S. <i>et al.</i> , 2014)	2014	Ti21,8Nb6,0Zr Ti19,7Nb5,8Ta	Estrutura; Transformações de fases
(RIVARD <i>et al.</i> , 2014)	2014	Ti22Nb6Ta Ti20,8Nb5,5Zr	Desenvolvimento; Propriedades mecânicas.
(IJAZ, Muhammad Farzik <i>et al.</i> , 2014)	2014	Ti15Nb3Mo Ti15Nb3Mo0,5Sn Ti15Nb3Mo0,75Sn Ti15Nb3Mo1Sn Ti15Nb3Mo1,25Sn Ti15Nb3Mo1,5Sn	Propriedades mecânicas.
(SHEREMETYEYEV, V. A. <i>et al.</i> , 2015)	2015	Ti19,7Nb5,8Ta Ti21,8Nb6Zr	Propriedades mecânicas; Estrutura.
(INAEKYAN <i>et al.</i> , 2015)	2015	Ti19,7Nb5,8Ta Ti22Nb6Zr	Propriedades mecânicas; Estrutura.
(FU <i>et al.</i> , 2015)	2015	Ti18Zr12,5Nb2Sn Ti18Zr11Nb3Sn Ti18Zr9,5Nb4Sn	Superelasticidade Propriedades mecânicas Biocompatibilidade in vitro
(NIENDORF <i>et al.</i> , 2015)	2015	Ti30Ta Ti30Ta3Al	Propriedades mecânicas;
(NUNOME <i>et al.</i> , 2015)	2015	Ti3Mo6Sn5,2Zr	Biocompatibilidade in vitro
(XUE <i>et al.</i> , 2015)	2015	Ti19Zr10Nb1Fe	Efeito memória de forma; Superelasticidade; Resistência à corrosão; Biocompatibilidade in vitro
(HYNOWSKA <i>et al.</i> , 2015)	2015	Ti45Zr15Pd35-xSi5Nbx (x=0 e 5)	Propriedade mecânicas; Resistência à corrosão; Biocompatibilidade in vitro
(KIM, D. G. <i>et al.</i> , 2015)	2015	Ti13Nb13Zr	Estrutura; Biocompatibilidade in vitro
(JEONG; CHOE, 2015)	2015	Ti35Nb10Zr	Adesão celular; Resistência à corrosão
(NARITA <i>et al.</i> , 2015)	2015	Ti29Nb13Ta4,6Zr	Propriedades mecânicas
(LIU, X. H. <i>et al.</i> , 2015)	2015	Ti24Nb4Zr7,9 Sn	Estrutura; Biocompatibilidade
(DE ALMEIDA <i>et al.</i> , 2015)	2015	Ti12Mo13Nb Ti10Mo20Nb	Resistência à corrosão; Propriedades mecânicas.
(WANG, X. <i>et al.</i> , 2016)	2016	TiNb	Propriedades mecânicas; Cálculos termodinâmicos
(KOPOVA <i>et al.</i> , 2016)	2016	Ti35Nb7Zr6Ta-xFe-ySi	Propriedades mecânicas; Biocompatibilidade
(LI, X. <i>et al.</i> , 2016)	2016	Ti24Nb4Zr7.9Sn	Biocompatibilidade
(NAGARAM; EBEL, 2016)	2016	Ti22NbZr	Processo de fabricação; Propriedades
(ZHU, Y. <i>et al.</i> , 2016)	2016	Ti22Nb9Zr	Transformações de fases
(ROKOSZ <i>et al.</i> , 2016)	2016	TiNbZrSn	Propriedades mecânicas
(NNAMCHI, 2016)	2016	Ti6Mo6Zr Ti6Mo6Nb Ti6Mo6Nb2Zr Ti6Mo5Nb3Zr Ti6Mo4Nb4Zr	Propriedades mecânicas
(MENDES <i>et al.</i> , 2016)	2016	Ti27Nb13Zr	Processo de fabricação; Propriedades
(HE, Y. H. <i>et al.</i> , 2016)	2016	Ti13Nb13Zr	Processo de fabricação; Propriedades
(ROKOSZ <i>et al.</i> , 2017)	2017	TiNbZr	Processo de fabricação
(HUSSEIN, M. A. <i>et al.</i> , 2017)	2017	Ti20Nb13Zr	Processo de fabricação; Resistência à corrosão.
(HAGIHARA; NAKANO, 2017)	2017	Ti25Nb10Ta5Zr Ti29Nb13Ta4.6Zr Ti35Nb10Ta5Zr	Propriedades mecânicas; Transformações de fases

Referência	Ano	Ligas estudadas	Foco do estudo
(HE, Y. <i>et al.</i> , 2017)	2017	Ti13Nb13Zr	Processo de fabricação; Resistência à corrosão
(STRÁSKÝ <i>et al.</i> , 2017)	2017	Ti35,3Nb5,7Ta7,3Zr	Propriedades mecânicas.
(OZAN <i>et al.</i> , 2017)	2017	Ti38,3Ta22Zr8,1Nb Ti38,9Ta25Zr5Nb Ti39,5Ta28Zr2,5Nb	Propriedades mecânicas; Biocompatibilidade
(CORDEIRO <i>et al.</i> , 2017)	2017	Ti5Zr Ti10Zr Ti35Nb5Z Ti35Nb10Zr	Propriedades mecânicas; Resistência à corrosão; Biocompatibilidade
(FRUTOS <i>et al.</i> , 2018)	2018	Ti13Nb6Zr Ti22Nb10Zr	Transformações de fases; Propriedades mecânicas
(ZHANG <i>et al.</i> , 2018)	2018	Ti35Nb7Zr	Microestruturas
(MURAYAMA; SHIOIRI, 2018)	2018	Ti2Cr6Sn45Zr	Microestruturas; Propriedades mecânicas
(BIESIEKIERSKI <i>et al.</i> , 2018)	2018	Ti32Nb6Zr	Transformações de fases
(HORI <i>et al.</i> , 2019)	2019	TiNbTaZrMo	Ligas de alta entropia; Cálculos termodinâmicos; Biocompatibilidade
(LI, B. Q.; LI; LU, 2019)	2019	TiNbTaZrMo	Microestrutura; Propriedades mecânicas
(FOWLER <i>et al.</i> , 2019)	2019	Ti1,6Nb10Ta1,7Zr	Ligas de alta entropia; Cálculos termodinâmicos;
(PANTAROTO <i>et al.</i> , 2019)	2019	Ti35Nb5Zr Ti35Nb10Zr	Biocompatibilidade
(MARCZEWSKI <i>et al.</i> , 2020)	2020	Ti14Zr16Nb Ti23Zr16Nb Ti30Zr17Nb Ti14Zr25Nb Ti23Zr25Nb Ti30Zr26Nb Ti13Zr33Nb Ti22Zr34Nb Ti30Zr34Nb	Processo de fabricação; Propriedades

Fonte: elaborada pela autora

É possível constatar que o foco principal dos estudos foram os efeitos destes diferentes processos de fabricação em questões microestruturais, de resistência mecânica, super elasticidade e de efeito memória de forma. A **Tabela 5** apresenta dados de propriedades mecânicas esperadas para ligas da família TiZrNb, conforme reportado nos estudos de Kudryashova *et al.* (KUDRYASHOVA *et al.*, 2020).

Tabela 5 Dados de propriedades mecânicas estimadas para uma liga da família TiZrNb

Módulo de elasticidade [GPa]	% alongamento até a ruptura	Tensão de escoamento ($\sigma_{0,2}$) [MPa]	Tensão de máxima ($\sigma_{0,2}$) [MPa]	Recuperação elástica *
38-52	4 a 11%	367-458	562-735	2,76 a 4%

* deformação elástica recuperada na descarga (1,14 a 1,56%) + deformação super elástica recuperada devido à transformação reversa (1,20 a 2,72%)

Fonte: (KUDRYASHOVA *et al.*, 2020)

Com densidade de 4,51 g/cm³ o titânio tem uma resistência muito alta relação peso (PRANDO et al., 2017). As ligas de titânio Ti6Al4V e Ti26Nb24Zr apresentam densidade calculada de 4,46 g/cm³ e 6,01 g/cm³, respectivamente. A pequena desvantagem em termos de aumento de densidade apresentada pelo Ti26Zr24Nb contrasta com a vantagem de estas liga apresentar menor módulo de elasticidade de 38 a 52 GPa, conforme **Tabela 5**, que o Ti6Al4V (~100 GPa).

O sistema binário TiTa tem atraído muito interesse dos pesquisadores devido a sua biocompatibilidade e suas propriedades mecânicas e metalúrgicas. Este binário tem sido a base para estudo de sistemas ternários e quaternários onde a adição de outros elementos de liga (Sn, Nb e Zr) modifica a microestrutura adequando as propriedades às exigências da aplicação (WANG, Y. B.; ZHENG, 2009).

O sistema binário TiNb também é apontado como uma liga de interesse, o qual apresenta várias propriedades atrativas, tais como o baixo módulo de *Young* e, quando com o teor apropriado de Nb, torna-se um potencial substituto ao TiNi em relação ao efeito memória de forma. No entanto, ainda existem poucas informações acerca da resistência à corrosão e biocompatibilidade das ligas TiTa e TiNb (WANG, Y. B.; ZHENG, 2009). Os biomateriais à base de TiNb que apresentam a adição dos elementos de liga Ta e Zr estão entre os materiais metálicos mais promissores na área de implantes médicos. Eles contêm exclusivamente componentes biocompatíveis, apresentando alta resistência à corrosão e biocompatibilidade, ao mesmo tempo em que módulo de *Young* está próximo ao do tecido ósseo (INAEKYAN et al., 2015).

O sistema binário TiZr também é de interesse na área de biomateriais e, atualmente, ligas binárias de TiZr têm sido desenvolvidas para aplicações biomédicas em implantes, devido à sua excelente biocompatibilidade, resistência mecânica e resistência à corrosão *in vivo* recebendo destaque a liga Ti50Zr, em particular (JI et al., 2020).

O Zr pertence à ao mesmo grupo que o Ti na tabela periódica, caracterizando propriedades químicas semelhantes entre estes dois elementos como a resistência à corrosão e a biocompatibilidade. Entre os muitos elementos de liga, o Zr é o mais potente quando há necessidade de maximizar a tensão de recuperação superelástica na temperatura do corpo humano e esta é a principal motivação por trás do crescente interesse em ligas baseados em TiZr para aplicações médicas (KUDRYASHOVA et al., 2020). Além disso, o sistema TiZr apresenta solução sólida completa tanto na fase de baixa quanto na fase de alta temperatura (α e β , respectivamente) o que permite uma grande variedade de ligas e endurecimento por solução sólida em ampla faixa de composições. Portanto, pode ser possível projetar ligas com

resistência à corrosão superior e boa biocompatibilidade, como a titânio puro, e com melhores propriedades mecânicas que a liga Ti6Al4V (KOBAYASHI *et al.*, 1995).

Comparado com ligas biomédicas tradicionais, as ligas baseadas em TiZr possuem várias vantagens como materiais de implantes ortopédicos. Estas ligas geralmente apresentam alta dureza e boa resistência ao desgaste o que permite o seu uso em dispositivos e implantes ortopédicos. Esta combinação de propriedades apresenta como vantagens a possibilidade de diminuir o efeito das complicações geradas pelos resíduos de desgaste ao mesmo tempo em que há resistência à deformação plástica e à fratura sob uma tensão aplicada. (HUA *et al.*, 2020).

O sistema TiZrNb chama a atenção dos pesquisadores como um dos materiais metálicos mais promissores para a substituição do tecido ósseo devido a uma combinação única de um alto nível de compatibilidade bioquímica e biomecânica destas ligas. Em resumo, possuem boas propriedades e são candidatos potencialmente viáveis na aplicação de parafusos de fixação interna de fratura, articulações artificiais do quadril, materiais dentários e *stents* (GEETHA *et al.*, 2009)(KONOPATSKY *et al.*, 2017) (SHEREMET'EV *et al.*, 2019) (HUA *et al.*, 2020).

Sendo assim, fica evidente o caráter inovador e o grande interesse científico na liga Ti26Zr24Nb.

Atualmente, são exemplos de ligas comerciais para aplicação biomédica:

- Ti6Al7Nb (disponíveis comercialmente porém o Al nos materiais é relacionado a problemas como osteólise e distúrbios neurológicos) (CREMASCO *et al.*, 2011);
- Ti13Nb13Zr (desenvolvido em 1994 pela *Smith & Nephew Richards Inc.*, e padronizado pela ASTM (F1713-1996));
- Ti12Mo6Zr2Fe (também foi amplamente adotado nas próteses de hastes femorais da *Stryker Corporation*). (SCHUH *et al.*, 2007);
- Ti15Mo2,8Nb0,2Si; Ti15Nb; Ti16Nb10Hf; Ti5Mo; Ti35Nb7Zr5Ta; Ti29Nb13Ta4,6Zr; Ti29Nb13Ta4Mo (ligas livres de Al e V). (GAO *et al.*, 2018)

CAPÍTULO 2: DESGASTE E COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO E TRIBOCORROSÃO DA LIGA Ti₂₆Zr₂₄Nb EM CONDIÇÕES QUE SIMULAM O FLUIDO CORPÓREO

Além do caráter inovador da composição química da liga Ti₂₆Zr₂₄Nb, neste capítulo serão apresentados resultados inéditos da sua resistência à corrosão, ao desgaste e à tribocorrosão, os quais apontam para um desempenho promissor da liga Ti₂₆Zr₂₄Nb na aplicação biomédica.

Será apresentado um referencial teórico sobre o que se conhece em relação ao comportamento de eletroquímico e triboeletroquímico das ligas de titânio, especialmente, das ligas contendo Zr e Nb como constituintes. Em seguida, será apresentada a metodologia e as técnicas utilizadas neste estudo. Por fim, serão apresentados os resultados e discussões, bem como as conclusões e o artigo publicado.

2.1. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1.1. Resistência à corrosão das ligas de titânio fase β

Dado que a liga Ti₂₆Zr₂₄Nb é nova e não tem sido amplamente estudada, não existem dados de comportamento eletroquímico relacionados especificamente a ela. Desta forma, buscou-se fundamentação teórica em estudos eletroquímicos realizados em ligas de composição diferente, porém com a presença dos mesmos elementos constituintes bem como, em resultados consolidados da liga referência Ti₆Al₄V.

O titânio é um excelente material para a produção de implantes ortodônticos, protéticos e cardiovasculares. Todos esses dispositivos devem permanecer imersos em fluidos corporais humanos a longo prazo, sem a possibilidade de inspeção e manutenção e, portanto, sua resistência à corrosão é uma prioridade. Por este motivo, a maioria das literaturas disponíveis sobre a resistência à corrosão do titânio está relacionada com aplicações do corpo humano. Devido ao fato de que os implantes são projetados para operar no ambiente corpóreo, o qual é bastante agressivo, é de grande importância o estudo da corrosão e do comportamento eletroquímico destes materiais, incluindo testes em condições fisiológicas simuladas. Neste campo, a solução mais comum usada para estudar o comportamento eletroquímico do metal é o fluido corporal simulado em pH 7,4 (PRANDO *et al.*, 2017)(IJAZ, M F *et al.*, 2018).

Apesar da alta resistência à corrosão, o titânio e suas ligas podem sofrer certos tipos de degradação no corpo humano como: corrosão localizada (pite e fresta), corrosão-fadiga, fragilização por hidrogênio e tribocorrosão (corrosão acelerada por desgaste) (VIRTANEN *et al.*, 2008)(PRANDO *et al.*, 2017).

As técnicas mais comumente utilizadas nos estudos de corrosão das ligas de titânio com adição de Nb, Zr e Ta são o monitoramento do potencial de circuito aberto (E_{OCP}) e a polarização potenciodinâmica (MARTINS, D.Q. *et al.*, 2009) (FILONOV *et al.*, 2011) (ZHUKOVA, Yu. S.; PUSTOV; FILONOV, 2012) (RIBEIRO *et al.*, 2013) (SHEREMET'EV *et al.*, 2013) (UREÑA *et al.*, 2018) (ZHUKOVA, Y. *et al.*, 2019)(HUA *et al.*, 2020)(SALAS *et al.*, 2020).

Em relação ao monitoramento do potencial de circuito aberto, a literatura reporta valores de referência (vs. ECS) entre -150 mV_{ECS} e -250 mV_{ECS} para esta família de ligas (WANG, Y. B.; ZHENG, 2009) (RIBEIRO *et al.*, 2013). Recentemente, Zhukova, Y. *et al.* (2019) identificaram potenciais de circuito aberto estáveis e próximos a -245 mV em relação ao

eletrodo de Ag|AgCl para ligas contendo TiZrNb (Ti18Zr14Nb e Ti18Zr15Nb) após a imersão em solução de Hanks por cerca de 3 horas. Adicionalmente, há registros de que, no estudo da liga Ti22Nb6Ta imersa em solução de Hanks por cerca de 17 horas, foram monitorados potenciais de circuito aberto estáveis na faixa entre -160 e -220 mV vs Ag|AgCl. Em outros meios ricos em cloretos (PBS e Ringer) este valor pode variar entre -50 mV_{ECS} e -300 mV_{ECS} nas primeiras 100 horas de imersão (ZHUKOVA, Yu. S.; PUSTOV; FILONOV, 2012) (ÇAHA *et al.*, 2020).

O potencial de corrosão (E_{CORR}) e a densidade da corrente de corrosão (i_{CORR}) são dois valores importantes, frequentemente usados para avaliar a resistência à corrosão de materiais. O potencial de corrosão é um valor projetado para medir a dificuldade de corrosão de materiais. Um potencial de corrosão mais positivo ou mais alto indica que os materiais têm menos probabilidade de serem corroídos. A densidade da corrente de corrosão reflete a velocidade de corrosão dos materiais. Uma densidade de corrente de corrosão mais alta indica uma taxa de corrosão mais rápida uma vez que os materiais estão corroídos (CHUI *et al.*, 2020).

Analisando dados da literatura através das curvas de polarização obtidas em diferentes estudos foi possível verificar que, para diferentes composições de Ti, Nb e Zr, a resistência à corrosão desta família de ligas é equivalente ou até mesmo superior a apresentada pela liga Ti6Al4V em meios que simulam os fluídos fisiológicos, especialmente soluções de PBS, Ringer e Hanks. Da análise destas referências, com base na região de Tafel das curvas de polarização, é possível verificar também que a família de ligas contendo Ti, Nb e Zr apresenta comportamento com potenciais de corrosão na ordem de -200 a -500 mV vs. ECS, densidade de corrente de corrosão na ordem de grandeza entre 10^{-6} a 10^{-8} A/cm²; densidade de corrente passiva na ordem de 10^{-6} A/cm² com grande capacidade de passivação e repassivação em ampla faixa de potenciais (chegando a 2000 mV), sem indícios de presença de pites. Além disso, outro comportamento característico desta família de ligas de titânio é que, no ramo anódico, a densidade de corrente permanece inalterada à medida que o potencial aumenta dentro de certa faixa. Outro ponto importante de ser destacado é a baixa densidade de corrente de dissolução anódica apresentada pelas ligas desta família o que indica uma alta resistência à corrosão dos materiais estudados (DE ASSIS, Sérgio Luiz; WOLYNEC; COSTA, 2006)(ALVES *et al.*, 2009) (WANG, Y. B.; ZHENG, 2009) (RIBEIRO *et al.*, 2013) (XUE *et al.*, 2015) (JEONG; CHOE, 2015) (HYNOWSKA *et al.*, 2015)(HUSSEIN, A. H. *et al.*, 2016) (HE, Y. H. *et al.*, 2016) (HUSSEIN, M. A. *et al.*, 2017) (CORDEIRO *et al.*, 2017) (IJAZ, M F *et al.*, 2018) (CHUI *et al.*, 2020) (SALAS *et al.*, 2020) (HUA *et al.*, 2020).

Além disso, os valores da densidade de corrente passiva (i_{PASS}) da família TiZrNb são muito próximos e por vezes mais baixos do que os da liga Ti6Al4V sendo que, alguns autores, atribuem este fato à quantidade da fase β presente (CHUI *et al.*, 2020). Jawed *et al.* (2020), por exemplo, encontraram potenciais de corrosão mais nobres (-450 mV_{ECS}) para ligas de TiNbZr que para Ti-CP (-580 mV_{ECS}) e também, densidades de corrente de corrosão menores ($0,84 \text{ nA/cm}^2$) para ligas de TiNbZr que para Ti6Al4V ($1,04 \text{ nA/cm}^2$) em solução de Hanks. Ou seja, esta família de ligas tende a apresentar comportamento eletroquímico equivalente e, em alguns casos, superior ao do Ti-CP e do Ti6Al4V. A literatura relaciona o excelente comportamento das ligas titânio contendo Nb e Zr frente à resistência à corrosão, com a presença do filme passivo constituído de óxidos dos metais presentes na composição do metal base, fundamentalmente, TiO_2 , Nb_2O_5 e ZrO_2 que se formam tanto ao ar quanto nos diferentes meios que simulam o fluido fisiológico (Ringer, Hanks, 9% NaCl e PBS) (UREÑA *et al.*, 2018)(CALDERON-MORENO *et al.*, 2014)(ASSIS, S. L.; WOLYNEC; COSTA, 2008)(NIEMEYER *et al.*, 2009)(TANAKA *et al.*, 2008).

Estudos em saliva artificial também revelam comportamento passivo das ligas de titânio contendo Nb, Ta e/ou Zr em sua composição devido à formação de um filme passivo na superfície do material (FILONOV *et al.*, 2011) (RIBEIRO *et al.*, 2013) (SHEREMET'EV *et al.*, 2013).

A composição química e a espessura da camada de óxido passiva formada na superfície do material também desempenham um papel importante na biocompatibilidade de um implante e devem ser estudadas cuidadosamente (TANAKA *et al.*, 2008)(ZHUKOVA, Y.S. *et al.*, 2014).

A **Tabela 6** apresenta o comportamento de biocompatibilidade dos principais metais e seus óxidos segundo Eisenbarth *et al.*, 2004.

Tabela 6 Comportamento de biocompatibilidade dos principais metais e seus óxidos.

Metal	Óxido mais estável	Biocompatibilidade do óxido
Al	Al_2O_3	Potencialmente Necrótico
Nb	Nb_2O_5	Inerte
Mo	MoO_3	N.A.
Ni	NiO	Tóxico
Ta	Ta_2O_5	Inerte
Ti	TiO_2	Inerte
Zr	ZrO_2	Inerte

Fonte: traduzida e adaptada de (EISENBARTH *et al.*, 2004).

Desta forma, percebe-se que a estabilidade do filme de óxido presente nas ligas de titânio determina o comportamento de sua superfície. Por exemplo, a liga Ti6Al4V forma TiO_2 que é estável, o que resulta em proteção contra corrosão. No entanto, o V_2O_5 diminuiu a proteção contra corrosão da liga, pois ele dá início ao processo de dissolução. Portanto, a adição de metais como Nb e Zr reduz a liberação de íons metálicos porque seus óxidos são menos solúveis em fluidos fisiológicos do que os óxidos formados de alumínio e vanádio (SIMKA *et al.*, 2013) (HUSSEIN, M. A. *et al.*, 2017).

A adição do Zr não afeta nem a densidade de corrente de corrosão nem o potencial de corrosão, porém, pode causar um decréscimo na densidade de corrente de passivação, conforme verificado por Martins *et al.* (2009) ao avaliar a influência de diferentes teores de Zr sendo adicionados à liga Ti30Nb. Ji *et al.* (2020) verificaram que, embora as ligas de Zr tenham resistência à corrosão superior em comparação às ligas de Ti, seu filme de passivação é propenso à corrosão em soluções contendo íons Cl^- , como fluidos corporais e que, com o aumento do teor de Nb em um a liga de Ti50Zr ocorre também uma alteração na composição do filme passivo com um aumento gradativo no teor de Nb do filme. Verificaram também, especialmente para teores de Nb > 20% atômico, que o aumento no teor de Nb melhora a resistência à corrosão da liga deslocando o potencial de corrosão para valores mais nobres a estabilizando o filme de passivo e reduzindo a possibilidade de formar pites. Através de XPS, identificaram que o filme passivo formado nas ligas contendo TiZrNb, após ensaio de imersão, é composto de pelos óxidos dos elementos constituintes da liga, ou seja, TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 sendo a ordem de espessura destes óxidos formados $TiO_2 > ZrO_2 > Nb_2O_5$.

Os estudos de Tanaka *et al.* (2008) apontam que uma competição complexa governa a composição resultante desta superfície de óxidos devido ao fato de que a oxidação preferencial de um elemento não depende somente do seu potencial de oxidação, mas também da relação entre a energia de oxidação das valências e do processo de desidratação. Sendo assim, esta camada de óxidos é fina ($\sim 3,7\text{ nm}$) e constituída como um óxido compósito dos elementos cuja formação é governada, predominantemente, pelo titânio.

A literatura reporta também que, após o período de exposição à solução de Hanks, há a presença de um filme passivo rico em óxidos dos elementos que constituem a liga como TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 tanto antes e quanto depois da exposição à solução. A identificação destes óxidos se dá por meio técnicas de espectroscopia de elétrons Auger e XPS, por exemplo. Zhukova, Y. *et al.* (2019) identificaram, através de espectroscopia de elétrons Auger, que nas ligas contendo TiZrNb as superfícies são substancialmente enriquecidas com zircônio e que há um aumento insignificante na espessura do filme de óxido durante o período de exposição à

solução de Hanks. Uma baixa taxa de crescimento do filme de óxidos em solução de Hanks também já havia sido identificada através da técnica XPS após testes de corrosão de liga Ti22Nb6Ta, detectando-se a presença de TiO₂, Nb₂O₅, Ta₂O₅ (ZHUKOVA, Yu. S.; PUSTOV; FILONOV, 2012).

A escolha do meio de análise é um fator importante, considerando a variedade de possibilidades de meios biológicos propostos no estudo da corrosão em biomateriais (Hanks, HBSS, Ringer, NaCl, PBS, dentre outras). Hansen *et al.* (2015) avaliaram o comportamento eletroquímico de uma liga de Ti em diferentes soluções que simulam o fluido corpóreo. As soluções avaliadas neste estudo foram solução de Hanks, HBSS (*Hanks Balanced Salt Solution*), fluido corpóreo salino (SBF-*Saline body fluid*), Ringer, NaCl 0,9% e Plasma cujas composições são apresentadas na **Tabela 7**. Como resultado, identificaram que as soluções de Hanks e HBSS apresentaram melhor reprodutibilidade dos resultados e, por representar um meio mais agressivo (maior quantidade de cloretos em relação à Hanks), a solução HBSS foi a mais indicada na avaliação eletroquímica da liga NiTi.

Tabela 7 Composições das diferentes soluções que simulam o fluido corpóreo.

Solução	Concentração de íons (mmol/L)								pH
	Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺²	Ca ⁺²	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ⁻	SO ₄ ⁻²	
Hank	142,00	5,00	1,50	2,50	103,00	27,00	1,00	0,50	6,82
HBSS	141,60	5,81	0,81	1,26	144,80	4,09	0,78	0,81	7,40
SBF	142,00	5,00	1,50	2,50	147,80	4,20	1,00	0,50	7,53
Ringer	113,60	1,88	-	1,08	115,30	2,38	-	-	5,92
NaCl 0,9%	153,00	-	-	-	153,00	-	-	-	5,50
Plasma	142,00	5,00	1,50	2,50	103,00	27,00	1,00	0,50	-

Fonte: traduzida e adaptada de (HANSEN *et al.*, 2015).

Outro aspecto importante de ser levado em consideração quando do estudo da resistência à corrosão é que, apesar da boa resistência à corrosão das ligas de titânio, há uma constante preocupação com os processos inflamatórios decorrentes da liberação de íons em virtude das interações superficiais dos biomateriais com o ambiente corpóreo, em função da baixa espessura da camada formada e da estabilidade dos óxidos formados, resultando em um desempenho inadequado para aplicações de longo prazo. Ou seja, a biocompatibilidade do titânio está fortemente relacionada com a sua resistência à corrosão. Menor corrosão representa menores quantidades de íons liberados no corpo humano, que minimiza a possibilidade de revisões da prótese. Além disso, é possível tratar superfícies de titânio por oxidação anódica, promovendo o crescimento de seu óxido. Neste sentido, tratamentos superficiais como o

eletropolimento e a anodização podem contribuir na melhora deste desempenho (LIU, X.; CHU; DING, 2004)(LEYENS; PETERS, 2003) (BRUNETTE, D.M.; TENGVALL, P.; TEXTOR, M.; THOMSEN, 2001)(HANAWA, 1999) (PRANDO *et al.*, 2017).

2.1.2. Resistência ao desgaste e à tribocorrosão de ligas de titânio fase β

Segundo Eliaz (2012) a tribologia possui três elementos fundamentais: fricção ou atrito, lubrificação e desgaste que podem ser descritos da seguinte maneira:

- **Fricção/Atrito:** é a força de resistência tangencial à interface entre dois corpos quando, sob a ação de uma força externa, um corpo se move ou tenta se mover em relação à superfície do outro corpo. Pode ser de natureza estática ou dinâmica. O coeficiente de atrito, μ , é uma relação adimensional entre a força de fricção/atrito, F , entre os dois corpos e a força normal, N , que pressiona estes dois corpos mantendo-os em contato. Quando duas superfícies estão em contato uma com a outra, a carga é distribuída nas asperezas da superfície. Durante o deslizamento, a força tangencial total necessária para o cisalhamento destas asperezas é usualmente elevada, causando fricção, desgaste e danos indesejados à superfície. Para reduzir a força de atrito e consequentemente facilitar o movimento relativo entre as duas superfícies (deslizamento), um lubrificante deve ser utilizado.
- **Lubrificação:** um lubrificante é adicionado à superfície de deslizamento a fim de reduzir o atrito e o desgaste e também, dissipar o calor e remover os detritos (*debris*) gerados durante o processo de deslizamento. A lubrificação envolve o uso de substâncias sólidas na forma de pós ou filmes finos (lubrificação sólida ou *dry-film lubrication*) como, por exemplo, grafite e MoS_2 . O uso de lubrificantes líquidos ou gasosos é conhecido como lubrificação por filme fluido (*fluid-film lubrication*).
- **Desgaste:** é o processo pelo qual a superfície do sólido é danificada devido ao movimento relativo entre a superfície e um corpo ou meio de contato envolvendo, geralmente, perda progressiva de material. Pode ser classificado de acordo com o nível de severidade em: normal (perda de material está dentro dos limites aceitáveis para a aplicação), moderado (a remoção do material ocorre em fragmentos bastante pequenos) e severo (a remoção do material ocorre em fragmentos grandes). Alguns termos comuns relacionados ao desgaste são:

Taxa de desgaste: taxa de remoção de material (massa, volume) ou de mudança de dimensional (espessura) devido ao desgaste por unidade de amplitude de deslizamento ou tempo;

Resistência ao desgaste: resistência do corpo à remoção de material pelo processo de desgaste.

O desgaste pode se dar por diferentes mecanismos, a saber:

Abrasão: refere-se à remoção de material da superfície quando partículas duras ou protuberâncias são forçadas contra e em movimento relativo ao longo da superfície.

Erosão: causa a destruição do material pela ação abrasiva de um fluido em movimento. Pode ser acelerada pela presença de partículas sólidas no fluido. Também pode ser erosão por abrasão ou por impacto (por impingimento) dependendo do tipo de ação das partículas e movimento do fluido e, erosão-corrosão, quando ocorre a ação conjunta da corrosão e erosão pela presença de um meio corrosivo.

Corrosão: processo de desgaste no qual predominam reações químicas ou eletroquímicas com o meio. O efeito combinado do desgaste e da corrosão pode resultar em perda total de material sendo superior a ação isolada de cada processo (corrosão ou desgaste) indicando sinergismo entre os dois processos. Outros termos utilizados são desgaste eletrocorrosivo (desgaste acelerado pela presença de diferença de potencial eletroquímico) e, desgaste por oxidação (desgaste ocorre pela formação de óxidos nas superfícies em movimento que formam pequenos *debris*).

Adesão (desgaste adesivo): consiste na remoção ou descolamento de material da superfície por fusão da fase sólida e subsequente cisalhamento de pequenas áreas das duas superfícies que deslizam uma em relação a outra sob pressão.

Desgaste térmico: remoção de material devido a amolecimento, fusão ou evaporação durante o deslizamento. Cavitação é ação repetida da nucleação, crescimento e colapso violento de bolhas.

Desgaste por fadiga: refere-se à remoção de partículas que se desprendem por fadiga decorrente da variação cíclica de tensões.

Fricção (*Fretting*): ocorre quando o movimento de oscilação é de pequena amplitude, usualmente tangencial às superfícies de contato. O movimento é usualmente resultado de vibração externa, porém, em muitos casos, é consequência do fato de um dos componentes do contato estar submetido à tensão cíclica (fadiga), o que pode levar a iniciação de trincas de fadiga. Esta situação é chamada de *fretting fatigue* ou fadiga de contato. Se partículas de

desgaste são geradas (*debris*), então o termo *fretting wear* é utilizado. A fricção aumenta as tensões de tração e cisalhamento na interface do contato e gera falhas, que levam a nucleação prematura de trincas. A corrosão por fricção de baixa amplitude é uma forma de desgaste na qual as reações químicas predominam, podendo gerar produtos de corrosão que podem ou não ser abrasivos.

Em muitos sistemas tribológicos o material que constitui o contato tribológico está exposto a um ambiente corrosivo e, conseqüentemente, ele passa a estar submetido tanto a solicitações mecânicas quanto químicas que influenciam na quantidade de metal removido.

A relevância do estudo de resistência ao desgaste e à tribocorrosão em biomateriais se dá pelo fato de que detritos oriundos destes processos são lançados no corpo humano resultando em reações inflamatórias adversas. Um exemplo prático deste problema foi reportado por Yang e Hutchinson (2016) para a liga Ti12Mo6Zr2Fe, utilizada em hastes femorais; porém, em 2011, a FDA (*Food and Drug Administration*) solicitou o recolhimento deste material do mercado (*recall*) devido aos níveis inaceitáveis de detritos lançados no corpo dos pacientes.

Embora o volume de desgaste gerado nestes processos tribológicos seja relativamente pequeno, a quantidade dos metais liberados nos tecidos representa uma alta concentração e pode causar respostas tóxicas ou inflamatórias do sistema biológico. A deformação cíclica devido ao movimento recíproco e ao carregamento em implantes é um elemento crítico para ligas com este fim. Outro aspecto importante, é que todos os implantes devem se fixar ao osso para promover a osseointegração. Esta interface de fixação também pode sofrer micro movimentos e gerar produtos do desgaste por fricção o que pode resultar em reação biológica adversa em virtude dos detritos gerados (LONG; RACK, 1998) (BHUSHAN, 2001).

Mathew *et al.* (2009) identificaram grande interesse da área biomédica na pesquisa em tribocorrosão com enfoque principal em duas áreas específicas, a saber: ortopedia e odontologia. Ainda segundo Mathew *et al.* (2009), há um grande espaço para evolução nas pesquisas relacionadas à biotribocorrosão, porém, há também um grande desafio em como transferir as descobertas para as práticas clínicas.

Ainda considerando as publicações existentes, Hacisalihoglu *et al.* (2014) também verificaram uma grande quantidade de estudos voltados para microestrutura e propriedades mecânicas, e um número muito baixo de estudos voltados à tribocorrosão do titânio e suas ligas. Isso também pôde ser comprovado na pesquisa bibliográfica realizada no presente trabalho, conforme dados já apresentados na **Tabela 4**. Além disso, segundo dados de publicações, obtidos a partir da plataforma de buscas *Scopus*, em 15 de abril de 2020, de um total de 949

publicações relacionadas ao tema tribocorrosão (*tribocorrosion*), 25% estão relacionadas ao titânio e suas ligas e destas, menos de 8% estão relacionadas aos estudos de tribocorrosão nas aplicações em biomateriais na ortopedia e odontologia (*orthopedic and dental*).

O conhecimento dos fenômenos que favorecem o processo de tribocorrosão possibilita que sejam pensadas alternativas para reduzir as intervenções cirúrgicas por necessidade de revisão da prótese tornando relevantes os estudos que aprofundam esta temática em biomateriais. Neste sentido, no estudo de desgaste, seja ele a seco ou com a presença de algum lubrificante e/ou eletrólito, a compreensão das características superficiais do material são de suma importância. Segundo Long e Rack (1998), estas características superficiais estão relacionadas à composição da camada de óxidos que sofre influência tanto da composição do metal base quanto da cinética da reação material-eletrólito e, da resistência ao cisalhamento da superfície de óxidos formada.

As definições relacionadas ao termo tribocorrosão são unânimes em relação à ação sinérgica entre o desgaste mecânico e a corrosão, ou seja, entre a ação combinada de fatores mecânicos e químicos/eletroquímicos. Esta ação sinérgica é bastante complexa e sofre a influência de diversos fatores que são apresentados, de forma esquemática, na **Tabela 8** (LANDOLT; MISCHLER; STEMP, 2001) (FISCHER; MISCHLER, 2006) (LANDOLT, 2006) (MATHEW *et al.*, 2009) (CONSHOHOCKEN, 2013).

Tabela 8 Relação esquemática dos fatores que influenciam o ensaio de tribocorrosão.

Fatores que afetam o ensaio de tribocorrosão		
Material	Mecânica	Meio
<u>Propriedades</u>	<u>Intensidade da força aplicada</u>	<u>Gasoso ou líquido</u>
✓ Dureza		✓ Composição química
✓ Rigidez	<u>Tipo de contato</u>	✓ Condição de fluxo
✓ Ductilidade	✓ Deslizamento (<i>Sliding</i>)	✓ Temperatura
✓ Tensão de escoamento	✓ Fretagem (<i>Fretting</i>)	✓ Presença ou não de sólidos
<u>Microestrutura</u>	✓ Rolagem	
✓ Distribuição das fases	✓ Impacto	<u>Sistema aquoso</u>
✓ Tamanho e orientação do grão	<u>Geometria do contato</u>	✓ Natureza do agente oxidante
✓ Inclusões não metálicas		✓ Concentração do agente oxidante
✓ Segregação	<u>Aplicação da força normal</u>	✓ pH
✓ Densidade de discordâncias	✓ <i>Ball-on-plate</i>	✓ Concentração de ânions
<u>Superfície de contato</u>	✓ <i>Pin-on-plate</i>	
✓ Topografia	✓ Cilindros cruzados	<u>Exposição ao ar</u>
✓ Composição química	<u>Velocidade de deslizamento</u>	✓ Umidade relativa do ar
<u>Meio corrosivo de exposição</u>		
✓ Características químicas	<u>Impacto</u>	<u>Alta temperatura</u>
✓ Características eletroquímicas	✓ Energia e ângulo de incidência das partículas	✓ Natureza física da carepa formada
<u>Produto de corrosão à alta T</u>	✓ Formato das partículas	
✓ Propriedades químicas		
✓ Propriedades mecânicas		

Fonte: elaborado pela autora com base em (LANDOLT, 2006)

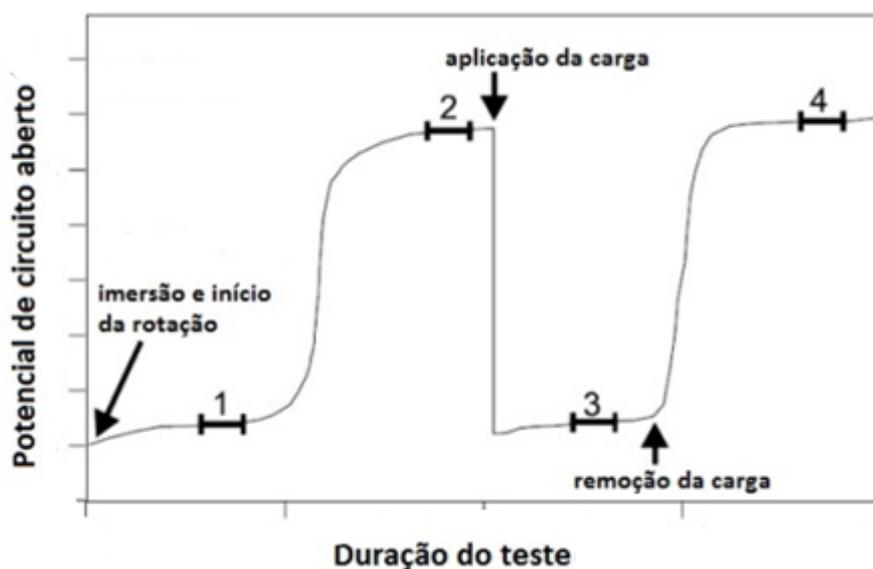
Landolt (2006) sugere a importância dos métodos eletroquímicos utilizados em tribocorrosão, onde se incluem os aplicados para a caracterização das propriedades de corrosão de materiais na ausência de desgaste e, os aplicados *in situ*, sob condições de desgaste, os quais são específicos para tribocorrosão. E, segundo Mischler (2008), dentre as principais técnicas eletroquímicas utilizadas no estudo da tribocorrosão estão o monitoramento do potencial de corrosão e as técnicas potenciostática e potenciodinâmica, sendo que, as mais utilizadas seriam as duas primeiras. Outras técnicas como ruído eletroquímico e espectroscopia de impedância eletroquímica também são utilizadas, porém, na época do estudo, Mischler não identificou muitas publicações relacionadas a estas duas técnicas.

Levantamento semelhante foi realizado neste trabalho e confirma esta conclusão de Mischler (2008). De uma análise de cerca de 30 referências bibliográficas, constatou-se que não há uma indicação clara da realização de ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica durante o ensaio de tribocorrosão. Algumas publicações remetem ao uso desta técnica em tribocorrosão, porém, quando se analisa mais detalhadamente a metodologia e os resultados é possível identificar que a técnica foi utilizada apenas antes e após a aplicação de carga principalmente em virtude da instabilidade do E_{OCP} durante o carregamento em tribocorrosão (KEDDAM; PONTTHIAUX; VIVIER, 2014)(KEDDAM *et al.*, 2015)(BARRIL; MISCHLER; LANDOLT, 2004)(YANG, Y., 2015) (GERINGER *et al.*, 2013) (KEDDAM; PONTTHIAUX; VIVIER, 2014).

Ponthiaux *et al.* (2004) considera o monitoramento do E_{OCP} como uma das principais técnicas eletroquímicas para estudo da tribocorrosão. O E_{OCP} é bastante sensível à aplicação de carga e à frequência do ensaio de tribocorrosão. Sua principal limitação é o fato de não considerar a cinética das reações, o que implica em informações imprecisas sobre as condições da superfície do material dentro e fora da trilha.

O monitoramento do potencial de circuito aberto é a técnica eletroquímica mais comumente utilizada no ensaio de tribocorrosão. Isso se deve principalmente à sua facilidade de execução; o monitoramento do E_{OCP} pode ser realizado de forma bastante simples através de uma medição direta deste potencial em relação a um eletrodo de referência resultando em um comportamento deste potencial conforme exemplificado na **Figura 4**.

Figura 4 Variação do E_{OCP} para o AISI 316 imerso em 0,5M H_2SO_4 antes (áreas 1 e 2), durante (área 3) e depois da aplicação de carga (área 4).



Fonte: Traduzido e adaptado (PONTHIAUX *et al.*, 2004).

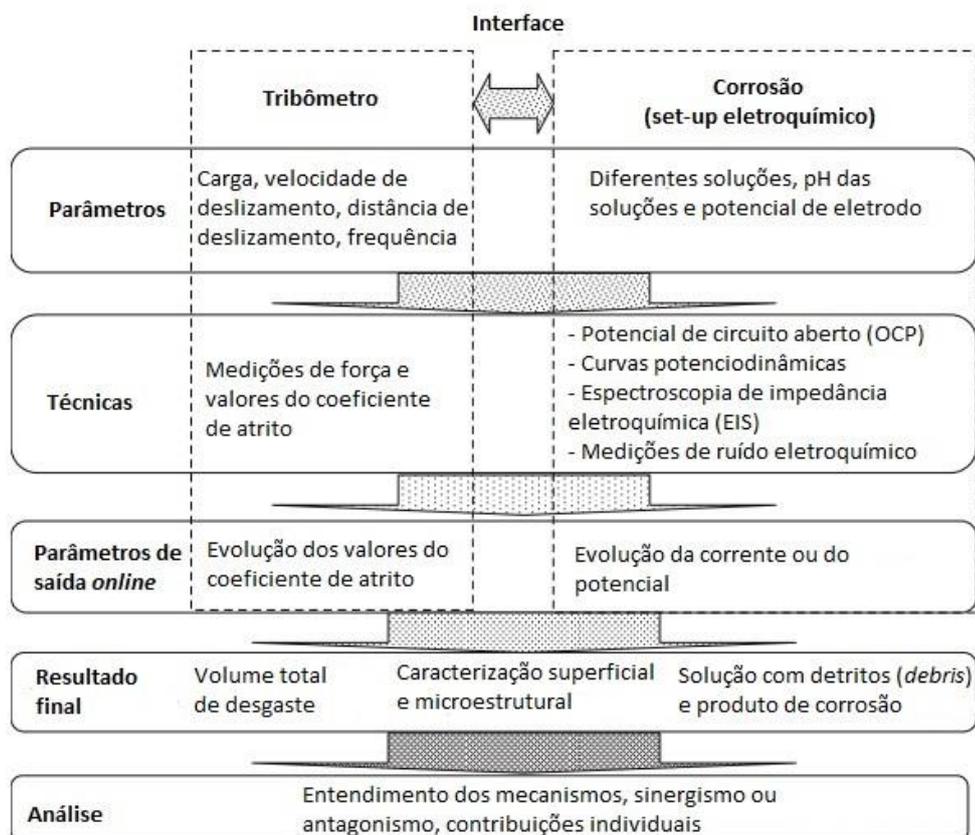
O resultado de E_{OCP} obtido durante o ensaio de tribocorrosão representa um potencial misto entre o do material dentro e fora da trilha ou, respectivamente, entre a região onde o material está desgastado e a que o material não está desgastado correspondendo a uma condição que pode caracterizar um par galvânico.

A quantidade de metal removido em um ensaio de tribocorrosão é uma das principais informações deste tipo de ensaio. A ação combinada de variáveis de ordem mecânica e eletroquímica exerce influência sobre a quantidade de material removido durante o ensaio. Para reforçar este entendimento, o trabalho de Landolt, Mischler e Stemp (2001) conclui que o desgaste total de um material depende:

- a) do desgaste eletroquímico, o qual é uma função das condições mecânicas do contato, pois estas afetam a área de despassivação e o mecanismo de remoção e/ou recomposição do filme passivo e,
- b) do desgaste mecânico, o qual é uma função das condições eletroquímicas, pois estas afetam a formação de partículas de terceiro corpo.

Para Mathew *et al.* (2009) a seleção dos parâmetros do teste depende da aplicação e do interesse da pesquisa. Neste sentido, no caso de materiais destinados a aplicação ortopédica, a influência da carga pode ser um parâmetro interessante de ser avaliado. Já para aplicações odontológicas, por exemplo, o pH da solução pode ser um parâmetro de análise mais interessante. As técnicas a serem utilizadas variam com a natureza do sistema de teste escolhido. Mathew *et al.* (2009) propôs uma metodologia com passos básicos de um experimento em tribocorrosão a qual é apresentada na **Figura 5**. Esta metodologia foi utilizada como referência para o planejamento e execução dos ensaios tribológicos do presente trabalho.

Figura 5 Metodologia com os passos básicos para um experimento de tribocorrosão.



Fonte: Traduzida e adaptada de (MATHEW *et al.*, 2009).

Considerando o comportamento em tribocorrosão das ligas contendo Ti, Nb e Zr, os dados da literatura mostram que ligas desta família são capazes de repassivar em condições de deslizamento, quando aplicada carga normal de 5 a 6,5 N (DIOMIDIS *et al.*, 2012). No trabalho de Choubey, Basu e Balasubramaniam (2005), com o objetivo de testar a liga Ti13Nb13Zr sob condições severas de desgaste, os autores utilizaram carga normal de 10 N durante o ensaio e observaram deformação plástica e rachaduras formadas na superfície desgastada. Outros autores, explicam que os processos eletroquímicos durante a tribocorrosão são influenciados pelos parâmetros mecânicos do ensaio como afirmam, por exemplo, Matthew *et al.* (2011), os quais concluíram que em condições de cargas baixas (0,05 N, 0,5 N e 1 N), desgaste e corrosão governam o deslizamento; enquanto isso, em condições de cargas mais altas (16 N, 32 N e 64 N), apenas efeitos mecânicos foram observados na região desgastada. Recentemente, Ureña *et al.* (2019) avaliaram o desgaste de ligas de Ti(Nb/Mo) utilizando um sistema *ball-on-plate*, muito semelhante ao sistema utilizado no presente trabalho, com os seguintes parâmetros: esfera de aço inox/alumina, frequência de 1 Hz, carga de 2 N e 5 N, trilha de 5 mm para avaliar o desgaste identificando reduções significativas na taxa de desgaste das ligas com TiNb e TiMo) tanto com 2 N quanto com 5 N. Desta forma, com o objetivo de observar a sinergia entre

corrosão e desgaste para a liga Ti₂₆Zr₂₄Nb, no presente projeto de pesquisa, foi adotada uma carga normal de 5 N. Ou seja, trata-se de uma carga baixa o suficiente para se avaliar os fenômenos de desgaste e eletroquímicos ocorrendo e, alta o suficiente para submeter o material a tensões mecânicas e produzir deformações. De forma semelhante foram definidos os parâmetros de frequência de 1 Hz e comprimento da trilha de 3mm.

A resistência ao desgaste em ligas de titânio aplicadas como biomateriais é uma exigência em se tratando das aplicações em ortopedia e odontologia. Contudo, ainda existem poucos estudos relacionados a tribocorrosão das novas ligas de titânio fase β . Ribeiro (2012) identificou que a maioria dos estudos existentes estão relacionados à liga Ti₆Al₄V para aplicação ortopédica e que, estes estudos, avaliam o regime de fricção em sistema *ball-on-plate* contra esfera de alumina em solução de NaCl.

Uma análise de dados da literatura existente para estudos relacionados ao desgaste e tribocorrosão em ligas de titânio contendo Nb e/ou Zr foram identificados apenas 11 estudos com este enfoque sendo 6 deles relacionados a liga Ti₁₃Nb₁₃Zr (CHOUBEY; BASU; BALASUBRAMANIAM, 2005b) (MAJUMDAR; SINGH; CHAKRABORTY, 2008) (DIOMIDIS *et al.*, 2011) (CVIJOVIĆ-ALAGIĆ *et al.*, 2011) (MORE *et al.*, 2011) (HACISALIHOGU *et al.*, 2014). Os demais estudos estão relacionados a ligas que contém outros teores de Nb e Zr e/ou outros elementos de liga para além do Nb e/ou Zr (RIBEIRO, 2012) (PINA *et al.*, 2015) (LEE *et al.*, 2015^a) (CORREA *et al.*, 2016) (UREÑA *et al.*, 2018). Desta análise, constatou-se que nenhum destes estudos foi realizado em ligas com a composição semelhante à do Ti₂₆Zr₂₄Nb, tampouco sob as mesmas condições de teste em eletrólito de Hanks cuja melhor reprodutibilidade em ensaios eletroquímicos foi comprovada por Hansen *et al.* (2015).

Long e Rack (1998) relatam que, em alguns estudos de resistência ao desgaste conduzidos em novas ligas de titânio fase β , a resistência ao desgaste nestas ligas foi superior à obtida no Ti₆Al₄V, tanto para condições com tratamento quanto para condições sem tratamento superficial. Outros autores (LANDOLT; MISCHLER; STEMP, 2001) (ELIAZ, 2012)(CONSHOHOCKEN, 2013) relatam que titânio apresenta baixa resistência ao desgaste e, conseqüentemente, a ação mecânica de carga em movimento pode facilmente danificar o filme passivo existente na superfície da liga e com isso expor o metal ao meio agressivo levando ao desgaste pela ação sinérgica de fatores mecânicos e eletroquímicos.

Dentre os resultados obtidos nos estudos de tribocorrosão em ligas de titânio fase β são relevantes os obtidos por Diomidis *et al.* (2012) que avaliaram os diferentes mecanismos de despassivação de superfícies Ti₂₉Nb₁₃Ta_{4,6}Zr, concluindo que esta liga apresenta grande

capacidade de recuperação da superfície passivada, o que representa uma grande vantagem em termos de redução de perda de material e aumento da biocompatibilidade. Conclusões semelhantes foram obtidas por Diomidis (2011) e More (2011) para as ligas Ti12,5Mo, Ti13Nb13Zr e Ti29Nb13Ta4,6Zr que apresentaram recuperação do filme passivo tanto em condições de potencial de circuito aberto quanto em aplicação de potencial.

Os perfis de variação de potencial (E_{OCP}) e coeficiente de atrito (COF ou μ) obtidos na literatura recente para em ligas de TiNbZr em tribocorrosão indicam que, dependendo das condições estabelecidas, o COF pode variar de 0,4 a 0,7 para ligas da família TiNbZr. Já o potencial de circuito aberto cai abruptamente no início da aplicação da carga, chegando a valores entre -700 mV_{ECS} e -1200 mV_{ECS} , ocorrendo recuperação do potencial para valores próximos ou iguais ao potencial inicial, com a remoção da carga : (DIOMIDIS *et al.*, 2011)(RIBEIRO, 2012)(CORREA *et al.*, 2016) (SALAS *et al.*, 2020).

2.1.3. Limpeza superficial com uso de plasma

O procedimento de limpeza por plasma é relatado como sendo de baixo custo e como tendo um grande poder de penetração em pequenos poros (PETASCH *et al.*, 1997). Outras vantagens seriam a facilidade de processamento de peças com geometrias complexas e o aumento da hidroflicidade pela exposição ao plasma (HIRANO; YAMANE; OHTSU, 2015).

O princípio de limpeza por plasma é relativamente simples e consiste na remoção de resíduos orgânicos da superfície de amostras que podem ser metálicas, poliméricas, cerâmicas ou de vidro, pela ação de plasma utilizando diferentes gases (O_2 , H_2 , Ar e outros) gerando produtos de oxidação voláteis (HIRANO; YAMANE; OHTSU, 2015).

Cools, Geyter e Vanderleyden (2014) avaliaram diferentes métodos de limpeza (térmico, químico, acetona, álcool e plasma de ar e de argônio) e verificaram que os métodos mais eficientes são a limpeza térmica e a limpeza por plasma ar/argônio). A eficiência do processo de limpeza é dada pela diminuição C e pelo aumento de Ti e O, pois ocorre uma maior exposição da camada de óxido de titânio devido a remoção dos contaminantes orgânicos (por isso a redução do C).

Hirano, Yamane e Ohtsu (2015) avaliaram os efeitos dos diferentes teores de oxigênio do plasma na rugosidade manométrica (via análise em AFM) e na hidroflicidade (via medição do ângulo de contato) em superfícies de amostras de titânio. Concluíram que não há alterações nem na rugosidade, nem na hidroflicidade para diferentes teores de oxigênio na atmosfera de plasma. Porém, quando estes resultados são comparados com os de amostras que não tiveram

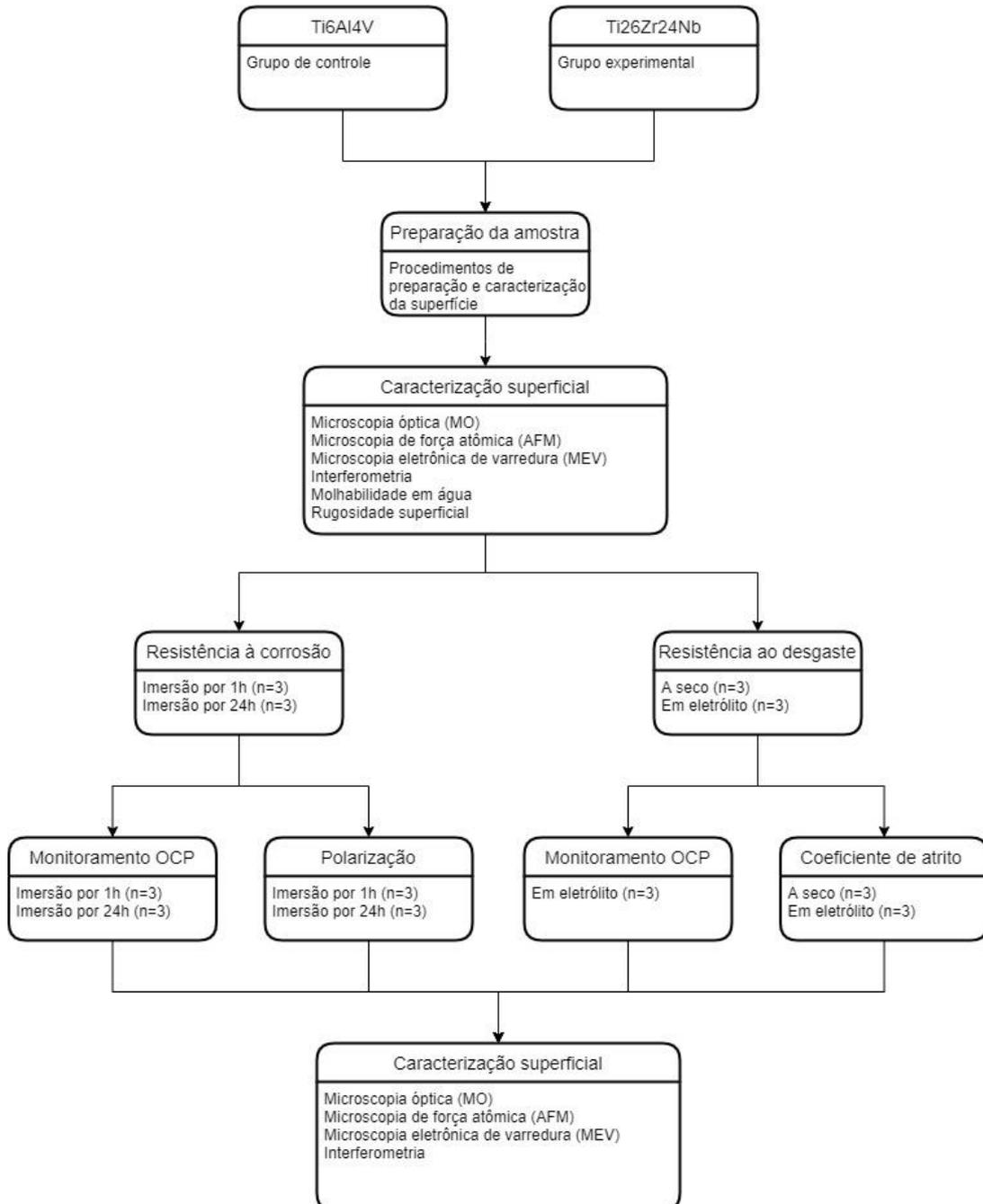
a superfície submetida ao processo de limpeza, verificaram que o uso do plasma alterou a rugosidade superficial (R_a passou de ~ 2 nm para ~ 6 nm) e reduziu o ângulo de contato (de $\sim 70^\circ$ para $\sim 40^\circ$).

Antonini (2016) também identificou que o uso de plasma de oxigênio reduz o valor do ângulo de contato. Além disso, verificou que a limpeza das amostras com plasma de oxigênio, antes do tratamento eletroquímico, contribuiu para a obtenção de nanoestruturas mais definidas e resultados reprodutíveis.

2.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para uma melhor compreensão da metodologia de trabalho adotada nesta etapa da pesquisa, na **Figura 6**, é apresentado o fluxograma com as etapas e materiais utilizados.

Figura 6 Fluxograma metodológico da pesquisa.



2.2.1. Materiais

O material que serviu como objeto de estudo deste trabalho foi uma liga ternária composta pelos elementos Ti, Nb e Zr (Ti16Zr24Nb). Esta liga é resultado de uma das composições desenvolvidas pelo grupo de pesquisadores de novas ligas de titânio da *École de Technologie Supérieure*, Universidade de Montreal, Canadá. Conforme já reportado, há um interesse muito grande da comunidade científica no estudo de novas composições de ligas de titânio para aplicação em biomateriais e, a partir de contato realizado com este grupo de pesquisadores, foram obtidas amostras de uma das novas composições por eles desenvolvidas para estudar a resistência à corrosão e ao desgaste, propriedades de extrema relevância, porém negligenciadas nas etapas iniciais de estudo.

Todas as etapas de desenvolvimento, definição de processos de fabricação, microestrutura, propriedades mecânicas foram realizadas pela equipe acima citada a qual informou que o material foi fabricado pelo processo de fusão a arco sob vácuo conhecido como *Skull Melting*. Este processo utiliza um eletrodo consumível e um cadinho de cobre refrigerado no qual o metal líquido solidifica formando uma casca sólida que permanece no cadinho após o vazamento do metal no molde. Esta casca solidificada é tomada como o novo eletrodo consumível para a próxima fusão e, desta forma, obtém-se alto grau de homogeneidade do produto. Na sequência, os lingotes assim obtidos, foram submetidos ao processo de prensagem isostática a quente para eliminar porosidades ou *Hot Isostatic Pressing* (HIP) a uma temperatura de 900 °C, sob uma pressão de 100 MPa, por 2 horas. Em seguida, ocorreu o processo de usinagem por eletroerosão ou *Electrical Discharge Machining* (EDM-cut). De acordo com publicações deste grupo de pesquisadores, o material foi laminado a frio com deformação logarítmica verdadeira de $\epsilon=0,3$ e submetidas ao recozimento pós-deformação a 600 °C por 1800 segundos.

As amostras de material laminado da liga comercial Ti6Al4V na condição como recebido foram utilizadas como grupo de controle uma vez que suas propriedades e aplicações em biomateriais já é consolidada.

Amostras das duas ligas foram caracterizadas por ataque metalográfico com o uso de reagente metalográfico Kroll de composição 85% H₂O, 10% HF e 5% HNO₃ (em volume) por 15 segundos. A composição química foi analisada por espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS).

2.2.2. Métodos

2.2.2.1. Preparação da superfície das amostras

As etapas de preparação da superfície das amostras para os ensaios eletroquímicos são descritas no fluxo apresentado na **Figura 7**.

Figura 7 Fluxo de preparação das amostras para os ensaios e eletroquímicos.



Para os ensaios de desgaste e tribocorrosão foram adotadas as mesmas etapas 1, 2, 3 e 4 descritas no fluxo da **Figura 7** porém a delimitação da área exposta nestes ensaios se deu por orifício presente no próprio tribômetro, como será descrito mais adiante.

2.2.2.2. Caracterização superficial das amostras

Antes e após os ensaios, as superfícies das amostras foram caracterizadas por microscopia óptica (MO), microscopia de força atômica (AFM), interferometria óptica, microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) e molhabilidade com água deionizada.

Espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS)

A caracterização da composição química das amostras foi realizada utilizando um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo, da marca MIRA3 TESCAN, operado a 10 kV.

Microscopia óptica (MO)

A caracterização morfológica das amostras foi auxiliada por microscopia óptica sendo realizadas por meio de um microscópio óptico da marca OLYMPUS CX31, planC N, FN22.

Microscopia de força atômica (AFM)

A caracterização topográfica do material foi realizada através do microscópio de força atômica SPM-9500J3 SHIMADZU (**Figura 8**) operando no modo de contato, com sondas de nitreto de silício (*NANOSENSORS*) e escâner com variação vertical de 8 μm e área de varredura de 125 μm x 125 μm . A avaliação da rugosidade da superfície por AFM foi realizada através das medidas de Ra (é o desvio médio aritmético de um perfil) e Rz (altura de 10 pontos, ou seja, a média dos cinco vales mais baixos e os cinco picos mais altos dentro do perfil). As medidas de rugosidade nanométrica foram realizadas antes dos ensaios eletroquímicos, de desgaste e de tribocorrosão, em triplicata; o resultado apresentado para cada amostra é o valor médio das medições realizada em cinco regiões distintas dessa mesma amostra.

Figura 8 Imagem do microscópio de força atômica (AFM)



Fonte: autora

Interferometria óptica

Um interferômetro óptico Bruker Contour GT-K foi utilizado para adquirir os valores de rugosidade micrométrica das medidas de S_a (desvio médio aritmético de uma superfície) e S_z (altura de 10 pontos, ou seja, a média dos cinco vales mais baixos e os cinco picos mais altos dentro da superfície). As medidas de rugosidade micrométrica foram realizadas antes dos ensaios eletroquímicos, de desgaste e de tribocorrosão, em triplicata, sendo que o resultado para cada amostra foi obtido a partir do valor médio da medição realizada em cinco regiões distintas dessa mesma amostra. Da mesma forma, este equipamento também foi utilizado para avaliar o perfil das trilhas de desgaste e tribocorrosão obtendo-se ainda o volume de desgaste a partir da medição em cinco áreas distintas em cada amostra, em triplicata.

Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG)

Para as imagens obtidas por MEV-FEG foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo, da marca MIRA3 TESCAN, operado a 10 kV e com *software* analisador de imagens LCMicro.

Molhabilidade

A molhabilidade foi avaliada pelo método da gota séssil utilizando-se água deionizada e medindo-se o valor do ângulo de contato formado entre a linha tangente à superfície do líquido e a superfície horizontal do substrato. Quando este ângulo estiver acima de 90° , a superfície é considerada hidrofóbica (baixa molhabilidade). Se o ângulo estiver abaixo de 90° , a superfície será chamada de hidrofílica (alta molhabilidade). Os testes foram realizados com um goniômetro desenvolvido pelo Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, o qual determina o ângulo de contato formado através da interação entre a gota do líquido e o substrato analisado. Todas as medidas foram realizadas em triplicata utilizando-se água deionizada para medição do ângulo de contato que foram determinados pela imagem *software* de análise *Surftens*, OEG, Alemanha. O resultado para cada amostra foi obtido a partir do valor médio da medição realizada em cinco regiões distintas dessa mesma amostra.

2.2.2.3. Ensaios eletroquímicos

Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados com um equipamento AUTOLAB PGSTAT 302N e uma célula convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e o contra eletrodo de platina. Todas as medidas foram realizadas em solução de Hanks não aerada, cuja composição é apresentada na **Tabela 9**, com pH de $7,3 \pm 0,2$, sendo $0,13 \text{ cm}^2$ de área exposta do eletrodo.

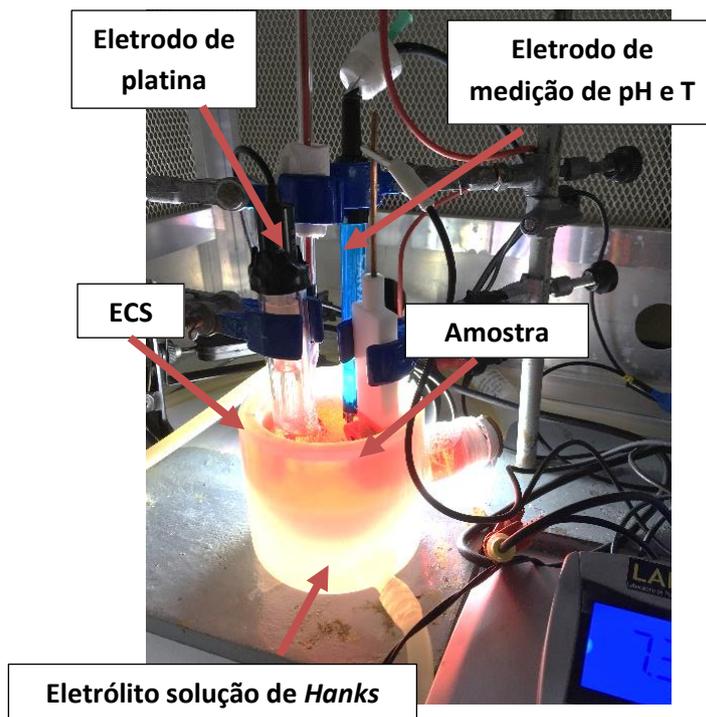
Tabela 9 Composição química da solução de Hanks utilizada nos ensaios eletroquímicos e de tribocorrosão.

Composição	g/L
NaCl	8,00
CaCl ₂	0,14
KCl	0,40
MgCl ₂ .6H ₂ O	0,10
MgSO ₄ .7H ₂ O	0,10
NaHCO ₃	0,35
Na ₂ HPO ₄ .12H ₂ O	0,12
KH ₂ PO ₄	0,06
Vermelho de fenol	0,02
Glicose	1,00

Fonte:(ASTM F2129-15, 2001) *apud* Hanks e Wallace (1949)

O potencial de circuito aberto (E_{OCP}) foi monitorado durante 1 hora e 24 horas de imersão com intervalo de medida de 1 segundo. O ensaio de polarização foi realizado após o ensaio de monitoramento do E_{OCP} com intervalo de varredura de 400 mV abaixo do potencial de circuito aberto até 400 mV acima desse potencial, com velocidade de varredura de 1 mV.s^{-1} e incremento de potencial de 0,3 mV. A estrutura do sistema montado para o ensaio eletroquímico é apresentada na **Figura 9**.

Figura 9 Execução dos ensaios eletroquímicos de monitoramento do E_{OCP} e polarização potenciodinâmica das amostras.

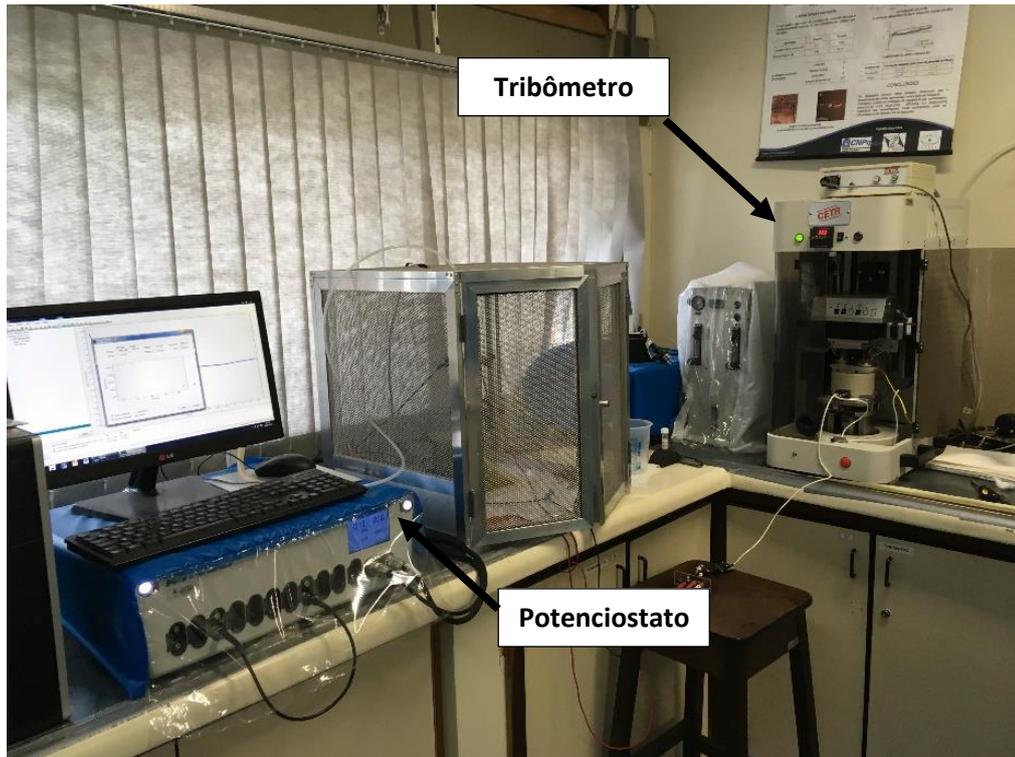


Fonte: autora

2.2.2.4. Ensaios de desgaste e tribocorrosão

Para os ensaios de desgaste a seco e tribocorrosão utilizou-se um tribômetro CETR UMT (*Universal Micro Tribometer*) em configuração *ball-on-plate*, (**Figura 10**) utilizando uma esfera de zircônia estabilizada com ítria (Y_2O_3), de 4,762 mm de diâmetro, Ra 0,4 μm , Dureza Vickers (HV, 5600 g) de 13 GPa, 3000 MPa de resistência à compressão e módulo de Young de 200 MPa, de acordo com as especificações do fabricante. Aplicou-se uma força normal de 5 N, frequência de 1 Hz e comprimento de trilha de 3 mm durante 60 minutos. Os testes realizados no modo tribocorrosão seguiram os mesmos parâmetros de desgaste a seco, porém com auxílio de um equipamento AUTOLAB PGSTAT 302N e uma célula específica do tribômetro composta por três eletrodos, sendo o eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e o contra eletrodo de platina. Todas as medidas foram realizadas em solução de Hanks não aerada, cuja composição é apresentada na **Tabela 9**, com pH de $7,3 \pm 0,2$, sendo 1,54 cm² de área exposta do eletrodo, com monitoramento do E_{OCP} desde os 15 minutos antes da aplicação da carga até os 15 minutos após a remoção da carga.

Figura 10 Imagem do tribômetro com configuração *ball-on-plate* e do potenciostato utilizados nos ensaios.



Fonte: autora

2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

2.3.1. Caracterização estrutural, morfológica e mecânica

A fabricação das amostras do Ti26Zr24Nb já foi descrita no item 2.2.1. Esta sequência de processos é a mesma já reportada em outros estudos de ligas desenvolvidas por este grupo de pesquisa (IJAZ, M.F. *et al.*, 2018) (PROKOSHKIN *et al.*, 2013) (DUBINSKIY, S. *et al.*, 2014). Outras técnicas de fabricação também têm seu uso reportado por este grupo de pesquisadores, como fusão a arco sob vácuo (BRAILOVSKI *et al.*, 2011) (DUBINSKIY, S. *et al.*, 2013) (BRAILOVSKI *et al.*, 2013) (SHEREMET'EV *et al.*, 2013) e uso de metalurgia do pó. (RIVARD *et al.*, 2014) (BRAILOVSKI *et al.*, 2011) (BRAILOVSKI *et al.*, 2013).

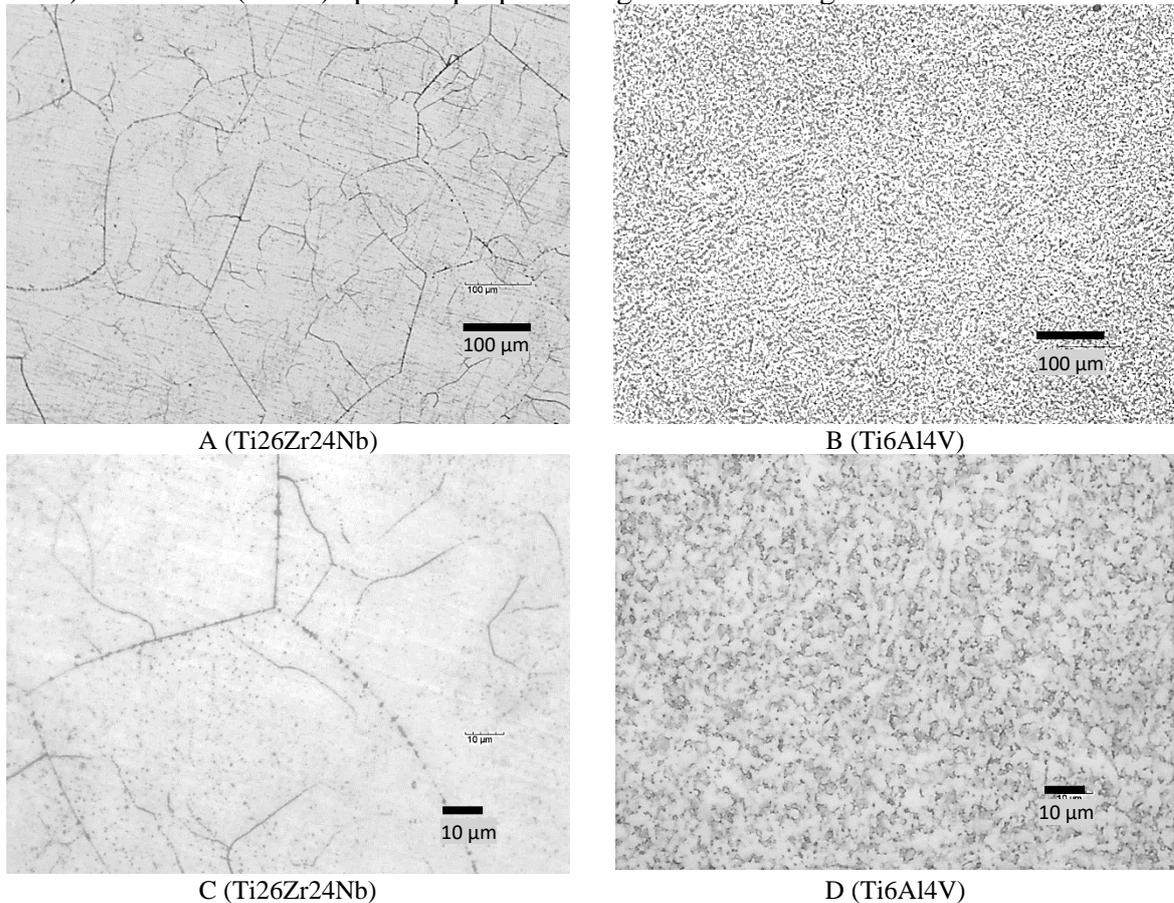
Apesar de a composição química destas ligas ser informada na literatura, não é comum a indicação do método de análise (MILOŠEV *et al.*, 2013)(BALDIN *et al.*, 2018). No presente trabalho, a composição do material foi avaliada via espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) e os resultados obtidos são apresentados na **Tabela 10** estando, os resultados do Ti6Al4V de acordo com o estabelecido pela ASTM F2129-15(2001).

Tabela 10 Composição química [% massa], via espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX), das amostras de Ti26Zr24Nb e Ti6Al4V, com os valores do desvio padrão em parênteses

Ti26Nb24Zr	Ti	Zr	Nb	Outros
[%]	47,94 (0,32)	26,33 (0,23)	24,28 (0,20)	1,45
Ti6Al4V	Ti	Al	V	Outros
[%]	88,04 (0,71)	7,53 (0,75)	4,01 (0,09)	0,42

A caracterização da microestrutura das amostras se deu após preparação e ataque metalográfico, por 15 segundos, com reagente Kroll sendo os resultados desta análise apresentados na **Figura 11**. Com relação à preparação superficial, o procedimento mais usual segundo a literatura é o uso de lixas de carbetto de silício variando de #1200 a #2000, seguido de limpeza por ultrassom com acetona, álcool e água deionizada (WANG, Y. B.; ZHENG, 2009) (TONG *et al.*, 2011) (RIBEIRO, 2012) (SHEREMET'EV *et al.*, 2013). No presente trabalho, foi adotado o mesmo procedimento seguido por Antonini (2017), que fez uso de preparação metalográfica com lixas de carboneto de silício de granulometria variando de 220 até 4000 utilizando sabão neutro e água na preparação, limpeza em ultrassom com água deionizada por 5 minutos, seguida de secagem com ar frio e limpeza por plasma de oxigênio por 1 minuto.

Figura 11 Caracterização metalográfica via microscopia óptica das amostras de Ti26Zr24Nb (A e C) e Ti6Al4V (B e D) após ataque por 15 segundos com reagente Kroll.



Considerando a análise metalográfica e a composição, conclui-se que há predominância da fase β no Ti26Zr24Nb, nestas condições de fornecimento da liga. As imagens metalográficas da liga Ti26Zr24Nb (**Figura 11-A e C**) sugerem uma microestrutura constituída de uma única fase, a qual seria a fase β , a exemplo da obtida por Ijaz *et al.* (2018) para a liga Ti18Zr14Nb a qual foi desenvolvida, através do mesmo processo, pelo mesmo grupo de pesquisadores que forneceu as amostras de Ti26Zr24Nb. Neste mesmo estudo, os autores identificaram, via microscopia eletrônica de transmissão, que a principal fase presente na liga Ti18Zr14Nb é a fase β . Já na microestrutura encontrada no Ti6Al4V (**Figura 11-B e D**), percebe-se a presença de duas fases ($\alpha + \beta$), a exemplo da microestrutura obtida por Antonini (2016).

A microestrutura do Ti26Zr24Nb é resultante tanto da composição da liga (presença de Zr e Nb como estabilizadores da fase β) quanto do processamento (recozimento pós-deformação). Segundo Brailovski *et al.* (2011), o Nb é considerado um elemento β estabilizador forte; já o Zr, se analisado individualmente, é considerado um estabilizador neutro ou fraco da fase β . Porém, o Zr desempenha um importante papel como um efetivo β estabilizador quando combinado com Nb. Para Jeong, Choe e Brantley (2012) os resultados de

DRX mostraram que as intensidades dos picos da fase beta aumentaram com o teor de Zr. Além disso, a presença da fase β em ligas com esta combinação de elementos químicos é reportada pela literatura com base em diversos resultados obtidos por análises de difração de raios X (DRX) (VERISSIMO *et al.*, 2014) (DUBINSKIY, S. *et al.*, 2014)(NOCIVIN *et al.*, 2015)(HUSSEIN, M. A. *et al.*, 2017).

Adicionalmente, estudos revelam que o recozimento pós-deformação cria uma estrutura de subgrãos na fase beta (semelhante a apresentada nas imagens A e C) resultando em uma melhor combinação de propriedades (KONOPATSKY *et al.*, 2017)(SHEREMETYEYEV, V. *et al.*, 2016) (IJAZ, M.F. *et al.*, 2018).

A dureza média é apresentada na **Tabela 11**, cujos dados foram obtidos a partir da média de cinco medições em ensaio utilizando durômetro automático da marca Instron modelo Tukon 2100B com carga 1 kgf por 15 segundos.

Tabela 11 Dureza Vickers [HV, 1 kgf] das amostras das amostras de Ti26Zr24Nb e Ti6Al4V, conforme recebidas, com os valores do desvio padrão em parênteses.

	Ti26Zr24Nb	Ti6Al4V
Dureza Vickers [HV, 1 kgf]	234 (9)	343 (4)

Estes valores de dureza estão de acordo com o esperado para estas famílias de ligas de titânio, conforme já constatado na literatura. Cordeiro *et al.* (2017) encontraram valores de próximos a 350 HV para Ti6Al4V e valores próximos a 200 HV para ligas contendo TiNbZr. Konopatskii *et al.* (2019) encontraram valores entre 220 e 240 HV para liga Ti24Zr12Nb sob as mesmas condições de fornecimento que a Ti26Zr24Nb. Çaha *et al.* (2020) encontraram valores de próximos a 350 HV para Ti6Al4V e valores próximos a 250 HV para ligas contendo TiNb.

O acabamento superficial das amostras utilizadas nos ensaios de corrosão, desgaste e tribocorrosão foi avaliado a partir da análise da rugosidade superficial, obtendo-se os parâmetros Sa (valor referente à média aritmética de uma superfície) e Sz (valor referente à média dos cinco vales mais baixos e os cinco picos mais altos dentro da superfície), via interferometria óptica; e, Ra (valor referente à média aritmética de um perfil) e Rz (valor referente à média dos cinco vales mais baixos e os cinco picos mais altos dentro do perfil), via AFM, e da molhabilidade, via ensaio da gota séssil. Os resultados obtidos são apresentados na **Tabela 12** os quais foram adquiridos para cinco áreas de cada amostra e apenas o valor médio (desvio padrão entre parênteses) é relatado.

Tabela 12 Rugosidade superficial micrométrica (Sa e Sz) obtida por interferometria óptica, nanométrica (Ra e Rz) obtida por AFM e ângulo de contato em água obtido pelo método da gota sésil, com os valores do desvio padrão em parênteses.

Liga	Sa [μm]	Sz [μm]	Ra [nm]	Rz [nm]	Ângulo de contato
Ti6Al4V	0,15 (0,04)	3,90 (1,25)	19 (3)	25 (4)	9° (3)
Ti24Nb26Zr	0,21 (0,04)	7,78 (1,15)	23 (3)	78 (13)	19° (4)

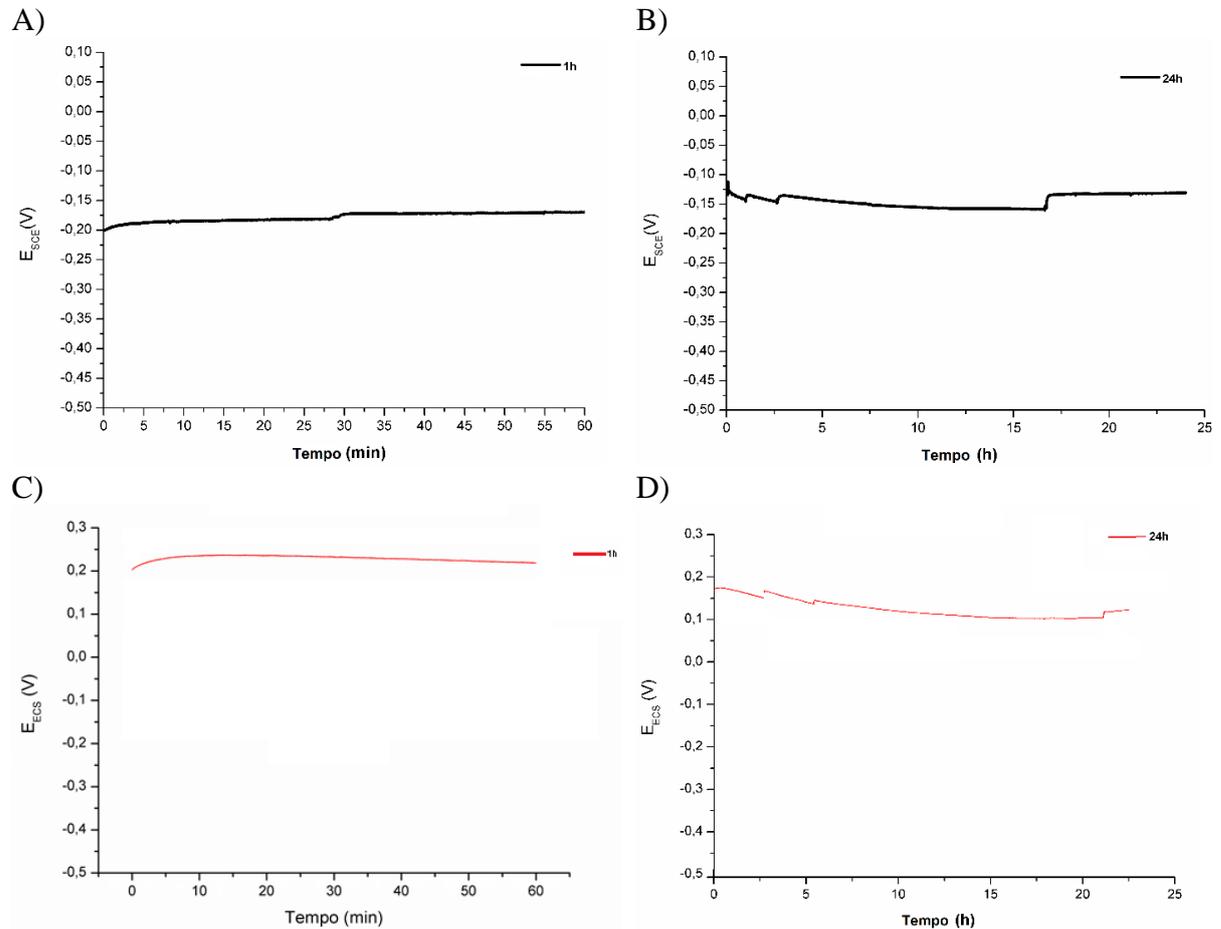
Segundo Barril *et al.* (2004), uma rugosidade média (Ra) de 0,6 μm reproduz a faixa de rugosidade típica da haste femoral que é uma aplicação biomédica comum dessa família de ligas de titânio. Cordeiro *et al.* (2017) encontraram valores de Ra de próximos a 0,10 μm em amostras lixadas de Ti6Al4V e entre 0,10 e 0,20 μm para a família de ligas TiNbZr a partir da média de 3 regiões da amostra via perfilometria de contato. Albrektsson e Wennerberg (2004) sugeriram que, através da técnica de perfilometria óptica, superfícies lisas tenham um valor Sa < 0,5 μm , superfícies minimamente ásperas um Sa de 0,5 a 1 μm , superfícies moderadamente ásperas com Sa de 1 a 2 μm , e superfícies ásperas com um Sa > 2 μm . Desta forma, considerando o uso desta técnica na obtenção dos resultados de rugosidade micrométrica apresentados na **Tabela 12**, pode-se concluir que o acabamento superficial utilizado resulta em uma superfície suficientemente lisa para a realização dos ensaios propostos. Além disso, o tanto Ti26Zr24Nb quanto Ti6Al4V apresentaram baixo ângulo de o que é interessante sob o ponto de vista de biocompatibilidade, pois a molhabilidade está relacionada a adesão, propagação e proliferação celular (SHEREMETYEVA *et al.*, 2020).

2.3.2. Resistência à corrosão

A resistência à corrosão das amostras foi avaliada via monitoramento do E_{OCP} e ensaio de polarização potenciodinâmica realizados em triplicata para as ligas Ti6Al4V e Ti26Zr24Nb em solução de Hanks à 37 °C e pH de $7,3 \pm 0,2$, conforme descrito no item 2.2.2.3.

Considerando que o E_{OCP} é um potencial de não equilíbrio (determinado tanto pelas reações anódicas quanto pelas catódicas) a diminuição da corrente anódica o moverá gradualmente na direção positiva. Uma vez que a resistência à corrosão do filme de óxido alcança um estado relativamente estável, a corrente anódica e, portanto, o E_{OCP} , também atingem um valor estável (BAI *et al.*, 2012). No presente trabalho, inicialmente, avaliou-se o comportamento do potencial de circuito do Ti26Zr24Nb, pelo período de 1 hora e 24 horas e os resultados obtidos em relação ao eletrodo de calomelano são apresentados na **Figura 12 A e B**, respectivamente.

Figura 12 Monitoramento do potencial de circuito aberto (E_{OCP}) vs. ECS. Em A e B, no Ti26Zr24Nb e, em C e D, no Ti6Al4V.



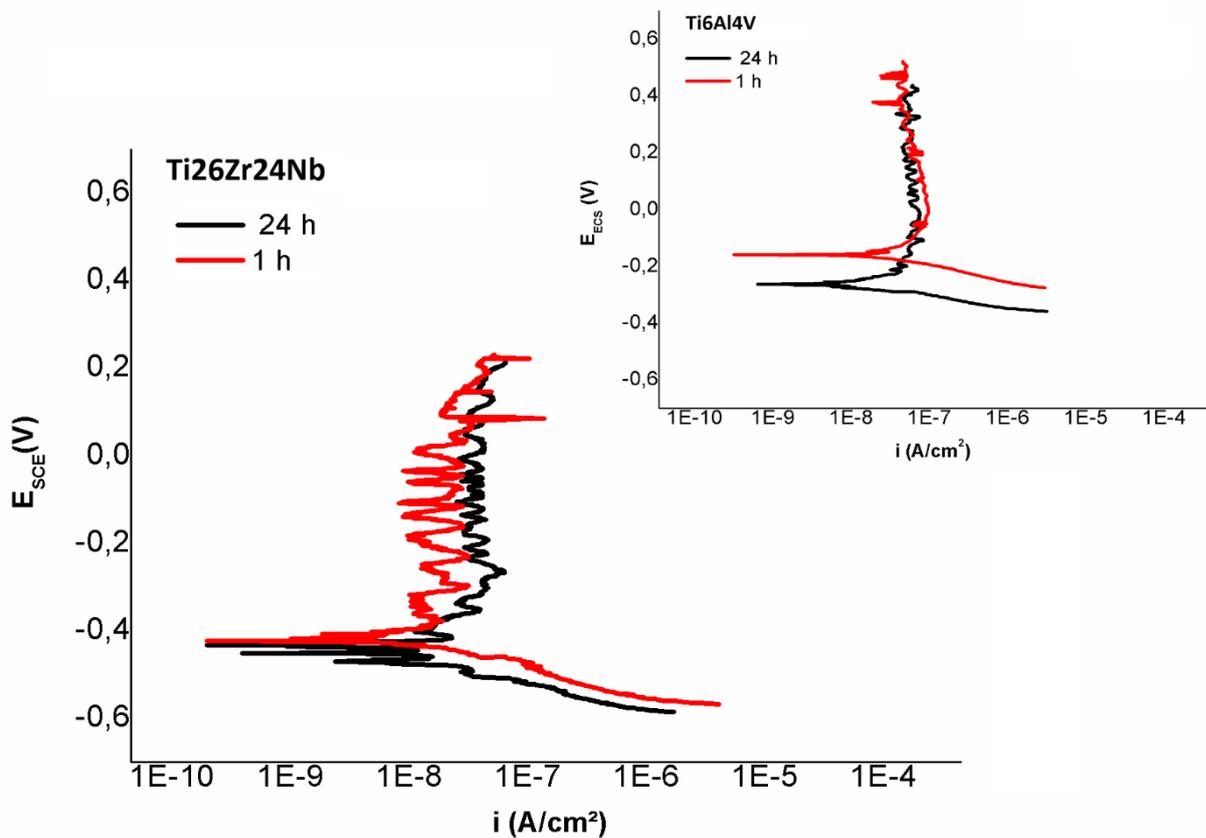
É possível afirmar que tanto o Ti6Al4V quanto o Ti26Zr24Nb apresentam comportamento eletroquímico em circuito aberto de acordo com o esperado pela literatura, para estas ligas TiNbZr, com E_{OCP} próximo a -200 mV vs. ECS. Ijaz *et al.* (2018) encontraram valores de E_{OCP} de -118 mV em relação ao eletrodo de Ag|AgCl para a liga Ti18Zr14Nb em solução de Hanks. Os estudos de Wang e Zheng (2009) e Ribeiro *et al.* (2013) demonstram que, entre 0 e 24 horas de imersão, o E_{OCP} para ligas contendo Ti, Nb e/ou Zr fica na faixa entre -200 mV e -100 mV vs. ECS. Baker *et al.* (2009) encontrou potenciais estáveis próximos a -160 mV vs. ECS para o Ti13Nb13Zr após 10 horas de imersão. Outros estudos indicam que ligas de titânio contendo Nb e Zr tendem a apresentar comportamento estável deslocando o E_{OCP} para valores acima de -200 mV vs. ECS (ASSIS, S. L.; WOLYNEC; COSTA, 2008)(NIEMEYER *et al.*, 2009) (WANG, Y. B.; ZHENG, 2009) (RIBEIRO *et al.*, 2013) (CALDERON-MORENO *et al.*, 2014)(UREÑA *et al.*, 2018). (ZHUKOVA, Y. *et al.*, 2019).

Este comportamento apresentado pelas amostras de Ti26Zr24Nb é sugerido pela grande capacidade que estas ligas apresentam de formar um filme de óxidos estáveis, espontaneamente, quando em contato com soluções ricas em cloretos como é o caso da solução de Hanks utilizada

no presente trabalho. Os principais óxidos formados numa liga ternária de TiNbZr, tanto ao ar quanto neste tipo de solução, são o TiO_2 , ZrO_2 e o Nb_2O_5 . O ZrO_2 e o Nb_2O_5 contribuem para a estabilidade do filme passivo aumentando assim, sua resistência à corrosão (TANAKA *et al.*, 2008) (ASSIS, S. L.; WOLYNEC; COSTA, 2008) (CALDERON-MORENO *et al.*, 2014) (UREÑA *et al.*, 2018).

A **Figura 13** apresenta as curvas de polarização, com variação do potencial aplicado de -400 mV a +400 mV em relação ao E_{OCP} , após 1 hora e após 24 horas de imersão das amostras em solução de Hanks.

Figura 13 Curvas de polarização potenciodinâmica para a uma variação de potencial de -400 mV a +400 mV vs. E_{OCP} para Ti6Al4V (detalhe no canto superior direito) e Ti26Zr24Nb, após 1 hora e após 24 horas de imersão.



Adicionalmente, são apresentados os dados eletroquímicos na **Tabela 13** os quais foram obtidos a partir da extrapolação das retas de Tafel as quais foram traçadas nas curvas de polarização a partir do potencial de corrosão, pelo software Nova 1.11. Imediatamente após os pontos serem traçados, automaticamente, o *software* gera duas retas, uma do lado anódico e outra do lado catódico. No ponto onde essas retas se encontram tem-se essas medidas de b_a , b_c , E_{CORR} , I_{CORR} e I_{PASS} . O software fornece a corrente de corrosão e não densidade de corrente,

desta forma, dividiu-se a corrente pela área exposta do eletrodo (0,13cm²) a fim de se obter a densidade de corrente de corrosão (i_{CORR}) e de passivação (i_{PASS}).

Tabela 13 Dados dos parâmetros eletroquímicos obtidos na polarização das amostras de Ti6Al4V e Ti26Zr24Nb, com os valores do desvio padrão em parênteses, obtidos a partir da extrapolação das retas de Tafel.

Tempo de imersão	Amostra	E_{CORR} [V]	i_{CORR} [A/cm ²]	i_{PASS} [A/cm ²]
1h	Ti26Zr24Nb	-0,40 (0,02)	0,9x10 ⁻⁸ (0,2x10 ⁻⁸)	5,2x10 ⁻⁸ (1,2x10 ⁻⁸)
	Ti6Al4V	-0,16 (0,05)	1,6x10 ⁻⁸ (0,3x10 ⁻⁸)	1,5x10 ⁻⁸ (0,4x10 ⁻⁸)
24h	Ti26Zr24Nb	-0,38 (0,02)	1,9x10 ⁻⁸ (0,3x10 ⁻⁸)	3,7x10 ⁻⁸ (9,7x10 ⁻⁷)
	Ti6Al4V	-0,27 (0,05)	4,5x10 ⁻⁸ (0,3x10 ⁻⁶)	4,2x10 ⁻⁸ (9,7x10 ⁻⁷)

Os dados obtidos revelam que os valores do E_{CORR} são diferentes dos valores do E_{OCP} . Segundo a literatura este comportamento se dá devido às mudanças que acontecem na camada de óxidos depois da varredura catódica, com a remoção parcial do filme de óxidos (MUÑOZ; MISCHLER, 2007)(WANG, W.; MOHAMMADI; ALFANTAZI, 2012).

Da **Figura 13** e da **Tabela 13** verifica-se que, considerando a literatura recente, a liga Ti26Zr24Nb apresenta E_{CORR} variando de -400 mV_{ECS} a -380 mV_{ECS} o que corresponde a um potencial de corrosão compatível com as demais ligas da família TiNbZr, as quais apresentam E_{CORR} variando de -500 mV_{ECS} a -200 mV_{ECS} (RIBEIRO *et al.*, 2013) (HACISALIHOGU *et al.*, 2014) (JEONG; CHOE, 2015) (PETRÁSOVÁ; LOSERTOVÁ, 2015)(HE, Y. H. *et al.*, 2016) (HUSSEIN, M. A. *et al.*, 2017) (CORDEIRO *et al.*, 2017) (BALDIN *et al.*, 2018)(IJAZ, M F *et al.*, 2018). Recentemente, Chui *et al* (2020) encontraram valores de E_{CORR} variando de -317 mV_{Ag|AgCl} a -384 mV_{Ag|AgCl} e com i_{CORR} na ordem de grandeza de 10⁻⁹ A/cm² para ligas de TiZrNb.

O Ti26Zr24Nb apresentou potenciais de corrosão menos nobres que Ti6Al4V, cujo E_{CORR} variou de -250 mV_{ECS} a -150 mV_{ECS}. No entanto, tanto o Ti26Zr24Nb quanto o Ti6Al4V apresentaram baixa densidade de corrente de corrosão e baixa densidade de corrente de passivação que se mantiveram na ordem de 10⁻⁸ A/cm². É possível perceber que, tanto no Ti26Zr24Nb quanto no Ti6Al4V, no ramo anódico, a densidade de corrente permanece estável à medida que o potencial aumenta. Portanto, tanto o Ti26Zr24Nb quanto o Ti6Al4V apresentam comportamento passivo em ampla faixa e potenciais sem indicativos de pites nas amostras ensaiadas estando de acordo com o comportamento esperado para estas ligas pela literatura recente (SALAS *et al.*, 2020) (CHUI *et al.*, 2020) (HUA *et al.*, 2020) (HE, Y. H. *et al.*, 2016)

(HYNOWSKA *et al.*, 2015) (XUE *et al.*, 2015) (RIBEIRO *et al.*, 2013) (WANG, Y. B.; ZHENG, 2009).

Yang *et al.* (2013) avaliaram o efeito do teor de Zr em liga Ti₂₂Nb_xZr (x=2; 4 ou 6) mediante ensaio polarização, em solução de 0,9% NaCl à 25 °C verificando que a presença e o aumento no teor de Zr deslocam a região de passivação para menores valores de corrente. Este comportamento é semelhante ao encontrado por Martins *et al.* (2009) ao avaliar a influência de diferentes teores de Zr adicionados à liga Ti₃₀Nb, por Ji *et al.* (2020) e para a liga Ti₂₆Zr₂₄Nb. Metikoš-Huković, Kwokal e Piljac (2003) identificaram que o comportamento eletroquímico dos metais Nb e Ti e das ligas Ti₆Al₄V e Ti₆Al₆Nb é muito semelhante entre si. Este entendimento, auxilia na compreensão do fato de que, nos experimentos realizados no presente trabalho, a taxa de corrosão do Ti₂₆Zr₂₄Nb é da mesma ordem de grandeza que a apresentada pelo Ti₆Al₄V. Adicionalmente, Metikoš-Huković, Kwokal e Piljac (2003) concluíram que a presença de Nb na liga de Ti é benéfica em termos de resistência à corrosão, pois este elemento é capaz de formar um filme de óxidos mais resistente.

Ainda com relação ao filme de óxidos, Hunssein *et al.* (2017) detectaram através de análise XPS a existência de óxidos protetivos dos elementos constituintes da liga Ti₂₀Nb₁₃Zr (TiO₂, ZrO₂ e Nb₂O₅), os quais proporcionaram aumentos da resistência à corrosão da liga. Conforme já comentado, de acordo com a literatura (UREÑA *et al.*, 2018)(CALDERON-MORENO *et al.*, 2014)(ASSIS, S. L.; WOLYNEC; COSTA, 2008)(NIEMEYER *et al.*, 2009)(TANAKA *et al.*, 2008) os principais óxidos formados nas ligas ternárias de TiNbZr são TiO₂, ZrO₂ e Nb₂O₅. Ureña *et al.* (2018) e Calderon-Moreno *et al.* (2014) detectaram a presença dos elementos Ti, Nb, Zr e O na camada de óxido formada espontaneamente via análise de EDS para diferentes ligas de Tiβ. Calderon-Moreno *et al.* (2014) detectou os óxidos TiO₂, ZrO₂ e Nb₂O₅ na camada de óxidos formada espontaneamente na liga Ti₁₅Zr₁₀Nb via análise XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*). Tanaka *et al.* (2008) utilizaram XPS e AES (*Auger electron spectroscopy*) para caracterizar o filme superficial de óxidos da liga Ti₂₉Nb₁₃Ta_{4,6}Zr e concluíram que este filme apresenta titânio, nióbio, tântalo e zircônio, mas a sua formação é predominantemente governada pelo titânio e zircônio (TiO₂ e ZrO₂) ao invés de nióbio e tântalo (Nb₂O₅ e Ta₂O₅). RIBEIRO *et al.* (2013) também utilizou XPS para obter informações da composição e do perfil dos estados de oxidação das ligas Ti₃₅Nb₅Zr e Ti₃₅Nb₁₀Zr e detectou TiO₂, Nb₂O₅ e ZrO₂. Bai *et al.* (2012) identificaram a presença dos óxidos TiO₂, Nb₂O₅, ZrO₂ e SnO₂ através do uso de XPS na caracterização do filme passivo de Ti₂₄Nb₄Zr₈Sn o qual, demonstrou melhores propriedades de passivação em relação ao Ti-CP e Ti₆Al₄V e resistência à corrosão comparável ao Ti-CP.

De acordo com Milošev *et al.* (2013) a principal razão para a excepcional proteção da camada passiva formada na liga Ti20Nb10Zr5Ta são óxidos metálicos de componentes de liga sendo que a composição da camada muda e contém sub-óxidos e óxidos de todos os componentes em relação ao teor de metal na liga base. No caso da liga Ti20Nb10Zr5Ta, os autores verificaram que a camada passiva contém uma mistura de sub-óxidos (Ti₂O₃, NbO/NbO₂, TaO/TaO₂) e óxidos (TiO₂, Nb₂O₅, ZrO₂, Ta₂O₅), sendo o óxido de titânio predominante e relatam que, com o aumento do potencial do eletrodo, o teor de sub-óxidos diminui e o óxido de maior valência prevalece, ou seja, TiO₂, Nb₂O₅ e ZrO₂.

Uma vez que a identificação dos óxidos presentes na superfície do Ti26Zr24Nb demanda o uso de técnicas indisponíveis durante este estudo, tomando como base a literatura já apresentada, é de se esperar que os óxidos presentes na superfície ensaiada do Ti26Zr24Nb, sejam o TiO₂, Nb₂O₅ e ZrO₂.

Portanto, o excelente desempenho do Ti26Zr24Nb pode ser atribuído ao fato de que ocorre a formação de um filme passivo composto de óxidos dos elementos que constituem a liga. Diversos autores confirmam a alta resistência à corrosão das ligas de titânio contendo Nb e Zr em sua composição em meios fisiológicos e atribuem este comportamento à alta capacidade de passivação proporcionada pela formação do filme passivo dos seus óxidos na superfície do material (DE ASSIS, Sérgio Luiz; WOLYNEC; COSTA, 2006) (WANG, Y. B.; ZHENG, 2009) (ALVES *et al.*, 2009)(MARTINS, D.Q. *et al.*, 2009) (FILONOV *et al.*, 2011) (SHEREMET'EV *et al.*, 2013) (RIBEIRO *et al.*, 2013) (XUE *et al.*, 2015) (HYNOWSKA *et al.*, 2015)(HUSSEIN, A. H. *et al.*, 2016)(HE, Y. H. *et al.*, 2016) (HUSSEIN, M. A. *et al.*, 2017).

2.3.3. Resistência ao desgaste e tribocorrosão.

O comportamento do Ti26Zr24Nb frente ao desgaste foi avaliado em condições a seco e em tribocorrosão. Em ambos os casos, os parâmetros de desgaste foram os mesmos (movimento de deslizamento recíproco, trilha de comprimento 3 mm, frequência 1 Hz, 3600 segundos, 5 N e esfera de zircônia estabilizada com ítria) e, a metodologia foi executada conforme descrito no item 2.2.2.4. As variáveis resposta do ensaio foram o coeficiente de atrito (COF), E_{OCP} (cuja variação foi monitorada durante a aplicação da carga em tribocorrosão em relação ao eletrodo de calomelano saturado, para determinar a capacidade de repassivação), volume de desgaste e mecanismos de desgaste.

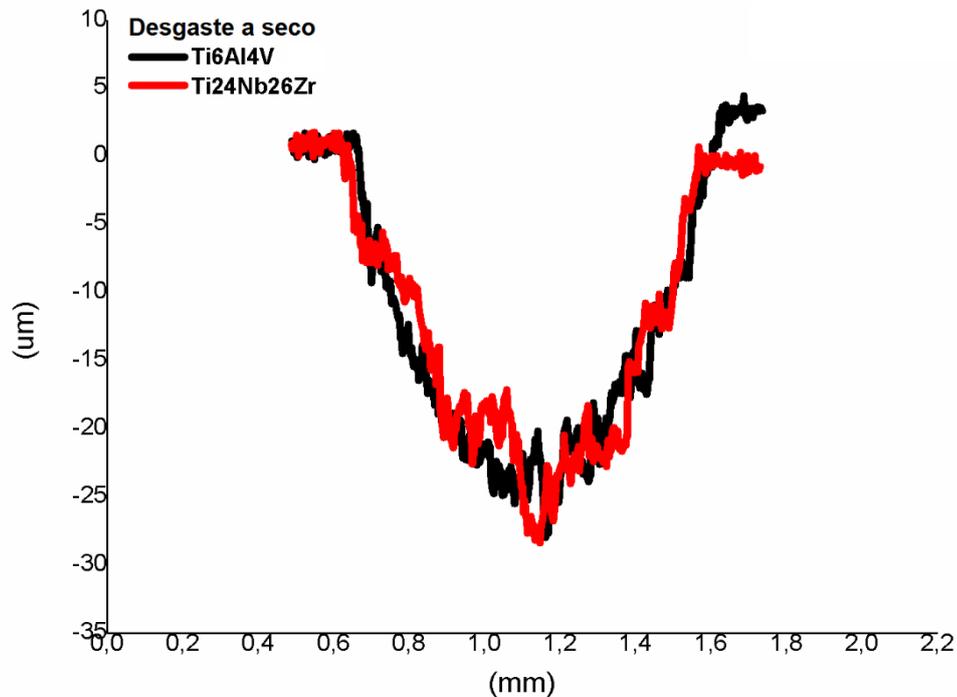
Os resultados obtidos na caracterização das amostras após o ensaio de desgaste a seco são apresentados a seguir, iniciando pela **Tabela 14** a qual apresenta os valores médios de COF com o respectivo desvio padrão, obtidos durante a aplicação de carga para um ensaio realizado em triplicada. Além disso, apresenta o volume médio de desgaste, que foi determinado segundo a norma ASTM G133-05 (2016); os dados foram adquiridos para cinco áreas de cada amostra e apenas o valor médio (desvio padrão entre parênteses) é relatado para as duas condições estudadas.

Tabela 14 COF e volume de desgaste das amostras das ligas Ti6Al4V e Ti26Zr24Nb, nas condições de ensaio a seco, com os valores do desvio padrão em parênteses.

	Liga	Seco
Volume de desgaste (mm ³)	Ti26Zr24Nb	0,043 (0,02)
	Ti6Al4V	0,039 (0,02)
COF (μ)	Ti26Zr24Nb	0,69 (0,05)
	Ti6Al4V	0,47 (0,06)

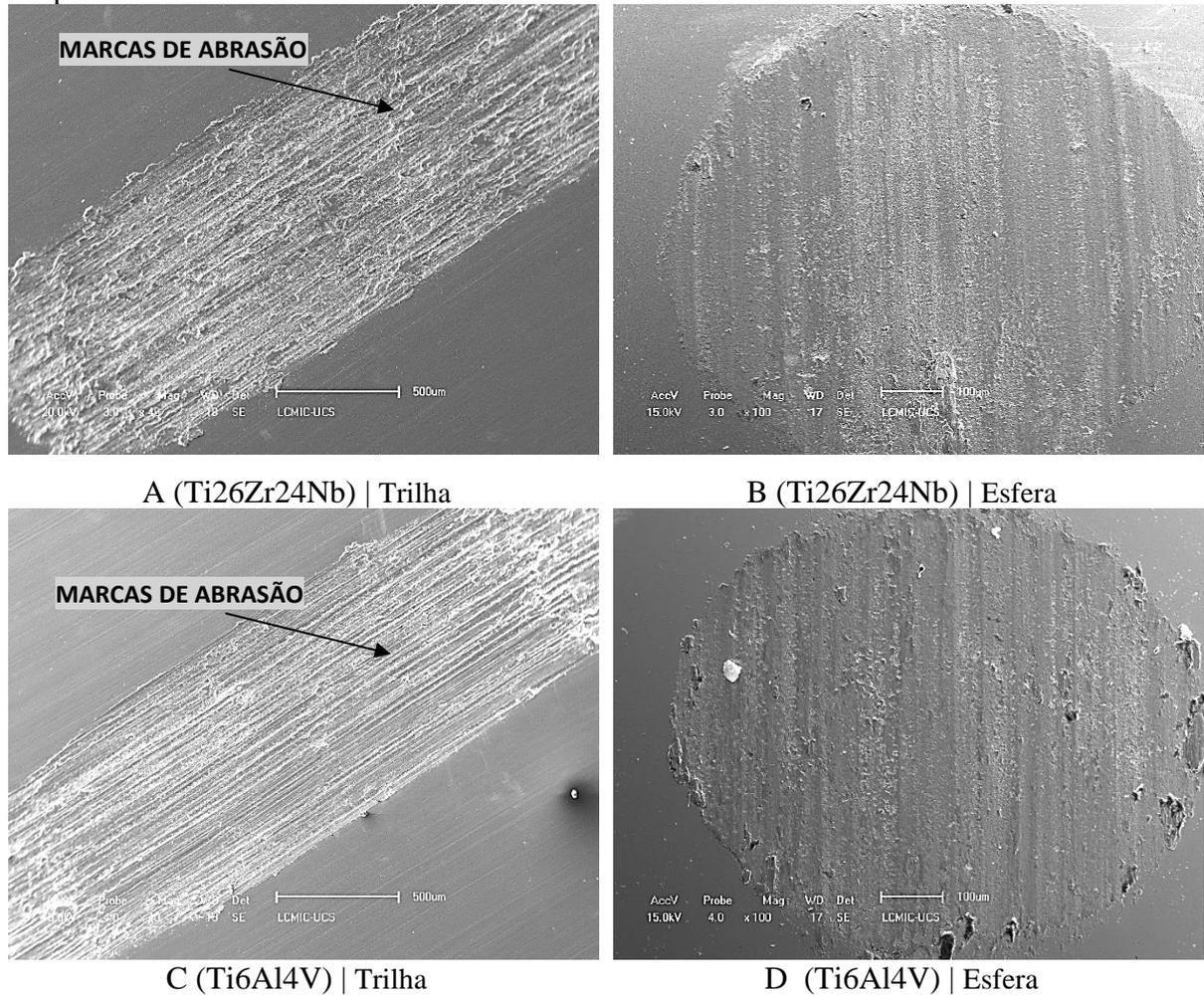
A **Figura 14** apresenta o perfil das trilhas das amostras de Ti6Al4V e Ti26Zr24Nb submetidas ao ensaio de desgaste a seco.

Figura 14 Perfil das trilhas das amostras de Ti6Al4V e Ti26Zr24Nb submetidas ao ensaio de desgaste a seco.



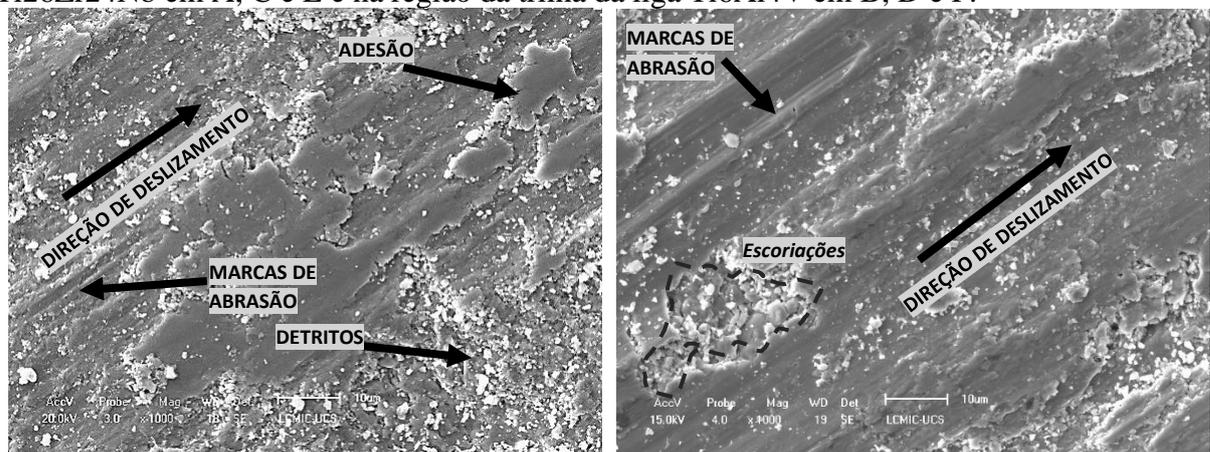
A **Figura 15** apresenta as imagens de MEV tanto das trilhas quanto das esferas das amostras de Ti6Al4V e Ti26Zr24Nb submetidas ao ensaio de desgaste a seco.

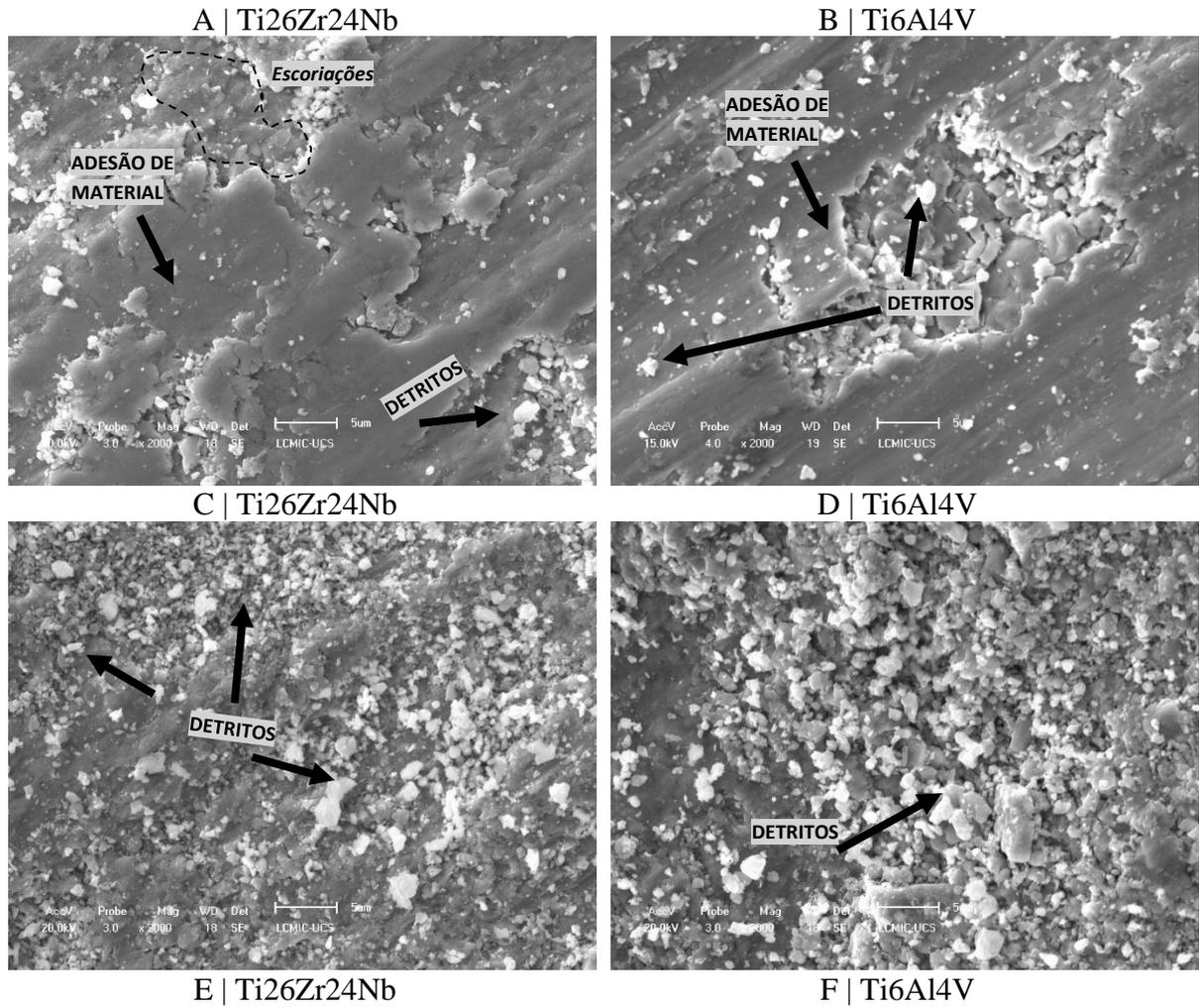
Figura 15 MEV das trilhas de desgaste a seco das amostras das ligas Ti26Zr24Nb e Ti6Al4V e respectivas esferas.



A **Figura 16** apresenta as imagens de MEV das trilhas das amostras de Ti6Al4V e Ti26Zr24Nb submetidas ao ensaio de desgaste a seco, onde são indicados os mecanismos de desgaste presentes.

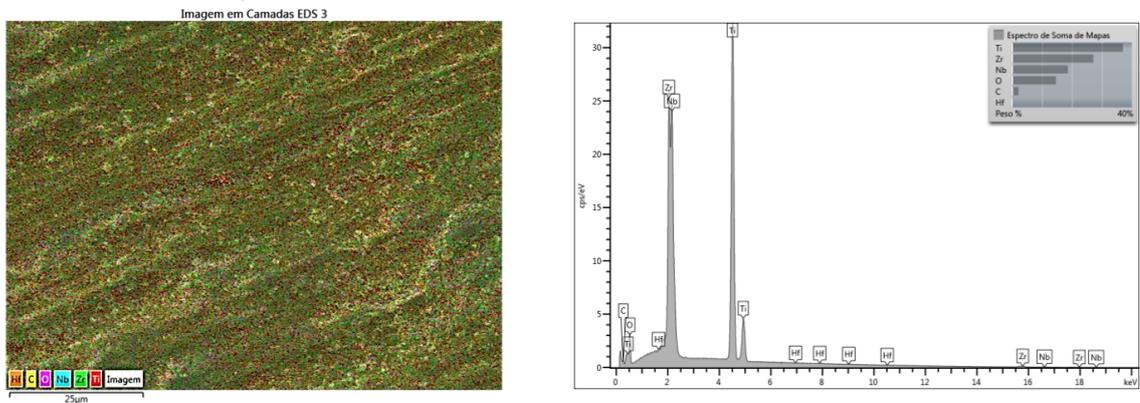
Figura 16 MEV com detalhes do mecanismo de desgaste a seco na região da trilha da liga Ti26Zr24Nb em A, C e E e na região da trilha da liga Ti6Al4V em B, D e F.



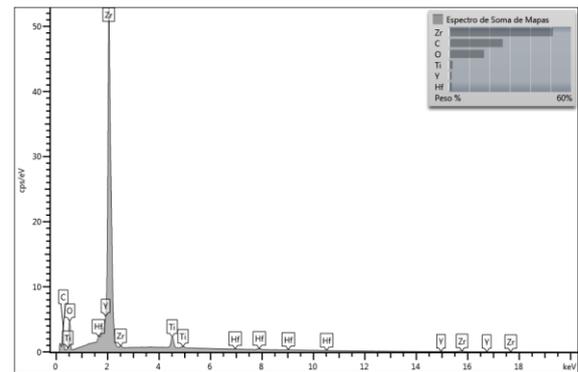
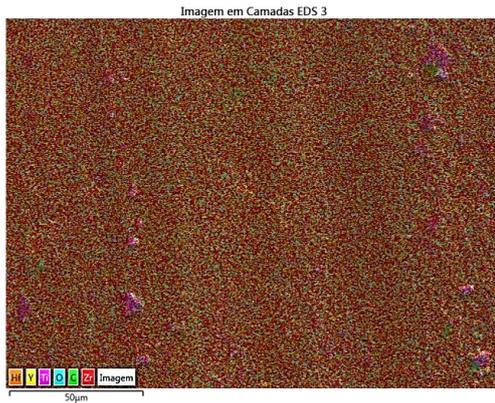


A **Figura 17** apresenta a análise de EDS tanto das trilhas quanto das esferas das amostras de Ti6Al4V e Ti26Zr24Nb submetidas ao ensaio de desgaste a seco.

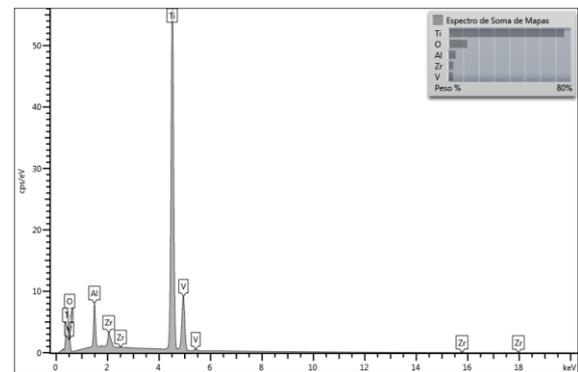
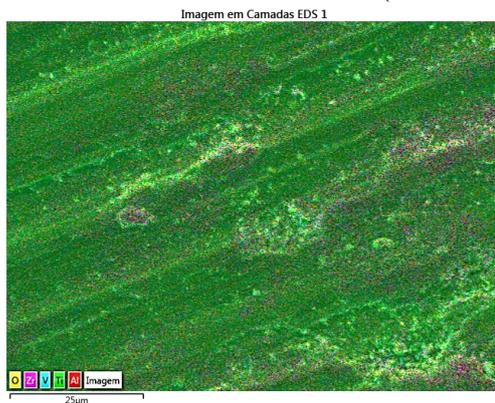
Figura 17 EDS da região de desgaste das trilhas e esferas das amostras de Ti6Al4V e Ti26Zr24Nb submetidas ao ensaio de desgaste a seco. Respectivamente, trilha e esfera de Ti26Zr24Nb em A e B; trilha e esfera de Ti6Al4V em C e D.



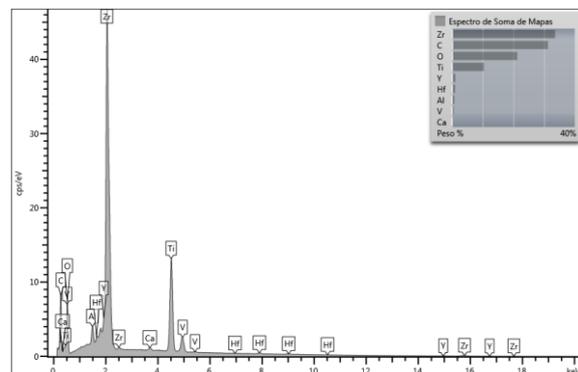
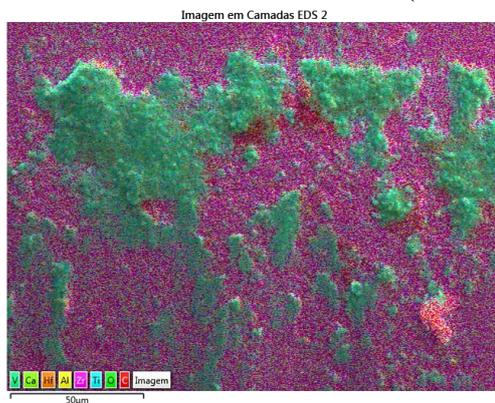
A (Trilha – Seco) | Ti26Zr24Nb



B (Esfera – Seco) | Ti26Zr24Nb



C (Trilha – Seco) | Ti6Al4V



D (Esfera – Seco) | Ti6Al4V

Segundo Revathi *et al.* (2016) ligas da família TiNbZrTa apresentam baixa resistência ao desgaste em relação ao Ti6Al4V, o que também pode ser constatado no presente trabalho, se considerados apenas os dados de dureza e COF da liga Ti26Zr24Nb em relação ao Ti6Al4V. Porém, segundo Ureña *et al.* (2019) os principais mecanismos de desgaste identificados em implantes ortopédicos são abrasivos, adesivos além de fadiga e/ou corrosão. Adicionalmente, a literatura descreve que o desgaste depende de vários fatores interligados, incluindo a composição do material, propriedades superficiais, dureza e resistência à corrosão. Em relação à dureza, espera-se que superfícies de durezas mais elevadas sejam mais resistentes ao desgaste devido à menor deformação plástica, ausência de delaminação e volume de desgaste reduzido.

Este comportamento foi confirmado por Ehtemam-Haghighi *et al.* (2016) para uma série de ligas Ti_xNb_7Fe , onde a superfície mais dura apresentou resistência superior ao desgaste. No presente trabalho o $Ti_{26}Zr_{24}Nb$ apresenta menor dureza (234 HV) e maior COF (~0,70) que o $Ti_{6}Al_{4}V$ (343 HV e COF ~0,50). Porém, uma vez que para avaliar a resistência ao desgaste é necessário considerar os fatores interligados (composição do material, propriedades superficiais, dureza e resistência à corrosão), tem-se que, apesar das diferenças de dureza e COF apresentadas, o comportamento do $Ti_{26}Zr_{24}Nb$ em termos de volume de desgaste e perfil da trilha se assemelha muito ao do $Ti_{6}Al_{4}V$ para as mesmas condições de ensaio, conforme pode ser verificado analisando-se a **Tabela 14** e a **Figura 14**. Um fator que pode estar contribuindo para esta semelhança em termos de resistência ao desgaste é a presença de Nb no $Ti_{26}Zr_{24}Nb$, pois, segundo Hussein, Mohammed e Al-Aqeeli (2015), o Nb é considerado benéfico para aumentar a resistência ao desgaste do titânio devido a formação de uma camada passiva constituída de Nb_2O_5 que se repassa e permanece passivada por mais tempo do que as camadas passivas de óxidos de V ou Al.

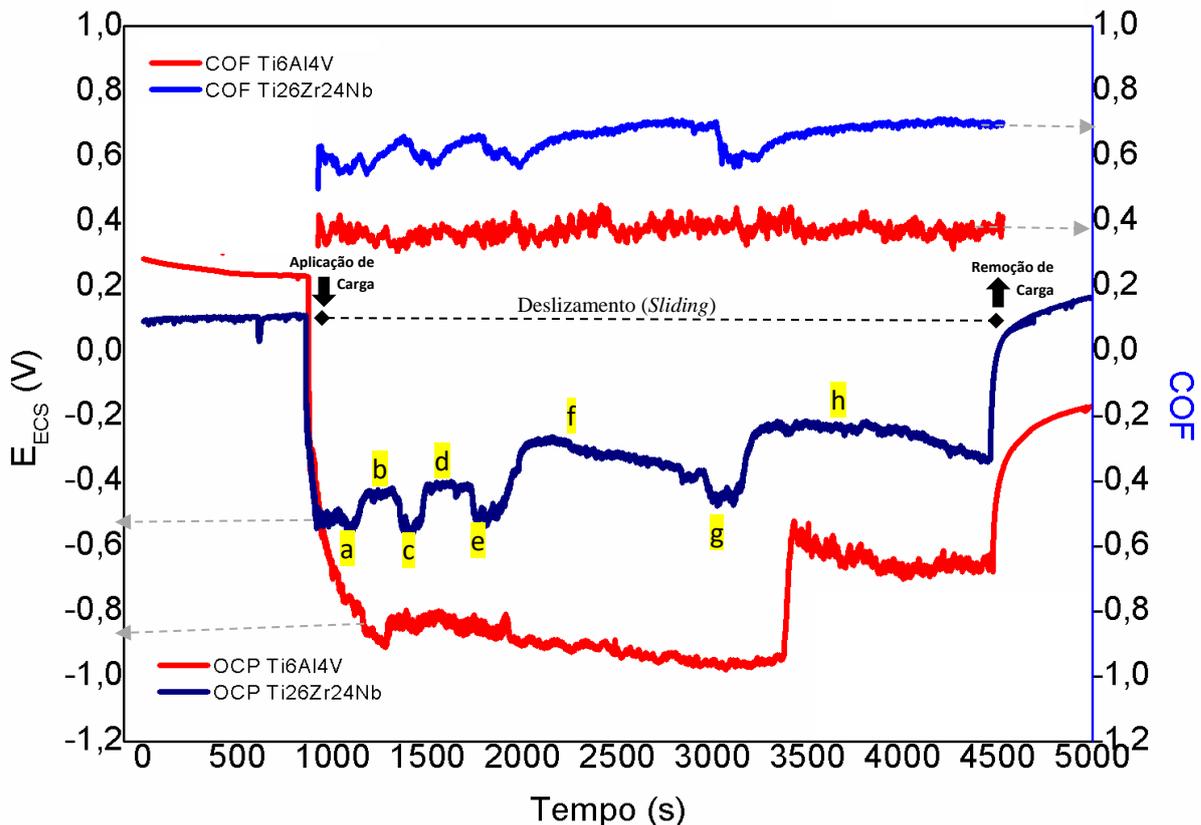
Corroborando ainda para um entendimento de que o $Ti_{26}Zr_{24}Nb$ apresenta resistência ao desgaste a seco semelhante a do $Ti_{6}Al_{4}V$, tem-se que o mecanismo de desgaste a seco de ambas as ligas é caracterizado pela abrasão conforme pode ser verificado na análise das imagens das regiões das trilhas de desgaste apresentadas na **Figura 15-A e C**. Há também uma semelhança na morfologia da região de desgaste das esferas utilizadas no ensaio a seco das ligas $Ti_{6}Al_{4}V$ e $Ti_{26}Zr_{24}Nb$ (**Figura 15-B e D**).

Segundo Mehdi, Farokhzadeh e Edrissy (2016), sob condições de aplicação de cargas superiores a 2 N, as ligas de titânio exibem maior tendência à adesão cuja presença também pode ser constatada nas amostras ensaiadas, tanto para o $Ti_{26}Zr_{24}Nb$ quanto para o $Ti_{6}Al_{4}V$, conforme pode-se verificar na **Figura 16-C e D**. As imagens da **Figura 16** também revelam que há grande presença de detritos em ambas as ligas, fato este que também é esperado para as ligas de titânio submetidas a ensaios de desgaste, daí a importância da composição da liga em gerar detritos com presença de elementos biocompatíveis. Adicionalmente, as análises de EDS das regiões de desgaste das esferas, apresentadas na **Figura 17** indicam transferência de material da amostra para a esfera tanto em $Ti_{6}Al_{4}V$ quanto em $Ti_{26}Zr_{24}Nb$, uma vez que há indícios da presença de Ti na superfície da esfera.

A análise conjunta dos ensaios realizados para caracterizar as superfícies de desgaste a seco corroboram para o entendimento de que o $Ti_{26}Zr_{24}Nb$ é um potencial substituto ao $Ti_{6}Al_{4}V$ nestas condições de desgaste, devido ao fato destas ligas apresentarem característica de comportamento muito semelhantes quando submetidas ao desgaste a seco.

Segundo Majumdar, Singh e Chakraborty (2008), embora os testes de desgaste a seco não reproduzam as condições reais do corpo humano, eles são realizados para destacar o efeito lubrificante dos eletrólitos utilizados em tribocorrosão. O ensaio de desgaste em tribocorrosão foi realizado em solução de Hanks com pH 7,4 à temperatura de 37° C. Durante a realização do ensaio os 15 minutos iniciais (930 s) foram estabelecidos como o tempo para estabilização do E_{OCP} não havendo aplicação de carga. Em seguida teve início a aplicação da carga de 5 N com frequência de 1 Hz durante os 3600 s seguintes. Durante todo este período de aplicação da carga, houve o monitoramento do E_{OCP} e do COF, conforme pode ser observado nas regiões definidas como: “Aplicação de carga”, “Deslizamento” e “Remoção da carga” indicadas na **Figura 18**. Esta figura, apresenta a relação entre o coeficiente de atrito (COF), cuja leitura é feita no eixo secundário, e a variação do E_{OCP} vs ECS, cuja leitura é feita no eixo primário. Os resultados são apresentados para as ligas Ti6Al4V e Ti26Zr24Nb antes, durante (com movimento recíproco de deslizamento) e depois da aplicação da carga em tribocorrosão. O E_{OCP} foi monitorado por 5000 segundos sendo: 900 segundos de monitoramento do E_{OCP} sem aplicação da carga; 3600 segundos de monitoramento do E_{OCP} e COF durante a aplicação da carga; e, 600 segundos de monitoramento do E_{OCP} após a remoção da aplicação da carga).

Figura 18 Coeficiente de atrito (COF) e a variação do potencial de circuito aberto (E_{OCP}) monitorados durante o ensaio de tribocorrosão amostras lixadas de Ti6Al4V e Ti26Zr24Nb.



Segundo Ramos *et al.* (2017), nos testes de tribocorrosão, a velocidade de deslizamento é importante porque pode influenciar o processo de repassivação. Ou seja, quando a esfera desliza na superfície, mais material ativo é exposto ao eletrólito; mas, enquanto a esfera remove o filme passivo, a camada de óxido se forma novamente (repassivação) no lado oposto da trilha. Este ciclo de ruptura, corrosão e regeneração do filme passivo influencia no volume de desgaste. Correa *et al.* (2016) e Ureña *et al.* (2018) também relatam que ocorre recuperação da camada de óxidos na superfície durante a o processo de aplicação da carga, o que pode ser evidenciado pelos potenciais mais positivos que oscilam durante o experimento. A literatura associa este fato à capacidade de repassivação da liga, bem como à presença de danos menos severos à superfície e ao fato de que, durante a aplicação da carga, há momentos em que o potencial diminuiu abruptamente indicado a remoção da camada de óxidos. Estas considerações são confirmadas na análise do comportamento triboeletroquímico do Ti26Zr24Nb, o qual apresentou capacidade de repassivação ao longo do processo de aplicação de carga conforme se observa na linha correspondente a variação do E_{OCP} da **Figura 18**.

Durante todo o período de aplicação da carga, o E_{OCP} do Ti26Zr24Nb se mantém mais nobre que o do Ti6Al4V devido aos elementos que compõem Ti26Zr24Nb. Além disso, o perfil de variação do E_{OCP} do Ti26Zr24Nb acompanha o perfil de variações do COF, demonstrando a contribuição sinérgica do desgaste químico e mecânico. Essa sinergia é interpretada da seguinte maneira a partir do comportamento do E_{OCP} e do COF: o E_{OCP} se desloca para potenciais mais nobres cada vez que ocorre a passivação da superfície ao mesmo tempo em que o COF aumenta em virtude do restabelecimento da camada de óxidos (vide tempos “b”, “d”, “f” e “h” da **Figura 18**); do contrário, o E_{OCP} se desloca para potenciais menos nobres cada vez que ocorre a depassivação da superfície ao mesmo tempo em que o COF diminui em virtude do rompimento da camada de óxidos (vide tempos “a”, “c”, “e” e “g” da **Figura 18**). Apesar do eletrólito empregado neste trabalho ser a solução de Hanks, comportamentos semelhantes foram relatados para força tangencial e densidade de corrente durante a polarização por tribocorrosão de Ti6Al4V em NaCl e para aço inoxidável 430 em ácido sulfúrico (BARRIL; MISCHLER; LANDOLT, 2004)(LANDOLT; MISCHLER; STEMP, 2001).

Adicionalmente, com relação ao comportamento em tribocorrosão do Ti26Zr24Nb, destaca-se o fato de que, ao ser removida a carga, o E_{OCP} retorna ao mesmo patamar de nobreza que apresentava antes da aplicação de carga; o mesmo não acontece com o Ti6Al4V, provavelmente, devido a corrosão localizada de algum precipitado rico em Al. Este comportamento também foi observado por outros autores em ensaios de tribocorrosão em meio

fisiológico para ligas da família TiNbZr (DIOMIDIS *et al.*, 2011)(RIBEIRO, 2012) (CORREA *et al.*, 2016) (UREÑA *et al.*, 2018)(SALAS *et al.*, 2020).

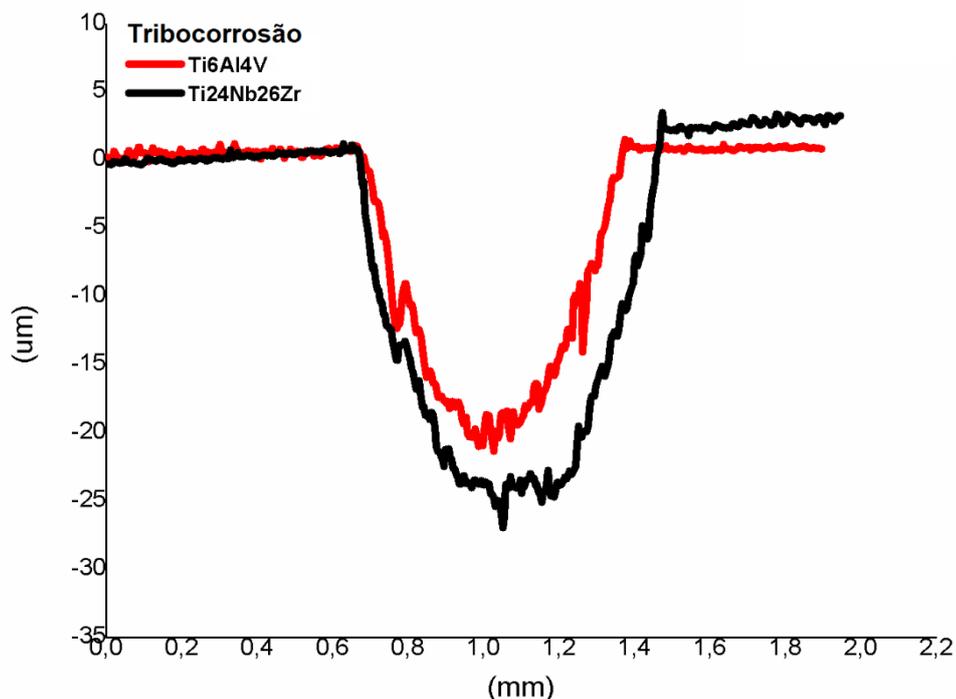
Os resultados obtidos na caracterização das amostras após o ensaio de desgaste em tribocorrosão são apresentados a seguir, iniciando pela **Tabela 15** apresenta os valores médios de COF com o respectivo desvio padrão, obtidos durante a aplicação de carga para um ensaio realizado em triplicada. Além disso, apresenta o volume médio de desgaste, que foi determinado segundo a norma ASTM G133-05 (2016); os dados foram adquiridos para cinco áreas de cada amostra e apenas o valor médio (desvio padrão entre parênteses) é relatado para as duas condições estudadas.

Tabela 15 COF e volume de desgaste das amostras das ligas Ti6Al4V e Ti26Zr24Nb, na condição de ensaio em tribocorrosão, com os valores do desvio padrão em parênteses.

	Liga	Tribocorrosão
Volume de desgaste (mm ³)	Ti26Zr24Nb	0,040 (0,02)
	Ti6Al4V	0,036 (0,01)
COF (μ)	Ti26Zr24Nb	0,65 (0,04)
	Ti6Al4V	0,37 (0,02)

A **Figura 19** apresenta o perfil das trilhas das amostras de Ti6Al4V e Ti26Zr24Nb submetidas ao ensaio de desgaste a seco.

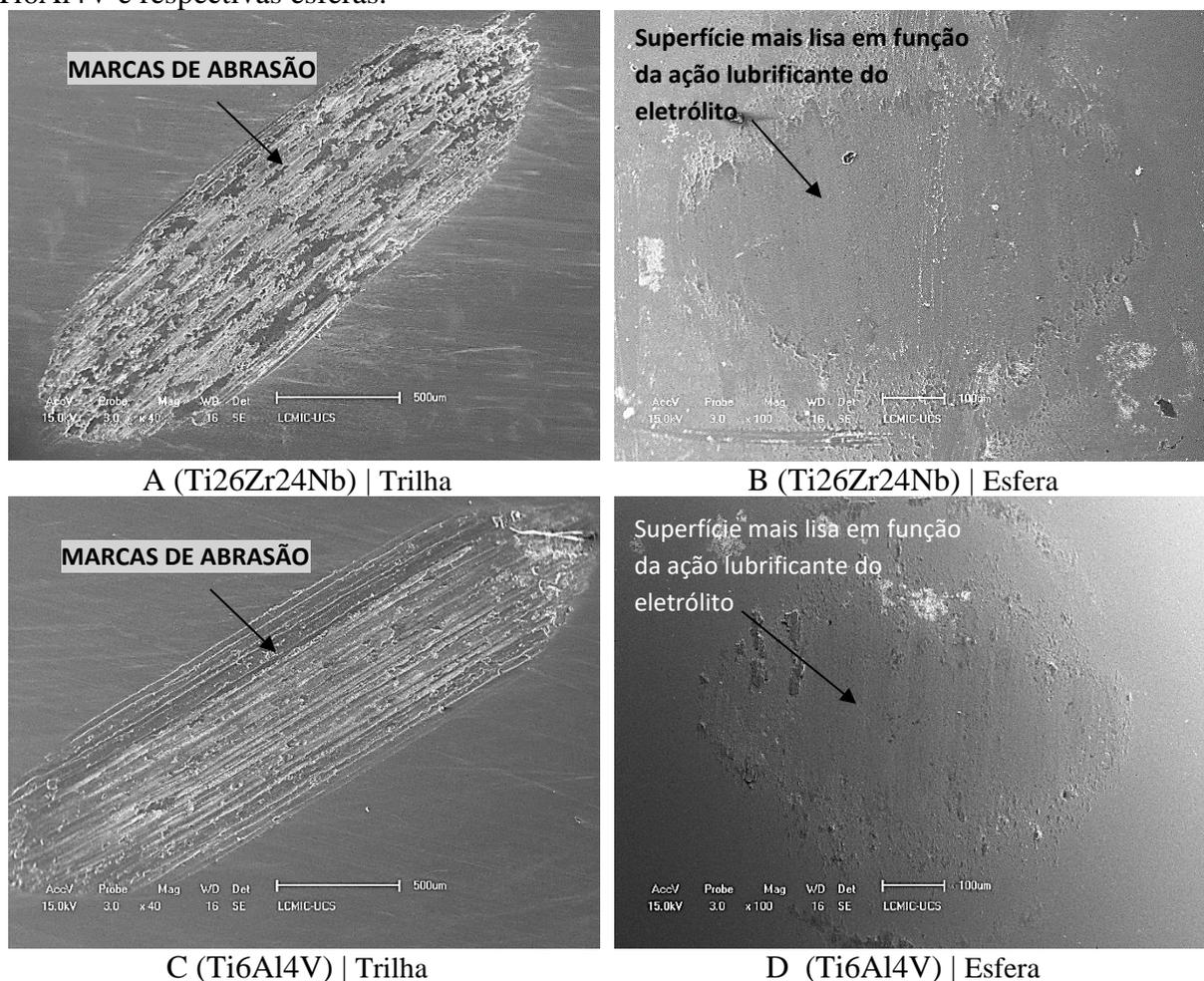
Figura 19 Perfil das trilhas das amostras de Ti6Al4V e Ti26Zr24Nb submetidas ao ensaio de desgaste em tribocorrosão.



A influência do ciclo de ruptura, corrosão e regeneração do filme passivo no volume de desgaste pode ser evidenciada pelos resultados apresentados na **Tabela 15** e na **Figura 19** ficando evidente a relação entre o volume de desgaste e o perfil da trilha uma vez que o Ti26Zr24Nb apresenta maior volume de desgaste ($0,040 \text{ mm}^3$) e que é representado por um perfil de área maior que o do Ti6Al4V.

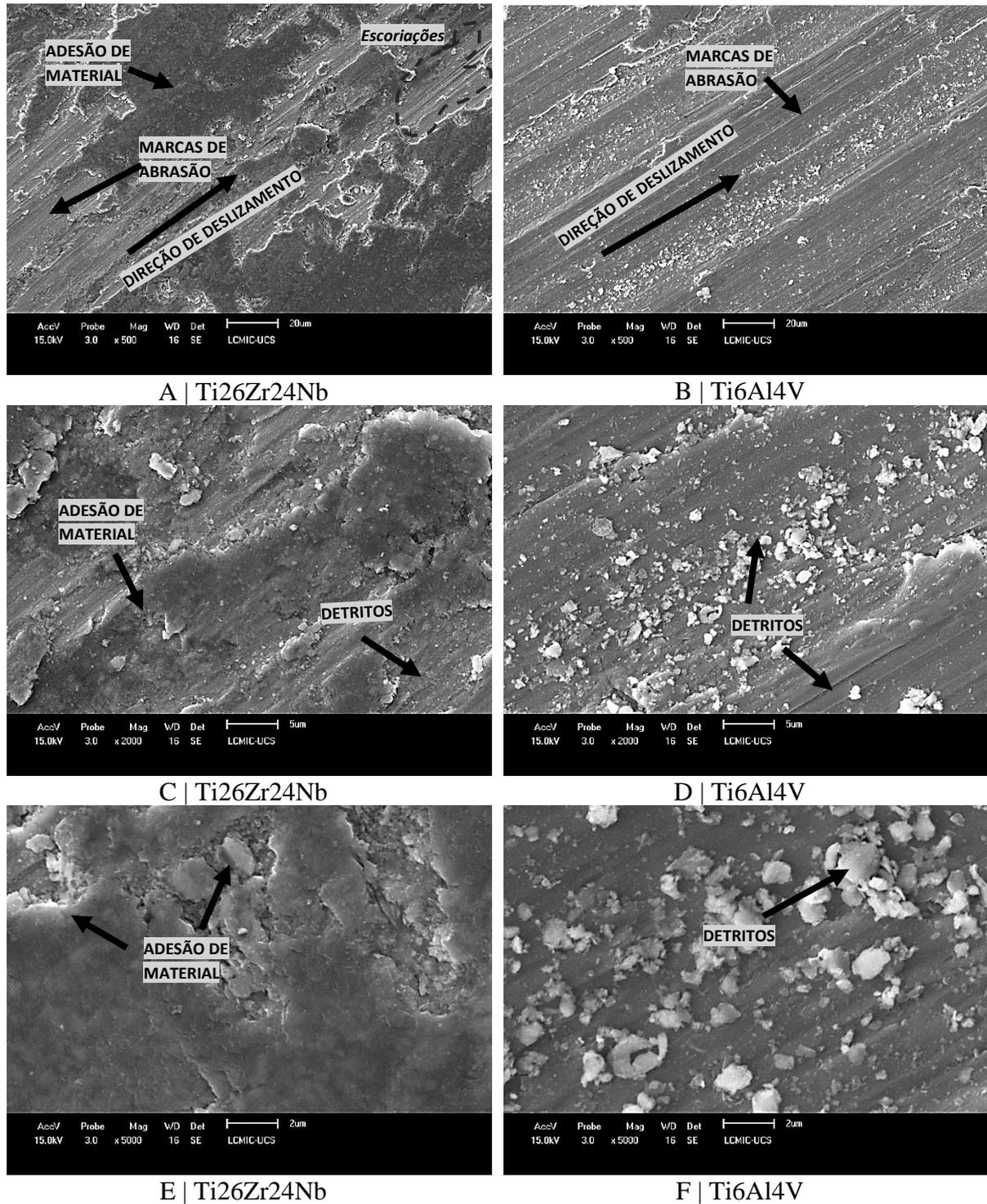
A **Figura 20** apresenta as imagens de MEV tanto das trilhas quanto das esferas das amostras de Ti6Al4V e Ti26Zr24Nb submetidas ao ensaio de desgaste em tribocorrosão.

Figura 20 MEV das trilhas de desgaste em tribocorrosão das amostras das ligas Ti26Zr24Nb e Ti6Al4V e respectivas esferas.



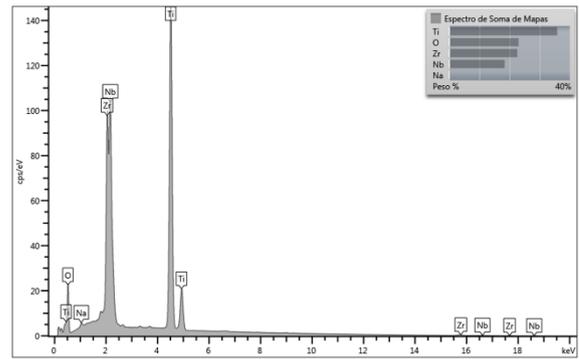
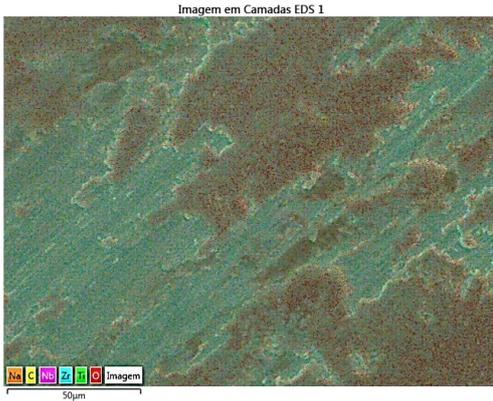
A **Figura 21** apresenta as imagens de MEV das trilhas das amostras de Ti6Al4V e Ti26Zr24Nb submetidas ao ensaio de desgaste em tribocorrosão, onde são indicados os mecanismos de desgaste presentes.

Figura 21 MEV com detalhes do mecanismo de desgaste em tribocorrosão na região da trilha da liga Ti26Zr24Nb em A, C e E e na região da trilha da liga Ti6Al4V em B, D e F

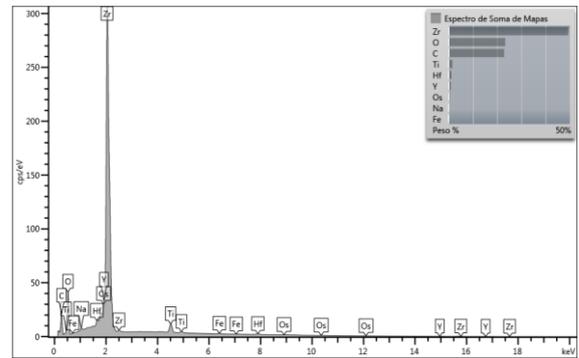
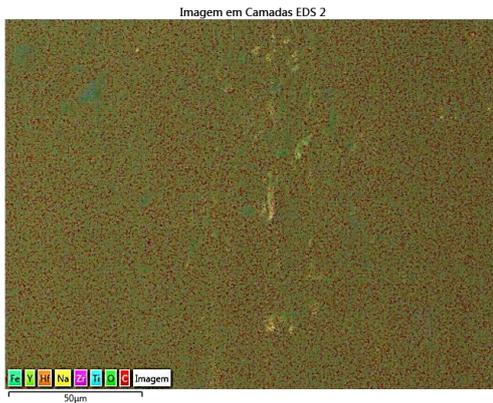


A **Figura 22** apresenta a análise de EDS tanto das trilhas quanto das esferas das amostras de Ti6Al4V e Ti26Zr24Nb submetidas ao ensaio de desgaste em tribocorrosão.

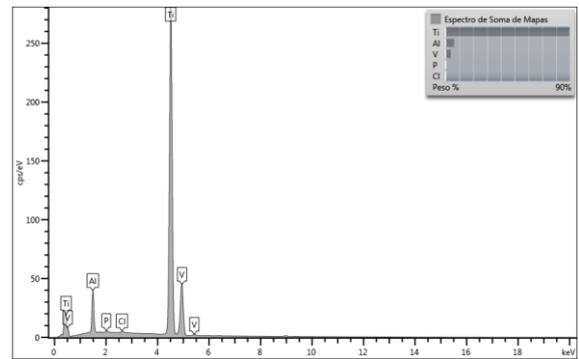
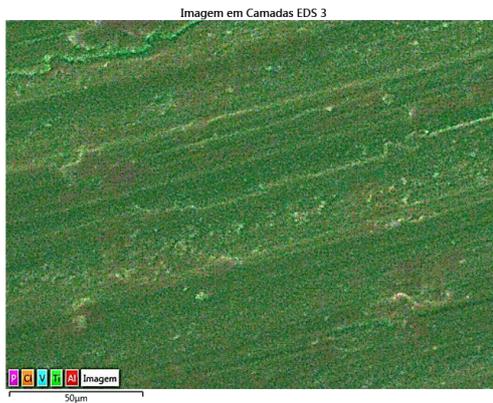
Figura 22 EDS da região de desgaste das trilhas e esferas das amostras de Ti6Al4V e Ti26Zr24Nb submetidas ao ensaio de desgaste a seco. Respetivamente, trilha e esfera de Ti26Zr24Nb em A e B; trilha e esfera de Ti6Al4V em C e D.



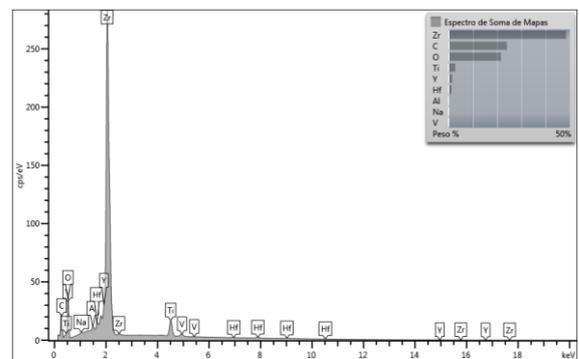
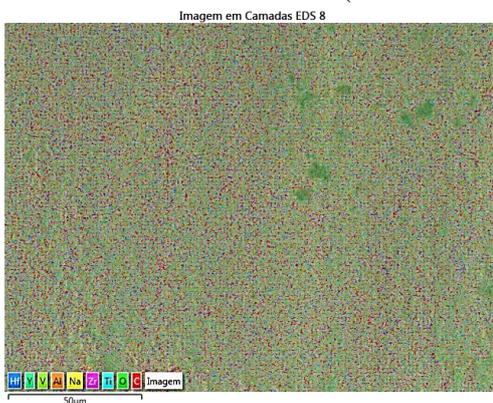
A (Trilha – Tribocorrosão) | Ti26Zr24Nb



B (Esfera – Tribocorrosão) | Ti26Zr24Nb



C (Trilha – Tribocorrosão) | Ti6Al4V

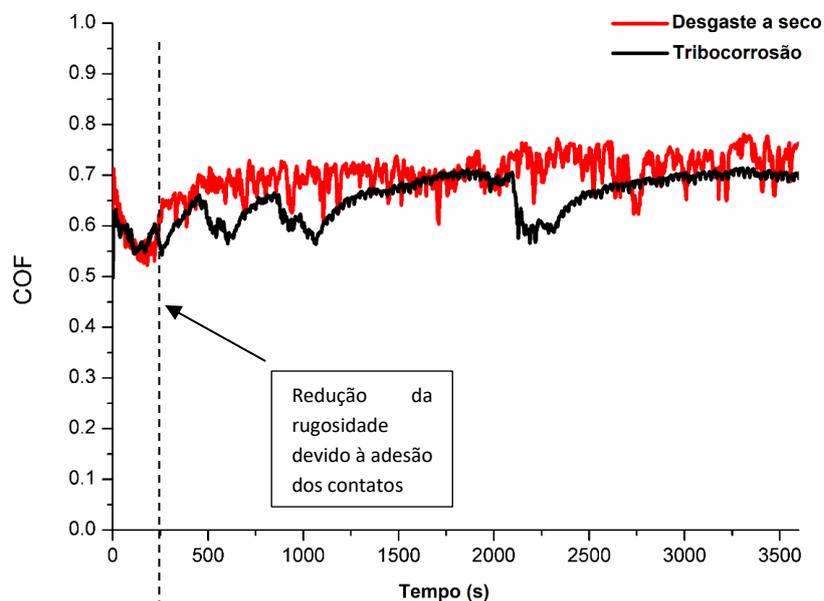


D (Esfera – Tribocorrosão) | Ti6Al4V

A comparação da condição de tribocorrosão com a condição de desgaste a seco pode ajudar a compreender os efeitos da degradação química e mecânica individualmente. A **Figura 23** mostra o comportamento do COF do Ti26Zr24Nb para condições de ensaio de desgaste a seco e em tribocorrosão. Percebe-se que no momento inicial do ensaio, quando a carga é aplicada, conforme destacado na região da figura correspondente aos primeiros 250 segundos do teste, ocorre a adesão dos contatos resultando em redução do COF para ambos os casos.

Durante os 3600 segundos de ensaio, menores valores médios de COF foram observados para condição de tribocorrosão o que pode estar relacionado à ação lubrificante do meio líquido. Segundo Cvijović-Alagić *et al.*(2011) o desgaste em presença óxidos é caracterizado pela existência de ilhas de óxido de superfície que são continuamente formadas e desgastadas e, se não forem suficientemente suportadas pelo material e não aderirem ao substrato, elas tendem a ser continuamente fragmentadas deixando de serem protetoras tornando o desgaste resultante mais severo. Após a adesão, o deslizamento provoca danos à superfície e a comparação dos dois perfis de monitoramento do COF sugere que, durante o desgaste a seco, a recuperação da camada passiva é mais rápida e que, como não há a ação do eletrólito auxiliando na remoção dos detritos, estes acabam permanecendo em grande parte na região da trilha resultando em valores mais elevados do COF a seco do que em tribocorrosão (CVIJOVIĆ-ALAGIĆ *et al.*, 2011) (MANHABOSCO *et al.*, 2011) (SADIQ; BLACK; STACK, 2014) (LEE *et al.*, 2015a)(UREÑA *et al.*, 2018).

Figura 23 COF em desgaste a seco versus COF em tribocorrosão para amostras de Ti26Zr24Nb com destaque para os primeiros 250 segundos de teste, quando os contatos aderem e ocorre a redução da rugosidade.

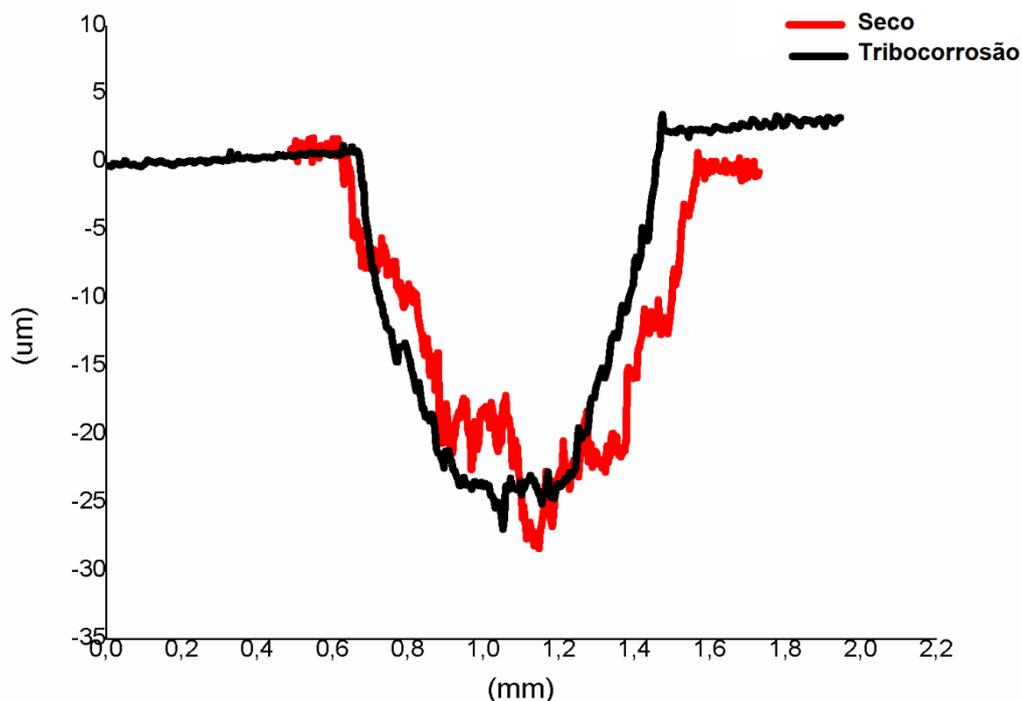


Seja em desgaste a seco, seja em tribocorrosão, o Ti₂₆Zr₂₄Nb apresenta COF mais elevado do que o Ti₆Al₄V. Porém, em relação ao volume de desgaste as duas ligas apresentam desempenho semelhante. No caso do Ti₂₆Zr₂₄Nb, Ureña *et al.* (2019), em condições semelhantes de ensaio, obtiveram volumes de desgaste a seco da ordem de 0,032 mm³ com COF de 0,55 a 0,75 e Liu *et al.* (2018) encontraram COF de aproximadamente 0,55 para uma liga de titânio contendo Zr. Por isso, para além dos valores de COF, é importante ponderar em termos de volume de desgaste. Neste caso, na condição de desgaste a seco, tem-se valores muito próximos para as duas ligas sendo 0,043 mm³ (0,02) para o Ti₂₆Zr₂₄Nb e 0,039 mm³ (0,02) para o Ti₆Al₄V, não havendo, portanto, diferenças estatísticas significativas em termos de resistência ao desgaste com base neste parâmetro. A análise destas informações demonstra que, em todos os casos, houve uma pequena redução no volume de desgaste e no COF sob condições de tribocorrosão e que, apesar de ser uma diferença pequena, pode ter seu comportamento explicado pela ação lubrificante do eletrólito (CVIJOVIĆ-ALAGIĆ *et al.*, 2011)(UREÑA *et al.*, 2018)(MANHABOSCO *et al.*, 2011)(LEE *et al.*, 2015a)(SADIQ; BLACK; STACK, 2014).

Para o Ti₂₆Zr₂₄Nb, o COF no desgaste a seco apresentou valores mais altos do que os relatados pela literatura para ligas semelhantes. (LEE *et al.*, 2015a)(ATTABI *et al.*, 2018) Já para a tribocorrosão, os valores foram semelhantes dos reportados por Salas *et al.* (2020) para ligas contendo Ti₂₄NbZrSn em sua composição (0,75 a 0,85) sob tribocorrosão em solução de SBF e também, por Čaha *et al.* (2020) para uma liga Ti₄₀Nb (0,69). Outro ponto de destaque é que o baixo volume de desgaste apresentado pelo Ti₂₆Zr₂₄Nb em tribocorrosão (0,038 a 0,042mm³), o qual é estatisticamente semelhante ao obtido para o Ti₆Al₄V na mesma condição de teste (0,035 a 0,037mm³) e com uma média menor (0,040mm³) que valores reportados pela literatura em condições semelhantes de ensaio (0,065mm³). (UREÑA *et al.*, 2018). Este é um bom marcador com relação a minimização da liberação de íons metálicos no corpo humano, indicando que o Ti₂₆Zr₂₄Nb apresenta uma boa resistência ao desgaste em tribocorrosão apresentado potencial para aplicação como biomaterial (CORREA *et al.*, 2016).

A **Figura 24** apresenta os perfis das trilhas obtidos para testes de desgaste seco e tribocorrosão.

Figura 24 Perfil das trilhas de desgaste a seco e em tribocorrção da liga Ti₂₆Zr₂₄Nb.



As imagens de MEV da trilha das amostras de Ti26Zr24Nb e das correspondentes esferas, após os ensaios de desgaste a seco e em tribocorrosão aparecem, respectivamente, na **Figura 15** e na **Figura 20**. As amostras de Ti26Zr24Nb, tanto na condição de ensaio de desgaste a seco quanto em tribocorrosão, apresentaram marcas de abrasão na região da trilha de desgaste que seguem na mesma direção de deslizamento, sendo relacionadas ao mecanismo de desgaste abrasivo (LONG; RACK, 1998)(SALAS *et al.*, 2020). Além disso, para a condição de tribocorrosão, tanto a trilha (**Figura 20-A**) quanto a esfera (**Figura 20-B**) apresentaram região desgastada com tamanho menor que a do teste a seco (**Figura 15-A e B**), reforçando a hipótese de maior desgaste quando na ausência de eletrólito. A superfície mais danificada e as marcas evidentes de desgaste, que seguem a direção de deslizamento e, que estão presentes na região de contato da esfera com a superfície da amostra durante o ensaio de desgaste a seco (**Figura 15-B**), revelam que essa condição é mais agressiva do que a condição de desgaste em presença de um meio líquido corrosivo. A região de contato da esfera com a superfície da amostra durante o ensaio de tribocorrosão (**Figura 20-B**), apresenta aspecto mais liso e sem marcas de desgaste aparente. Esta análise aliada à informação de que em tribocorrosão obteve-se menor trilha no substrato e menor região desgastada na esfera do que as encontradas no teste seco corrobora com a hipótese de que o eletrólito funcionou como lubrificante resultando em aderência reduzida pela presença da solução Hanks.

O desgaste abrasivo apresentado pelo Ti26Zr24Nb também foi relatado por Correa *et al.* (2016) em tribocorrosão das ligas de Ti15Zr7,5Mo e Ti15Zr15Mo em solução fisiológica,

regime de deslizamento, com carga aplicada de 1,5 N confirmando que este mecanismo é característico e está presente em diferentes composições de ligas da família Tiβ.

Além do desgaste abrasivo, outros mecanismos de desgaste foram observados no Ti₂₆Zr₂₄Nb como adesão e escoriações (*galling*), conforme apresentado nas imagens detalhadas das regiões das trilhas de desgaste a seco da **Figura 16** e das regiões das trilhas de tribocorrosão da **Figura 21**.

Segundo Cvijović-Alagić *et al.* (2011), durante o deslizamento as asperezas de contato sofrem uma deformação plástica crescente, que se acumula durante contatos repetidos. Quando é atingido um valor crítico da deformação plástica acumulada, as rachaduras nucleadas abaixo da superfície são propagadas paralelamente à superfície. Como consequência, flocos de material são destacados da superfície por adesão à contraparte. Parte do material transferido é perdida, mas parte é reinserida e adere sobre a superfície de contato. Nesta teoria da delaminação, supõe-se que uma tensão plástica crítica seja dada pela ductilidade dos materiais e, uma vez que o titânio e suas ligas possuem alta ductilidade, há uma forte tendência à adesão. Portanto, a remoção de materiais por adesão está relacionada à grande perda de desgaste. De forma semelhante ao comportamento do Ti₂₆Zr₂₄Nb, Salas *et al.* (2020) também identificaram características de desgaste abrasivo e adesivo em ligas contendo TiNbZr submetidas a ensaio de tribocorrosão por deslizamento.

Por fim, percebe-se que os mecanismos de desgaste presentes (marcas de abrasão e escoriações) são característicos das ligas de titânio, tendo sido identificados tanto para Ti₂₆Zr₂₄Nb quanto para Ti6Al4V.

No desgaste a seco ambas as ligas apresentam grande quantidade de detritos presentes na região da trilha. Já em tribocorrosão, a quantidade de detritos é bem mais evidente e volumosa no Ti6Al4V do que Ti₂₆Zr₂₄Nb o que é um indicativo bastante importante sobre a tendência do Ti₂₆Zr₂₄Nb em apresentar baixa liberação íons metálicos nestas condições de aplicação. A formação dos detritos se dá após a adesão, quando o deslizamento provoca a retirada do material e a geração de escoriações e transferência de materiais. O material transferido e os produtos liberados das escoriações constituem detritos e aumentam a abrasão. Segundo alguns autores, a presença de detritos está relacionada à transferência repetida e à reoxidação da superfície do material pelo deslizamento recíproco; esses detritos podem aderir à superfície ou, para a condição de tribocorrosão, sofrer ação eletrolítica (UREÑA *et al.*, 2018)(PINA *et al.*, 2015). Os detritos apareceram em maior intensidade na condição de desgaste a seco, conforme apresentado na **Figura 16** e, colaboram com o aumento do COF e do volume de desgaste (LEE *et al.*, 2015b). A trilha formada no experimento de tribocorrosão apresentou

menor quantidade de detritos e uma presença mais escoriações, com importante contribuição à abrasão, evidenciada por sulcos de abrasão conforme **Figura 20-A** (UREÑA *et al.*, 2018).

Da análise de EDS das amostras da liga Ti₂₆Zr₂₄Nb ensaiadas sob condições o desgaste a seco e em tribocorrosão é possível identificar a presença de Ti, Nb, Zr e O na superfície tanto da trilha quanto da esfera. A presença de sódio na composição química da trilha obtida pelo teste de tribocorrosão é atribuída ao NaCl da composição do eletrólito (**Tabela 9**). Nesta mesma análise, não foram encontradas evidências de transferência de material da esfera para a liga, uma vez que não foi detectado ítria na superfície da trilha da liga Ti₆Al₄V a seco (**Figura 17-C**) e em tribocorrosão (**Figura 22-C**); nem na superfície da trilha da liga Ti₂₆Zr₂₄Nb a seco (**Figura 17-A**) e em tribocorrosão (**Figura 22-A**). Porém, a análise realizada na área de desgaste das esferas, indica a transferência recíproca de material do substrato para a esfera, dadas as pequenas quantidades de titânio encontradas na superfície desgastadas após os testes. Ou seja, a transferência de material da amostra para a esfera é evidenciada pela presença de titânio no mapeamento EDS, tanto das esferas utilizadas no ensaio de desgaste a seco quanto naquelas utilizadas no ensaio de desgaste em tribocorrosão de ambas as ligas, a saber: esferas utilizadas nos ensaios do Ti₆Al₄V a seco (**Figura 17-D**) e em tribocorrosão (**Figura 22 D**); esferas utilizadas nos ensaios do Ti₂₆Zr₂₄Nb a seco (**Figura 17-B**) e em tribocorrosão (**Figura 22-B**). Em ambos os ensaios, o mapeamento indica maior quantidade de titânio nas esferas utilizadas nos ensaios de desgaste da liga Ti₆Al₄V.

Dadas as limitações da técnica de EDS, não foi possível identificar quais os óxidos foram formados e sua distribuição. De acordo com a literatura, os óxidos presentes na camada de tribocorrosão de uma liga contendo TiZrNb podem ser: TiO₂, NbO₂ e ZrO₂ (UREÑA *et al.*, 2018) (CALDERON-MORENO *et al.*, 2014) (TANAKA *et al.*, 2008).

2.4. CONCLUSÕES PARCIAIS

A liga Ti26Zr24Nb é composta exclusivamente por elementos biocompatíveis a saber: titânio, zircônio e nióbio. Apresenta uma microestrutura com predominância de uma única fase que, com base na composição e na extensa literatura estudada, trata-se da fase β . Adicionalmente, apresenta dureza de 234HV que é característica das ligas da família TiZrNb.

Com relação à resistência à corrosão, o Ti26Zr24Nb apresenta resistência compatível com os demais materiais desta família de ligas de titânio fase β , mantendo potencial de circuito aberto estável em ~ -200 mV_{ECS} ao longo de todo o período de imersão, apresentando comportamento passivo em ampla faixa de potenciais e, importante capacidade de repassivação. Durante a polarização, o Ti26Zr24Nb apresentou correntes de corrosão e de passivação da ordem de $\sim 10^{-8}$ A/cm² sendo mais baixas do que as apresentadas por outros materiais similares relacionados na literatura ($\sim 10^{-6}$ A/cm²). Além disso, o comportamento passivo foi estendido ao longo de todo o ramo anódico da curva, sem nenhum sinal de crescimento por pites. Desta forma, é possível concluir que o Ti26Zr24Nb apresenta propriedades eletroquímicas favoráveis para aplicações biomédicas.

A liga Ti26Zr24Nb também possui resistência ao desgaste compatível com a ligas de Ti6Al4V comercialmente aplicada para a fabricação de biomateriais. Nas demais condições estudadas a liga Ti26Zr24Nb apresentou os mecanismos de desgaste abrasivo e adesivo que são característicos das ligas de titânio. No ensaio de tribocorrosão, durante todo o período de aplicação da carga, o E_{OCP} do Ti26Zr24Nb se manteve mais alto comparativamente àquele apresentado pela liga Ti6Al4V além de mostrar menor incidência de detritos na trilha em tribocorrosão do que o Ti6Al4V na mesma condição. Apesar de apresentar COF superior ao apresentado pelo Ti6Al4V, o volume de desgaste do Ti26Zr24Nb (0,043 mm³) é muito semelhante ao valor apresentado pelo Ti6Al4V (0,039 mm³). Este baixo volume de material removido, aliado com a menor quantidade de detritos presentes na trilha de tribocorrosão, é um importante indicador da redução da liberação de íons.

Os testes de tribocorrosão também mostraram grande capacidade de repassivação da liga durante e após a aplicação da carga no regime de deslizamento.

Estes resultados foram obtidos pela primeira vez para o Ti26Zr24Nb e confirmam que este material apresenta composição química inovadora em relação às demais ligas atualmente estudadas pela literatura. Além disso, apresenta boa resistência à corrosão e ao desgaste em tribocorrosão com resultados compatíveis com o desempenho esperado para outras ligas de

titânio β já estudadas e, próximos ao desempenho do Ti6Al4V. Desta forma é possível afirmar que o Ti26Zr24Nb constitui um material promissor para aplicações biomédicas.

**CAPÍTULO 3: EFEITOS DA NANOTEXTURIZAÇÃO POR ELETROPOLIMENTO
NAS PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE E NO COMPORTAMENTO
ELETROQUÍMICO DA LIGA Ti26Zr24Nb**

A possibilidade de um desempenho promissor da liga Ti26Zr24Nb na aplicação biomédica instiga a busca por alternativas que potencializam a sua resposta biológica; por exemplo, modificações superficiais através do uso de técnicas químicas e físicas.

Neste capítulo, será apresentado um referencial teórico sobre o que se conhece em relação à biocompatibilidade das ligas contendo Ti, Nb e Zr em sua composição, bem como as alternativas existentes para potencializar as suas propriedades através de tratamentos eletroquímicos que modificam a topografia e morfologia da superfície de óxidos e favorecem os processos biológicos. Em seguida, será apresentada a metodologia e as técnicas utilizadas neste estudo. Por fim, serão apresentados os resultados e discussões, bem como as conclusões e o artigo em construção.

3.1. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1.1. Biocompatibilidade do ternário Ti-Nb-Zr

Conforme já mencionado, não há um consenso quanto à relação de composição mais adequada para atendimento pleno das propriedades nas novas ligas de titânio fase β e por isso, há uma variedade muito grande de composições sendo estudadas. A partir de uma análise de 76 publicações relacionadas a estas famílias de ligas (**Tabela 4**) foi possível perceber um foco muito grande no estudo das estruturas, dos processos de fabricação e das propriedades relacionadas às diferentes composições. Além disso, os ensaios de biocompatibilidade com, por exemplo, aqueles que avaliam cultura e crescimento celular e a citotoxicidade, se somam à maioria dos estudos mencionados.

Os resultados obtidos nos diversos estudos realizados (WANG, Y. B.; ZHENG, 2009) (WANG, B. L.; LI; ZHENG, 2010) (VASILESCU, E. *et al.*, 2010b)(CREMASCO *et al.*, 2011) (GUO *et al.*, 2012) (FU *et al.*, 2015) (HYNOWSKA *et al.*, 2015) (KIM, D. G. *et al.*, 2015) (ZHANG *et al.*, 2018) corroboram com o entendimento de que esta família de ligas apresenta excelente biocompatibilidade, com ausência de efeitos citotóxicos, alta citocompatibilidade e adesão celular comportando-se de forma equivalente e/ou superior, às do Ti-CP e do Ti6Al4V.

Osteoindução, osteocondução e osseointegração são termos comuns no estudo de biomateriais. Osteoindução, significa que as células são de alguma forma estimuladas a se desenvolver na linhagem celular formadora de ossos (processo pelo qual a osteogênese é induzida). Osteocondução, significa que o osso cresce em uma superfície (processo pelo qual o osso é direcionado para se adaptar à superfície de um material). Osseointegração é definida histologicamente no Dicionário Médico Ilustrado de Dorland como a ancoragem direta de um implante pela formação de tecido ósseo ao redor do implante sem o crescimento de tecido fibroso na interface osso-implante. (ALBREKTSSON; JOHANSSON, 2001)

Segundo Gao *et al.* (2018) a osseointegração é um processo essencial para evitar o afrouxamento do implante e obter estabilidade a longo prazo. Entre os vários biomateriais metálicos comumente usados, o titânio e suas ligas são o único sistema de materiais que possui a capacidade osteogênica, embora ainda não atendam às demandas clínicas, uma vez que a perda da integridade mecânica permanece uma complicação pós-cirúrgica comum.

Outra questão importante, e que é destacada na literatura, está relacionada à capacidade de osseointegração da família de ligas de titânio β ser muito semelhante à dos implantes de titânio puro (ANSELME, 2000)(BOSSHARDT; CHAPPUIS; BUSER, 2017)(LIU, X. H. *et al.*, 2015)(MARTINS, Danielle Q. *et al.*, 2008)(STENLUND *et al.*, 2015). Stenlund *et al.* (2015)

concluíram que a liga TiTaNbZr apresentou grau de osseointegração similar ao grau apresentado por implantes de titânio puro.

Ainda não é possível estabelecer uma relação de qual combinação de composição química dos elementos Ti, Nb, Zr e Ta que apresenta maior biocompatibilidade. Há, no entanto, um consenso na literatura quanto à biocompatibilidade favorável destas ligas em relação às tradicionais ligas: Ti6Al4V, Ti50Ni e o Ti-CP. Os resultados dos experimentos com células *in vitro* mostram que superfícies à base de TiZr podem suportar a fixação e propagação celular normal, e o número de células aderentes é significativamente maior do que o de Ti puro, indicando sua boa biocompatibilidade (KANETAKA *et al.*, 2010)(CIMPEAN *et al.*, 2012)(NUNOME *et al.*, 2015)(HUA *et al.*, 2020).

No entanto, a complexidade dos fenômenos que ocorrem na interação célula/superfície do material e os efeitos causados pelas características químicas e pela topografia da superfície na osseointegração, também são discutidos. Bosshardt, Chappuis e Buser (2017) concluíram que a literatura indica que implantes de ligas de TiZr e de titânio comercialmente puro apresentaram mais rápida osseointegração que a liga Ti6Al4V. Além disso, concluíram que as modificações superficiais influenciam a osseointegração e que os estudos relacionados aos efeitos da química e da topografia da superfície não podem ser conduzidos separadamente.

Os estudos de Liu *et al.* (2015) indicaram que a citocompatibilidade e a rápida osseointegração foram favorecidas com o uso de nanorevestimentos de TiO₂ na liga TiNbZrSn. De acordo com Martins *et al.* (2008) a presença de Zr favoreceu a formação de um filme de óxidos mais homogêneo, associado a um melhor comportamento eletroquímico das ligas de TiNb. Por outro lado, as ligas de TiNb, nas quais não foi adicionado Zr, apresentaram uma maior reatividade superficial do que aquelas contendo Zr, exibindo um filme de óxidos mais irregular o qual induziu uma melhor osseointegração.

3.1.2. Tratamentos superficiais em ligas de titânio

Além das modificações já propostas por diversos autores em termos de composição química, as quais melhoram as propriedades mecânicas e superficiais do material, há também a possibilidade de se promover modificações na superfície através de processos que consistem na alteração da camada de óxidos e que, além da vantagem de que as propriedades mecânicas do material base permanecem inalteradas, têm o intuito de mitigar a liberação de íons, tornar a superfície mais bioativa e promover maior resistência à corrosão (ZHU, S. L. *et al.*, 2007), (CHEN *et al.*, 2008), (BUENCONSEJO *et al.*, 2009), (DUBINSKIY, S. M. *et al.*, 2011),

(CIMPEAN *et al.*, 2012), (TSARYK *et al.*, 2013) (SHEREMET'EV *et al.*, 2013), (IJAZ, Muhammad Farzik *et al.*, 2014), (LIU, X. H. *et al.*, 2015), (KOPOVA *et al.*, 2016), (MENDES *et al.*, 2016), (CORDEIRO *et al.*, 2017), (BIESIEKIERSKI *et al.*, 2018), (PANTAROTO *et al.*, 2019), MARCZEWSKI *et al.*, 2020).

Liu, Chu e Ding (2004) avaliaram diversos trabalhos onde identificaram que é possível melhorar, a partir da seleção e uso apropriados de técnicas de tratamento superficial, a resistência ao desgaste, a resistência à corrosão e as propriedades biológicas das superfícies do titânio e suas ligas. Os métodos de modificação de superfície de implantes de titânio e suas ligas, podem ser classificados como: mecânicos, físicos e químicos; dentre os métodos químicos, destacam-se a anodização e o eletropolimento (LIU, X.; CHU; DING, 2004) (GAO *et al.*, 2018).

Apesar da simplicidade de execução destes processos a partir da aplicação de técnicas eletroquímicas, são surpreendentes as possibilidades de se obter diferentes texturas superficiais em escalas nanométricas, as quais conferem uma nanotopografia característica (nanotextura) à camada de óxidos. Desta forma, a camada de óxidos passa a apresentar propriedades extremamente interessantes para aplicação em biomateriais podendo ainda, através desta nanotextura, direcionar o comportamento das células e tecidos (ALADJEM, 1973) (ROY; BERGER; SCHMUKI, 2011) (GAO *et al.*, 2018).

A anodização é um exemplo de processo eletroquímico que apresenta como objetivos produzir topografias de superfície específicas, melhorar a resistência à corrosão, biocompatibilidade, bioatividade ou condutividade óssea, aparecendo entre os três principais métodos químicos de modificação superficial (LIU, X.; CHU; DING, 2004) (GAO *et al.*, 2018). Este processo é utilizado para crescer uma camada de óxido fina e uniforme e é muito comum em materiais como titânio, nióbio, tântalo e zircônio que são capazes de formar óxidos densos a partir da anodização, favorecendo a osseointegração e também, a adesão celular (MINAGAR *et al.*, 2012).

O eletropolimento, também conhecido como polimento eletroquímico, polimento anódico ou polimento eletrolítico, é outro exemplo de processo eletroquímico que tem sido utilizado, não só para o acabamento superficial de metais, mas também para a passivação, rebarbação e formação de padrões superficiais (texturas ou nanotexturas). É uma técnica eletroquímica limitada pelo transporte de massa (difusão dos íons do metal dissolvido) e que produz superfícies livres de deformações, frequentemente utilizada para obter um acabamento superficial aprimorado com o aumento na homogeneidade da superfície pela dissolução controlada da camada superficial o que resulta em uma menor rugosidade (SIMKA *et al.*,

2012)(LARSSON WEXELL *et al.*, 2016) (BABILAS *et al.*, 2016) (YANG, G. *et al.*, 2017) (HAN; FANG, 2019).

Segundo Kowalski, Kim e Schmuki (2013) e Taveira *et al.* (2005) no processo de eletropolimento de ligas de titânio em eletrólitos contendo íons fluoreto, ocorre uma primeira fase do processo na qual é formado um tipo de barreira precursora do filme de óxido pela reação do íon F^- com o íon Ti^{4+} ; por baixo deste filme, os poros começam a crescer primeiro aleatoriamente e depois de forma organizada. De acordo com Roy, Berger e Schmuki (2011) técnicas eletroquímicas em eletrólitos contendo flúor também permitem a obtenção de camadas de óxidos nanoestruturados tanto no titânio puro quanto nas ligas à base de titânio.

Existem muitos parâmetros que caracterizam uma superfície. Composição química, cristalinidade e heterogeneidade, rugosidade e molhabilidade. Todas são de grande importância para a resposta biológica. Mas, antes de tudo, deve ser mencionado que as propriedades da superfície influenciam a resistência à corrosão do material metálico, a qual depende fortemente da estrutura do metal e do estado da superfície. Portanto, o tratamento eletroquímico adequado da superfície do metal pode melhorar significativamente sua resistência à corrosão.

O eletropolimento exerce uma influência muito benéfica, pois remove a camada superficial mais externa do metal criada durante o trabalho mecânico. Tal camada superficial geralmente possui uma estrutura deformada, com propriedades físico-químicas diferente das do metal do núcleo e contém uma grande quantidade de defeitos estruturais e outras imperfeições, que são a razão do aumento da atividade eletroquímica da superfície e sua diminuição da resistência à corrosão. Outro fator que exerce influência benéfica na desaceleração dos processos de corrosão é a formação de camada passiva protetora cuja qualidade e propriedades influenciam e melhoram a resistência à corrosão e a biocompatibilidade do implante. (SIMKA *et al.*, 2010)

3.1.3. Óxidos superficiais característicos em ligas de titânio

Segundo Minagar *et al.* (2012), o titânio, quando exposto ao ar, forma uma camada de óxido de titânio na espessura de 2 a 5 nm constituída de TiO (contato com o substrato), Ti_2O_3 (camada intermediária) e TiO_2 (camada externa). Esta camada externa de TiO_2 apresenta característica bioinerte. Esta característica, apesar de ser interessante do ponto de vista da aplicação como biomaterial, não favorece a adesão celular podendo levar ao encapsulamento pelo tecido fibroso e implicando em uma redução na durabilidade do implante. Sendo assim, modificações superficiais como o eletropolimento, por exemplo, podem ser necessárias no

intuito de otimizar as propriedades e maximizar a bioatividade de um implante quando em contato com os tecidos naturais.

Pouilleau *et al.* (1997) utilizaram as técnicas de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS), retroespalhamento de Rutherford, difração de raios X (DRX) e microscopia de força atômica (AFM) para determinar a composição de vários tipos destes filmes de óxidos de titânio formados ao ar e verificaram que os mesmos são compostos por uma camada externa de TiO_2 amorfo e uma camada intermediária de TiO_x , que está em contato com a camada de TiO_2 e o substrato metálico. Pela análise XPS constataram que esse filme de óxido amorfo consiste em três camadas: TiO , Ti_2O_3 e TiO_2 . Baker *et al.* (2009) também verificaram, através de análise XPS, que a composição química da superfície da liga de $\text{Ti}_{13}\text{Nb}_{13}\text{Zr}$ nativa é composta principalmente de TiO_2 , ZrO_2 e Nb_2O_5 , com uma pequena quantidade de TiO e Ti_2O_3 .

Com relação à camada de óxidos formada em ligas ternárias de Ti, Nb e Zr eletropolidas, Simka *et al.* (2012) identificaram a presença de TiO_2 , Nb_2O_5 e ZrO_2 , através de análise XPS, em as amostras de liga $\text{Ti}_{13}\text{Nb}_{13}\text{Zr}$ eletropolidas em um banho composto por ácido sulfúrico, etilenoglicol e fluoreto de amônio.

São muitas as pesquisas relacionadas ao comportamento biológico desta camada de óxidos. Os efeitos benéficos do TiO_2 sobre a proliferação e atividade metabólica das células osteoblásticas, por exemplo, são relatados por Hoffmann *et al.* (2005) e por Hoffmann, Feldmann e Ziegler (2007). Melhorias em termos de citocompatibilidade e aumento da vida útil de um implante, são relatadas por Tsaryk *et al.* (2013). O papel das nanoestruturas na adsorção das proteínas das células osteoblásticas e na taxa de osseointegração é destacado por Svanborg, Andersson e Wennerberg (2010) e por Brett *et al.* (2004). Os benefícios das nanoestruturas para a osteogênese são ainda relatados por Webster *et al.* (2001) e Meirelles *et al.* (2008). Adicionalmente, segundo Karthega, Raman e Rajendran (2007) os materiais de implante protegidos por um filme passivo de duas camadas favorecem a osseointegração, pois permitem a migração de células ósseas para as camadas porosas, aumentando a adesão do implante ao osso, enquanto a camada barreira ajuda a proteger o material de corrosão.

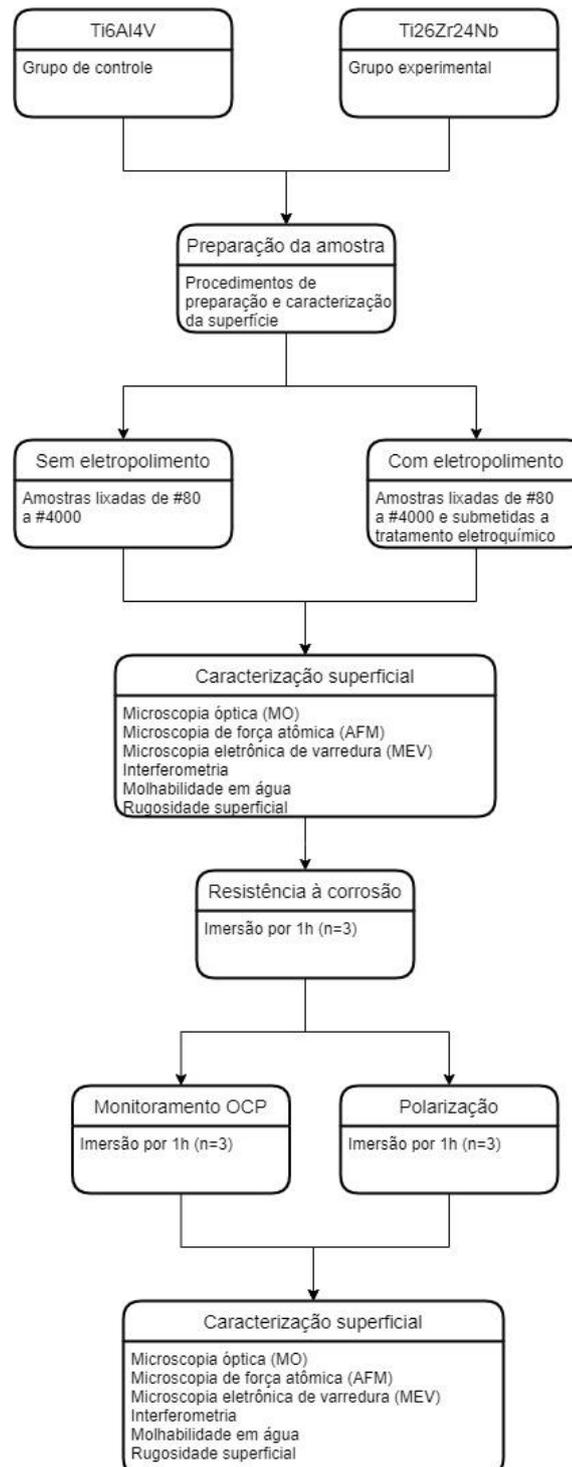
Antonini (2017) também apontou que, a partir do interesse em aplicações biomédicas e na melhora do processo de osseointegração, tratamentos superficiais e de texturização, como o eletropolimento e a anodização, vêm sendo propostos. Neste sentido, realizou testes utilizando eletrólito composto por ácido fluorídrico, ácido sulfúrico e glicerina, aplicando uma tensão de 25 V, durante 4 minutos à 7 °C. Com isto, obteve superfície com presença de nanoestruturas que apresentaram maior crescimento celular em meio osteogênico, acelerando a diferenciação celular e o processo de mineralização.

Buscando reproduzir este sistema proposto por Antonini (2017) foi realizado o eletropolimento da superfície de amostras da liga Ti₂₆Zr₂₄Nb no intuito de avaliar os efeitos deste processo nas características superficiais e eletroquímicas do Ti₂₆Zr₂₄Nb em relação ao Ti₆Al₄V.

3.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para uma melhor compreensão da metodologia de trabalho adotada nesta pesquisa, na **Figura 25**, é apresentado o fluxograma com as etapas e materiais utilizados.

Figura 25 Fluxograma metodológico da pesquisa.



3.2.1. Materiais

Mesmos materiais conforme descrito no item **2.2.1** do Capítulo 2.

3.2.2. Métodos

3.2.2.1. Preparação da superfície das amostras

As etapas de preparação da superfície das amostras para o eletropolimento, os ensaios eletroquímicos, é descrita no fluxo apresentado na **Figura 7** do item **2.2.2.1** do Capítulo 2.

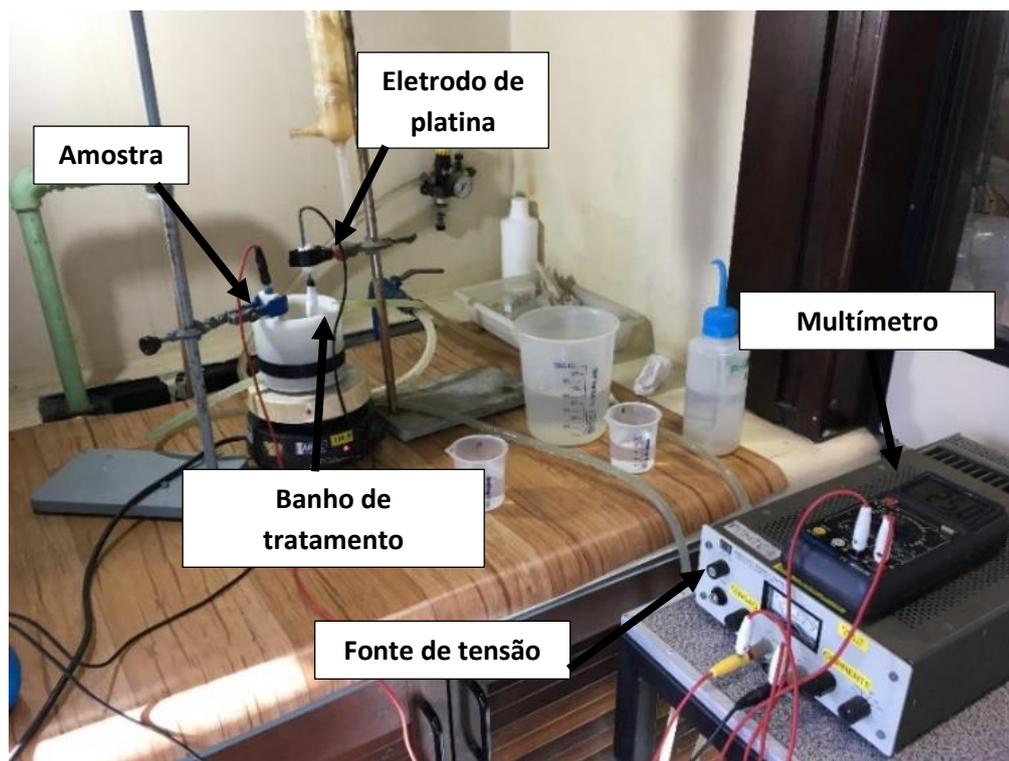
3.2.2.2. Caracterização superficial das amostras

Antes e após os ensaios, as superfícies das amostras foram caracterizadas por microscopia óptica (MO), microscopia de força atômica (AFM), interferometria óptica, microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) e molhabilidade com água deionizada, utilizando os mesmos equipamentos e metodologia descritos no item **2.2.2.2** do Capítulo 2.

3.2.2.3. Tratamento eletroquímico

Para o tratamento eletroquímico eletropolimento, foi utilizada uma fonte geradora (MPC-303DI, Minipa) em uma configuração conforme a apresentada na **Figura 26**. A solução para o tratamento eletroquímico foi composta por 60% ácido sulfúrico, 30% ácido fluorídrico e 10% glicerina (60% H_2SO_4 , 30% HF, 10% $C_3H_8O_3$) à 7 °C. Como cátodo utilizou-se uma chapinha de platina e como ânodo a própria amostra sendo aplicada uma tensão de 25V por 4 minutos. O contato elétrico com o ânodo foi feito através de uma haste de cobre no interior do suporte (mesmo apresentado na Etapa 5 da **Figura 7** do item **2.2.2.1** do Capítulo 2) onde a amostra foi isolada do eletrólito, com somente uma área 0,196 cm² a ser tratada eletroquimicamente. A área do cátodo (contra eletrodo) foi de aproximadamente 2 cm².

Figura 26 Estrutura para realização de tratamento eletroquímico de anodização das amostras.



Fonte: autora

Ao ser retirado da célula, o suporte com a amostra era mergulhado em água deionizada para lavagem, em seguida, esta água de lavagem era desprezada e realizava-se nova limpeza por 10 minutos em ultrassom com água deionizada e posterior secagem com ar frio.

3.2.2.4. Ensaios eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos foram realizados utilizando imersão por 1 hora em solução de Hanks conforme composição apresentada na **Tabela 9** e, utilizando os mesmos equipamentos e metodologia descritos no item **2.2.2.3** do Capítulo 2.

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

3.3.1. Tratamento eletroquímico

Nos últimos anos, os implantes biomédicos foram introduzidos a novas linhas de pesquisa relacionadas a modificações superficiais através do método de texturização da superfície a fim de reduzir a corrosão, aumentar a biocompatibilidade e promover a osseointegração (LIU, X.; CHU; DING, 2004). Texturização de superfície como *spray* de plasma, eletropolimento, oxidação anódica, jato de areia, ataque ácido e revestimentos bioativos são introduzidos para melhorar a interação entre os ossos e a superfície de implantes metálicos (ASRI *et al.*, 2017) A composição e rugosidade da superfície estão relacionadas à taxa de osseointegração dos implantes metálicos. Os implantes de superfície áspera estimulam a consolidação e a compatibilidade óssea, que promovem a rápida fixação biológica dos implantes (WENNERBERG; ALBREKTSSON, 2009).

Visto que o interesse maior na obtenção de uma camada nanoestruturada reside no fato de ela promover melhor biocompatibilidade e bioatividade como formas de reduzir a incidência de processos inflamatórios e, de promover uma melhor osseointegração para aplicações de longo prazo torna-se relevante também, que o comportamento da nanotextura obtida seja avaliado em relação a outras propriedades de superfície como a resistência à corrosão. Por isso, no presente trabalho, buscou-se avaliar os impactos de um processo de eletropolimento, como o realizado por Antonini (2017) na liga Ti6Al4V, na morfologia da superfície e na resistência à corrosão do Ti26Zr24Nb. Para fins de análise do comportamento da superfície das amostras frente aos ensaios eletroquímicos foram estabelecidas duas condições superficiais, conforme

Tabela 16

Tabela 16 Condições superficiais estabelecidas para os ensaios.

Referência	Significado	Descrição
SE	Sem eletropolimento	amostras submetidas à preparação da superfície, conforme já definido no item 2.2.2.1 do Capítulo 2.
CE	Com eletropolimento	amostras com preparação superficial SE foram submetidas ao processo de eletropolimento, conforme já definido no item 3.2.2.3.

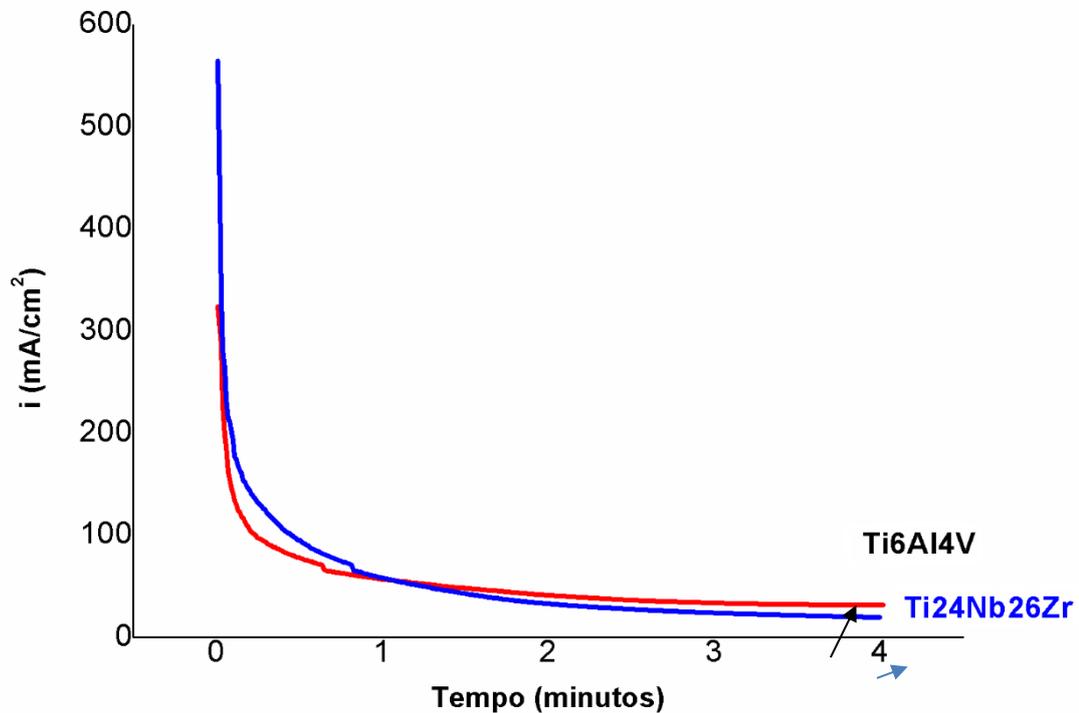
No eletropolimento, a escolha do eletrólito e o transiente de densidade de corrente são parâmetros importante na realização do ensaio. Para Sul *et al.* (2001), embora a espessura do

filme de óxido seja finita, os comportamentos de dissolução e crescimento do óxido de titânio dependem fortemente da natureza dos eletrólitos. O titânio e o dióxido de titânio são facilmente dissolvidos em eletrólitos à base de fluoreto, particularmente aqueles que contêm ácido fluorídrico, como é o caso do eletrólito utilizado no presente trabalho, pois camadas de titânio nanoporosas se formam na passagem de uma corrente quando são utilizados eletrólitos contendo fluoreto (ALADJEM, 1973) (SUL *et al.*, 2001) (REGONINI *et al.*, 2013). De acordo com Simka *et al.* (2012) os eletrólitos mais comumente usados no eletropolimento de titânio e suas ligas são baseados em: ácido perclórico ($HClO_4$); alcanóis normais, como metanol, etanol e n-butanol com aditivos; ácido fluorídrico e ácido sulfúrico; ácido sulfúrico, ácido fluorídrico e ácido acético; ácido sulfúrico; ácido fluorídrico e ácido nítrico.

De acordo com Kowalski, Kim e Schmuki (2013) a formação e a evolução de uma nanoestrutura no titânio é afetada pela presença de íons de F^- no eletrólito, pois estes reagem com os íons Ti^{4+} para formar um complexo solúvel em água $(TiF_6)^{2-}$. Os autores descrevem ainda que, no estágio inicial do processo, a reação segue essencialmente o caso tradicional (ausência de íons F^-), onde uma camada compacta de óxido é formada, levando a um decaimento exponencial da densidade da corrente. Berger, Jakubka e Schmuki (2008) também relatam que a queda inicial da densidade de corrente pode estar relacionada à formação de uma camada de iniciação.

Os dados obtidos para as amostras de Ti6Al4V e Ti26Zr24Nb são apresentados na **Figura 27** para cada uma das ligas eletropolidas em eletrólito de 10% $C_3H_8O_3$, 30% HF e 60% H_2SO_4 a uma temperatura de 7 °C, sob tensão de 25 V por 4 minutos. Estes parâmetros de teste já foram validados, em termos de eficiência e reprodutibilidade no acabamento superficial do Ti6Al4V, por Antonini (2017). É possível identificar a ocorrência de um decaimento na densidade de corrente nos estágios iniciais do eletropolimento, seguido de um processo de estabilização que segue durante todo o tempo em que é aplicada a tensão. Este comportamento ocorre tanto nas amostras de Ti6Al4V quanto nas amostras de Ti26Zr24Nb.

Figura 27 Transiente de densidade de corrente obtidos no eletropolimento das ligas Ti6Al4V e Ti26Zr24Nb em eletrólito (10% $C_3H_8O_3$, 30% HF e 60% H_2SO_4) à 7 °C, tensão aplicada de 25 V por 4 minutos.

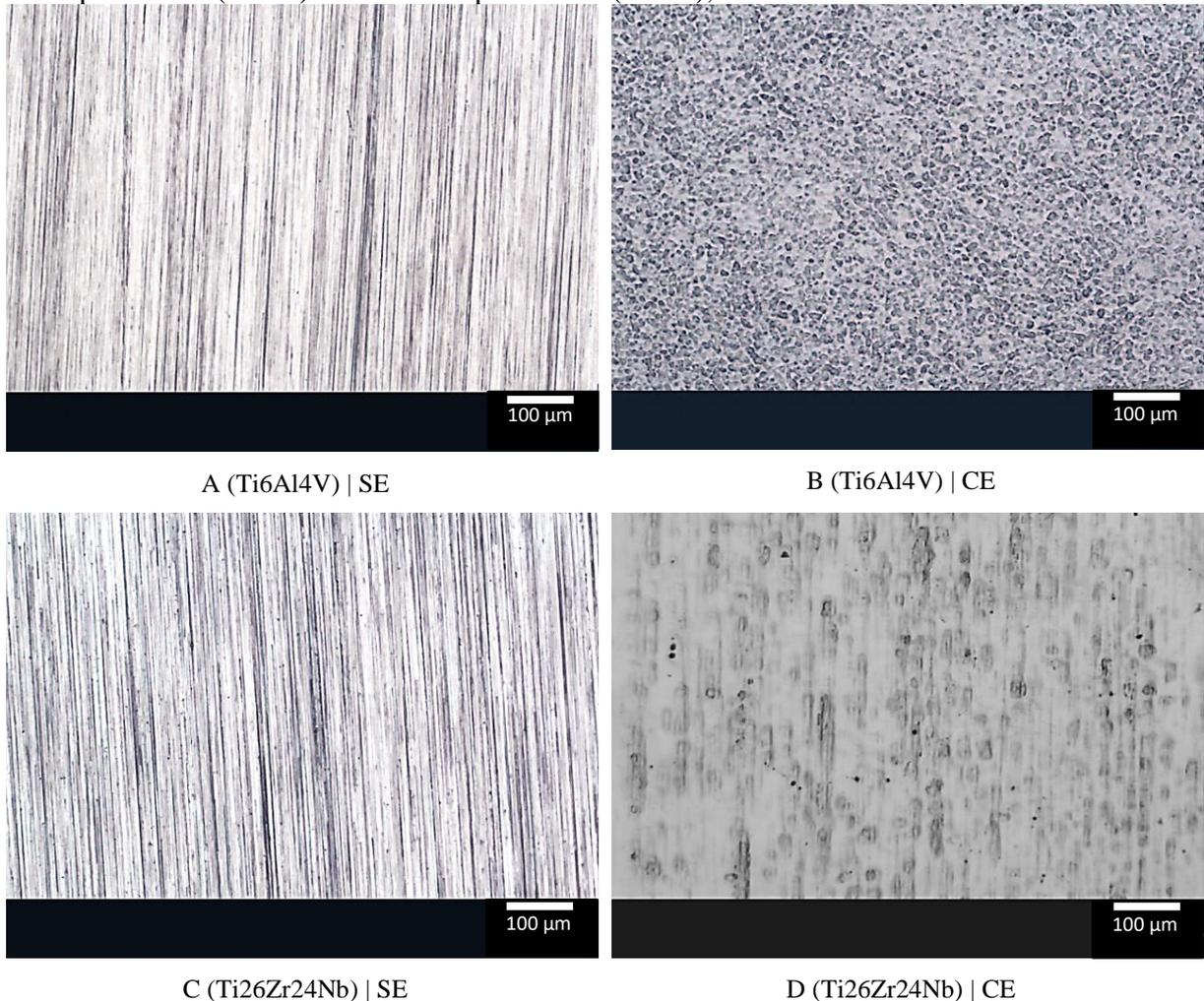


Desta forma, a curva de transiente de densidade de corrente para a o Ti26Nb24Zr, segue o comportamento esperado pela literatura como resultado da evolução de uma nanoestrutura no titânio pela presença de íons de F^- no eletrólito que reagem para formar um complexo solúvel em água $(TiF_6)^{2-}$. (ANTONINI *et al.*, 2017)(HAN; FANG, 2019) para o processo de eletropolimento de ligas de titânio a partir do uso de um eletrólito contendo fluoreto. Como resultado, obteve-se a dissolução dos óxidos durante o ensaio com um decaimento exponencial da densidade de corrente no estágio inicial indicando a formação de uma camada de óxidos compacta que aumenta a resistência da superfície reduzindo a densidade de corrente. Contudo, observa-se também que as amostras de Ti26Zr24Nb apresentam um pico inicial de densidade de corrente superior à apresentada pelo Ti6Al4V indicando a influência da composição da camada de óxidos nos estágios iniciais do processo de dissolução fato este que exerce influência na morfologia e nas propriedades de superfície da camada resultante.

3.3.2. Características superficiais após eletropolimento

A característica microestrutural das amostras nas condições sem eletropolimento (SE) e com eletropolimento (CE) foi avaliada, inicialmente, via microscopia óptica (MO) com aumento de 100x e as imagens obtidas são apresentadas na **Figura 28**.

Figura 28 Imagens da superfície das amostras de Ti6Al4V e Ti26Zr24Nb nas condições sem eletropolimento (A e C) e com eletropolimento (B e D), via MO.



Percebe-se que, sob o ponto de vista microscópico, as superfícies sem eletropolimento das duas ligas apresentam um aspecto visual muito semelhante (**Figura 28-A e C**), conforme já discutido no item **2.3.1** do capítulo 2. Esta condição superficial foi o ponto de partida para o processo de eletropolimento das duas ligas. Porém, a mesma semelhança não é evidenciada com relação às superfícies após o eletropolimento (**Figura 28-B e D**). Ou seja, os resultados obtidos com o eletropolimento das amostras não foram os mesmos uma vez que a superfície da amostra Ti26Zr24Nb - CE apresenta características de um processo com uma dissolução menos intensa resultando em nanotexturização incompleta. Conforme a literatura, tanto o Nb₂O₅ quanto o ZrO₂ apresentam menores taxas de dissolução química do que o TiO₂ em eletrólitos contendo ânions fluoreto (JEONG; CHOE; BRANTLEY, 2012). Já a superfície da amostra Ti6Al4V - CE apresenta características de nanoestrutura nos mesmos padrões dos resultados encontrados por Antonini (2017), o que já era o esperado, uma vez que foi utilizado o mesmo material e a mesma metodologia de preparação e eletropolimento de superfície.

A topografia das superfícies que sofreram eletropolimento é apresentada na **Figura 29** e, informações complementares da rugosidade micrométrica são apresentadas na **Tabela 17**, a qual reporta a média de rugosidade com relação ao parâmetro Sa e Sz obtidos via interferometria óptica.

Figura 29 Topografia da superfície das amostras de Ti6Al4V e Ti26Zr24Nb após o eletropolimento, via interferometria óptica.

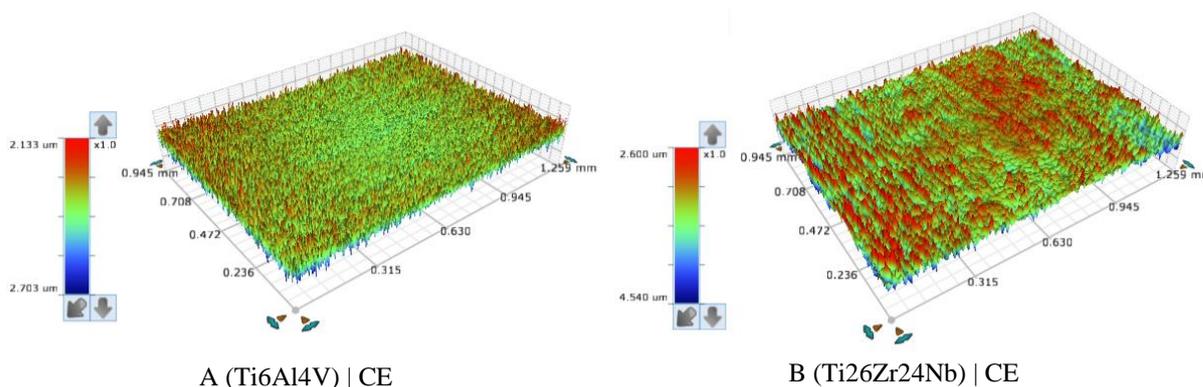


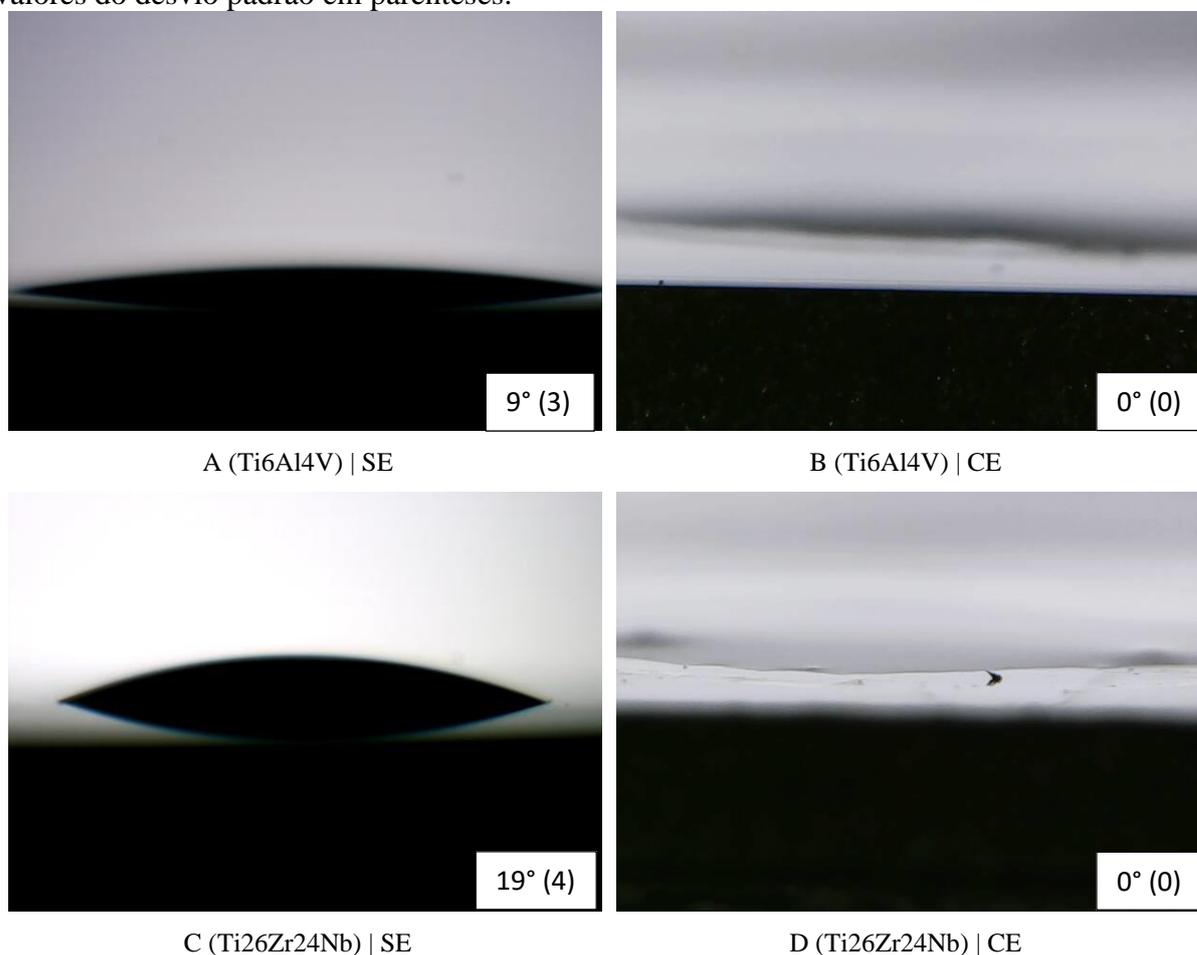
Tabela 17 Rugosidade micrométrica (Sa e Sz) das amostras de Ti6Al4V e Ti26Zr24Nb após o eletropolimento, com os valores do desvio padrão em parênteses, obtidos via interferometria óptica.

	Ti6Al4V	Ti24Nb26Zr
Sa[μm]	0,37 (0,02)	0,36 (0,02)
Sz[μm]	4,78 (1,15)	7,31 (0,89)

Da análise topográfica percebe-se que, para o Ti26Zr24Nb, o eletropolimento apresenta uma menor eficiência na dissolução eliminando as marcas da preparação da superfície para o tratamento eletroquímico corroborando para a conclusão de que há uma dissolução menos intensa neste no Ti26Zr24Nb do que no Ti6Al4V.

Os dados da **Tabela 17** indicam que o eletropolimento, conforme sugerido pela literatura, proporciona uma padronização da superfície e altera a rugosidade micrométrica média na superfície das amostras (Sa) em relação à condição superficial sem eletropolimento, conforme apresentado **Tabela 12**, o que, conforme indicado pela literatura, representa uma vantagem para os processos posteriores de osseointegração. Este fato é reforçado pelo comportamento alta molhabilidade das superfícies que é representado pelas imagens **Figura 30** onde é possível constatar que não foi possível medir ângulo de contato para nenhuma das amostras tanto de Ti6Al4V quanto de Ti26Zr24Nb na condição com eletropolimento, conforme Drelich *et al.* (2011) quando a superfície atinge caráter superhidrofílico tornando-se inviável medir o ângulo de contato.

Figura 30 Molhabilidade em água das amostras de Ti6Al4V e Ti26Zr24Nb, nas condições sem eletropolimento (A e C) e com eletropolimento (B e D), via método da gota sésil. O ângulo de molhabilidade medido é apresentado no canto inferior direito de cada figura juntamente com os valores do desvio padrão em parênteses.

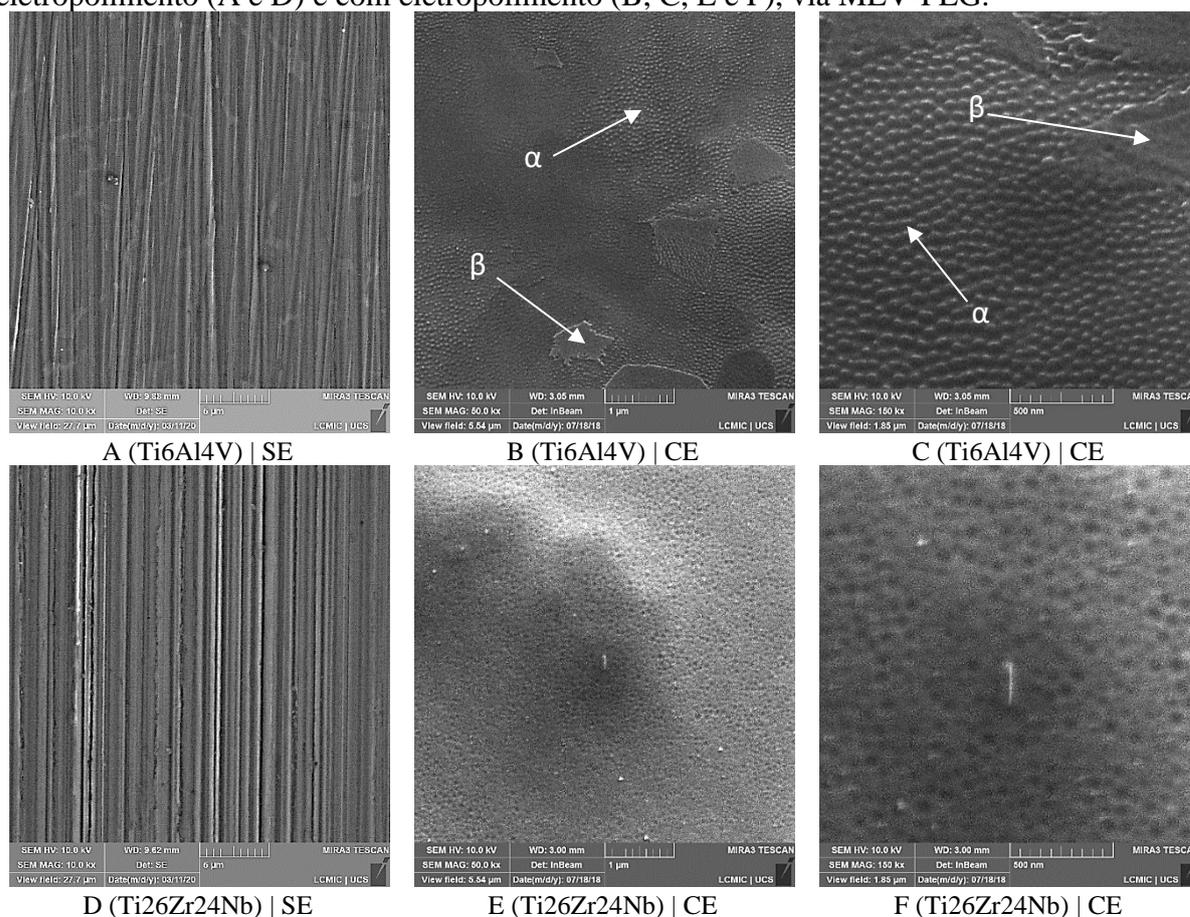


A topografia da superfície e a composição química são as propriedades da superfície que desempenham um papel fundamental na primeira fase do processo de biocompatibilidade (adsorção de água e proteínas na superfície do implante). (JOBIN; TABORELLI; DESCOUTS, 1993)

A literatura aponta que a molhabilidade da superfície influencia os mecanismos de adesão, propagação e proliferação celular facilitando as interações iniciais entre a superfície e o líquido umectante, o que é relevante para os primeiros estágios do processo de osseointegração (Elias, Oshida, Lima, & Muller, 2008) (LIU, X. H. *et al.*, 2015)(SHEREMETYEYEV, Vadim *et al.*, 2020). Para Buser *et al.* (2004) superfícies de maior molhabilidade proporcionam maior contato osso-implante. Zhao G *et al.* (2005) compararam duas superfícies com diferentes molhabilidade e sugeriram que a diferenciação das células osteoblásticas foi aprimorada em superfícies eletropolidas como as apresentadas em B e D na **Figura 30**.

Complementando a compreensão das características das superfícies obtidas a partir do processo de eletropolimento foram realizadas análises a partir de outras técnicas como a microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG), cujas imagens são apresentadas na **Figura 31** e, microscopia de força atômica (AFM), cujas imagens são apresentadas na **Figura 32**.

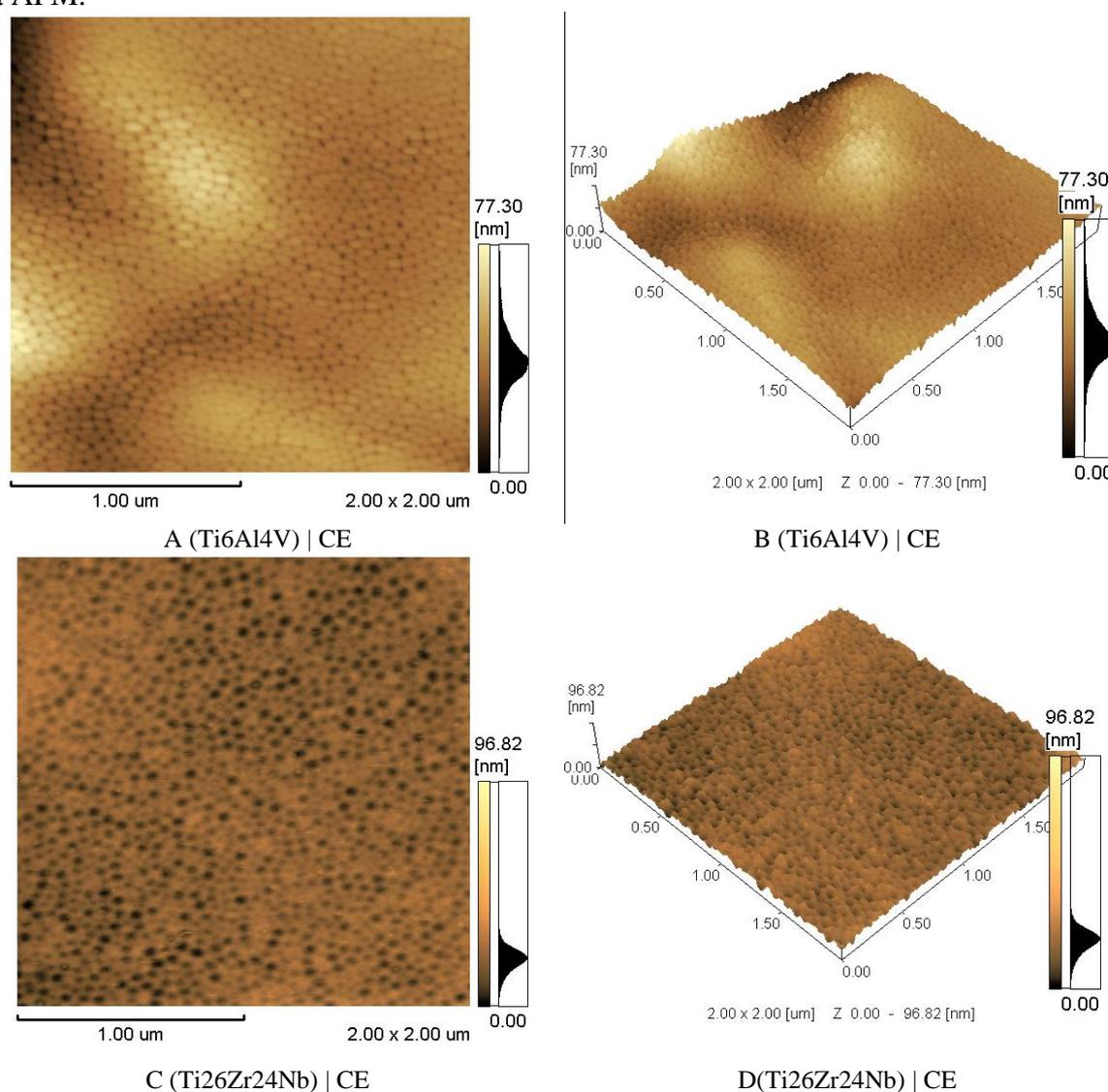
Figura 31 Imagens da superfície das amostras de Ti6Al4V e Ti26Zr24Nb nas condições sem eletropolimento (A e D) e com eletropolimento (B, C, E e F), via MEV-FEG.



Diferença nas características da camada de óxidos formada a partir do processo de eletropolimento em ligas de titânio podem estar associadas a diferentes níveis de dissolução de óxidos nas fases presentes na microestrutura do material. No caso das ligas estudadas, seria devido à presença das fases α e β na liga Ti6Al4V e, a predominância e estabilidade da fase β na liga Ti26Zr24Nb, pois, conforme já discutido no item 2.3.1, é de se esperar que apenas a fase β esteja presente de forma estável na liga Ti26Zr24Nb (VERISSIMO *et al.*, 2014) (DUBINSKIY, S. *et al.*, 2014)(NOCIVIN *et al.*, 2015)(HUSSEIN, M. A. *et al.*, 2017). Adicionalmente, corrobora para este entendimento de que as fases α e β possuem diferentes níveis de dissolução, o fato de que Antonini (2017) relacionou uma dissolução mais intensa da fase α e uma dissolução menos intensa da fase β , para a liga Ti6Al4V. Além disso, segundo

Zwilling *et al.* (1999) a microestrutura da liga Ti6Al4V é bifásica e constituída de uma fase α rica em Al (HCP) com grãos alongados, juntamente com uma fase β rica em V (CCC) com grãos pequenos. Ainda segundo Zwilling *et al.* (1999), após esta liga Ti6Al4V ter sofrido tratamento eletroquímico a 5V, os autores verificaram que o diâmetro da porosidade obtida apresentou dependência em relação a natureza das fases presentes (α ou β) sendo que, os diâmetros das nanoestruturas obtidas foram de menor dimensão na fase β (~15 nm) do que na fase α (~25 nm).

Figura 32 Imagens 3D e 2D da superfície eletropolida das amostras de Ti6Al4V e Ti26Zr24Nb, via AFM.



As imagens apresentadas na **Figura 31** e na **Figura 32** permitem perceber que há formação de um padrão de nanotextura nas superfícies após o eletropolimento. Porém, apesar de terem sido utilizadas as mesmas condições e os mesmos parâmetros de processo, ocorrem diferentes morfologias de nanotexturização entre as ligas o que, segundo Martins *et al.* (2008),

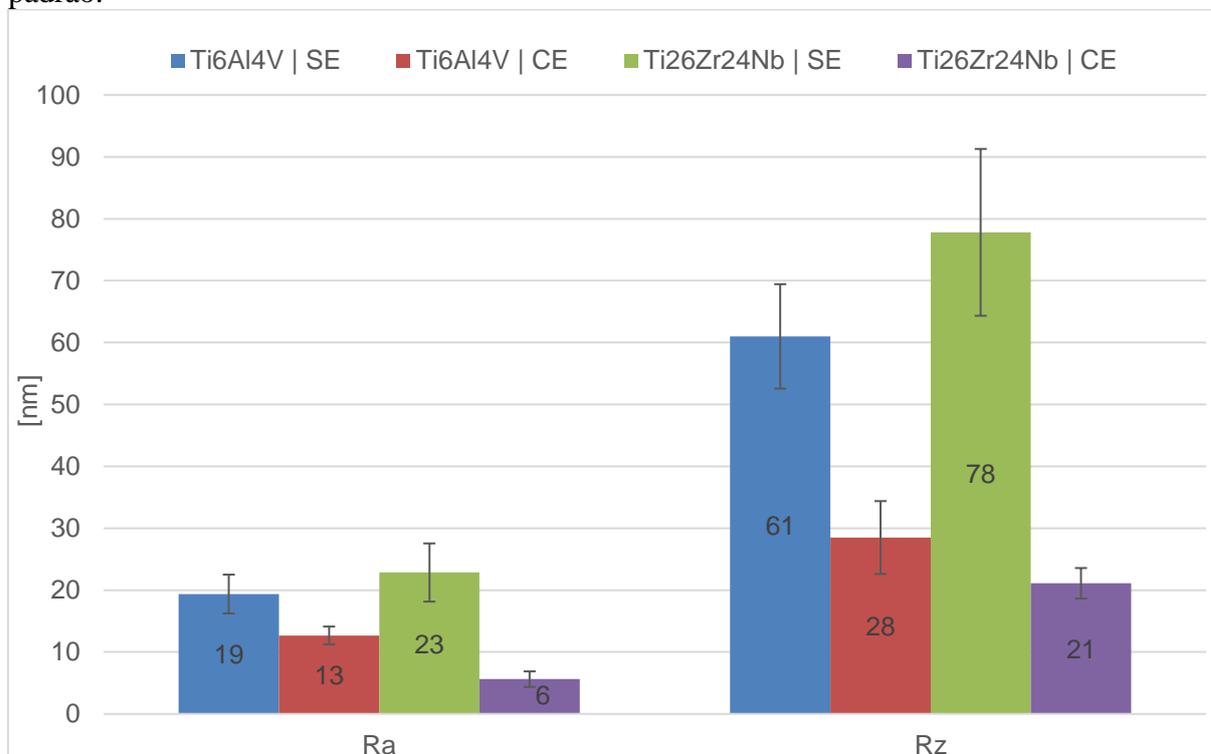
pode ter sido induzido pela presença do Zr no Ti₂₆Zr₂₄Nb, o qual promove a formação de uma superfície de óxidos mais irregular a qual pode, inclusive, representar uma vantagem no processo de osseointegração. Esta diferença na morfologia resultante corrobora com os resultados de transiente de densidade de corrente discutidos na **Figura 27**, onde se identificou um pico inicial de densidade de corrente superior no Ti₂₆Zr₂₄Nb em relação ao Ti6Al4V.

As diferenças nas nanotexturas obtidas nas ligas Ti6Al4V e Ti₂₆Zr₂₄Nb reside também no fato de que os elementos de liga constituintes do metal base exercem influência na constituição dos óxidos formados na superfície durante o eletropolimento, conforme foi verificado por Jha, Hahn e Schmuki (2010), que avaliaram a formação de nanoestruturas em amostras das ligas Ti45Nb e Ti50Zr e, utilizando difração de raios X (DRX), identificaram óxidos mistos de titânio e nióbio (TiNb₂O₇; Ti₂Nb₁₀O₂₉; 3Nb₂O₅/TiO₂) juntamente com TiO₂ (anatase e o rutilo), na liga Ti45Nb; no caso da liga Ti50Zr, as nanoestruturas apresentaram óxidos de zircônio (ZrO₂; Zr₃O) e óxidos mistos de titânio e zircônio (Ti₂ZrO; ZrTiO₄; Ti₂ZrO₆). Grigorescu *et al.* (2013) também obtiveram nanoestrutura de TiO₂ e ZrO₂ em uma liga Ti35Zr para aplicações biomédicas, em eletrólito contendo fluoretos. Berger, Jakubka e Schmuki (2008), utilizando procedimento de tratamento eletroquímico semelhante ao utilizado no presente trabalho, obtiveram uma nanoestrutura de ZrO₂ em amostras de Zr. Com base nos resultados da microscopia eletrônica de transmissão, difração de elétrons e espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS), Yasuda e Schmuki (2007) concluíram que a liga Ti50Zr tratada em solução fluoreto forma nanoestrutura constituídas de ZrO₂ e TiO₂. Ou seja, considerando o Ti6Al4V e o Ti₂₆Zr₂₄Nb, estudados no presente trabalho, é de esperar uma camada nanotexturizada constituída de óxidos e óxidos mistos de Ti, Al e V no Ti6Al4V e; uma camada nanotexturizadas constituídas de óxidos e óxidos mistos de Ti, Zr e Nb no Ti₂₆Zr₂₄Nb.

Sendo assim, uma vez que as condições de contorno foram mantidas as mesmas tanto para o Ti6Al4V quanto para o Ti₂₆Zr₂₄N, torna-se relevante, além da influência das diferenças entre as fases estáveis em cada liga, a influência dos diferentes elementos de liga presentes da composição química do metal base sobre as características da nanoestrutura obtida.

Outro parâmetro de superfície importante na aplicação de biomateriais é a rugosidade nanométrica a qual é apresentada na **Figura 33**. A rugosidade nanométrica característica do acabamento superficial das amostras nas condições sem e com eletropolimento foi avaliada via microscopia de força atômica com o auxílio das imagens e dos valores médios obtidos para Ra e Rz.

Figura 33 Rugosidade nanométrica média (Ra e Rz) das amostras de Ti6Al4V e Ti26Zr24Nb, nas condições lixada e eletropolida, via AFM, com as barras representando os valores do desvio padrão.



Percebe-se pela **Figura 33** que as diferenças de rugosidade nanométrica são pouco significativas entre as amostras na condição sem eletropolimento para as duas ligas de titânio estudadas. Porém, ao ser analisado o efeito do eletropolimento, identifica-se uma redução na rugosidade bastante significativa sendo que os valores de Rz seguem a mesma tendência de redução que o os de Ra.

SIMKA *et al.* (2012) também obtiveram redução da rugosidade nanométrica obtida via AFM (Ra) de 39 nm para 2,5 nm após o eletropolimento do Ti13Nb13Zr submetido a processo semelhante ao realizado no Ti26Zr24Nb neste trabalho, onde obteve-se redução de 23 nm para 6 nm. Wu *et al.* (2019) relatam uma redução no Ra do Ti6Al4V após o eletropolimento de 24 nm para 10-19 nm, semelhante ao resultado obtido para o Ti6Al4V no presente trabalho (de 19 nm para 13 nm). Nenhum destes estudos informaram os valores de Rz obtidos, porém, no presente trabalho, tanto para as amostras de Ti6Al4V quanto para as amostras do Ti26Zr24Nb houve redução no afastamento entre picos e vales que está relacionada ao processo de dissolução que é representado pelo comportamento do transiente de densidade de corrente respectivo a cada uma destas ligas, conforme discutido na **Figura 27**.

Portanto, as superfícies eletropolidas obtidas, tanto do Ti26Zr24Nb quanto do Ti6Al4V, indicam a obtenção de características adequadas para favorecimento dos processos de

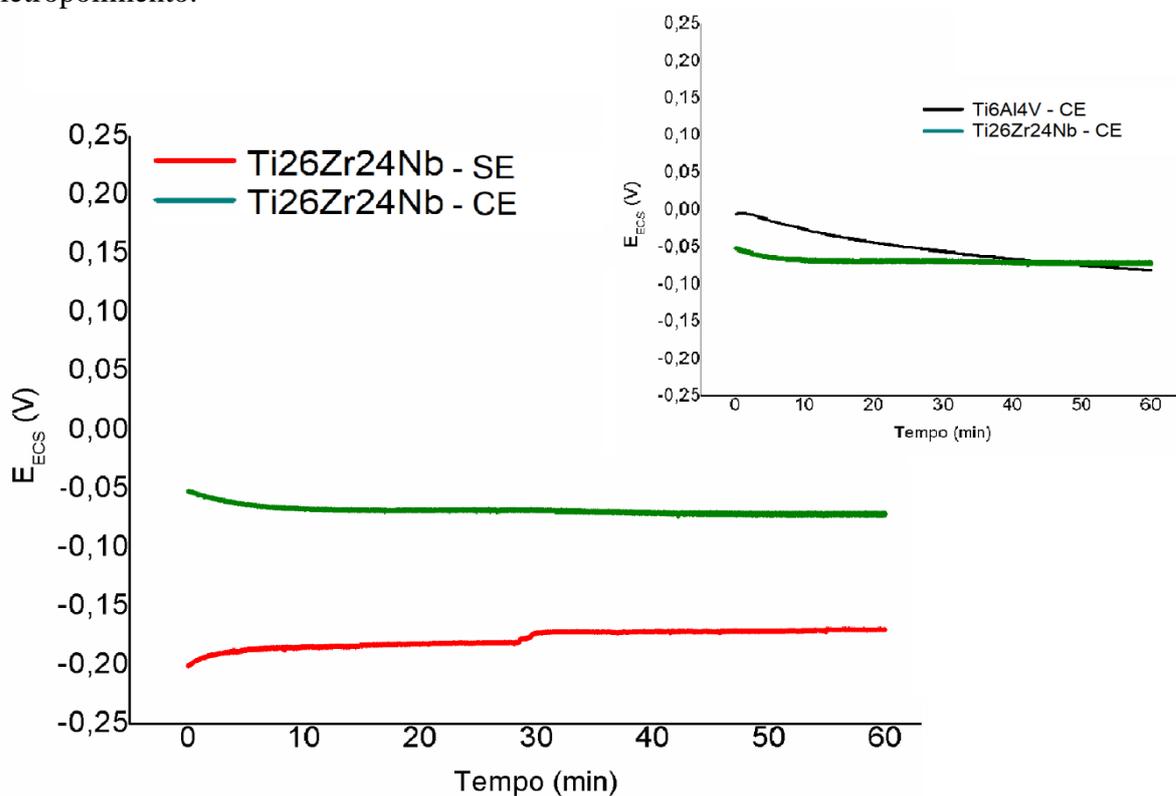
osseointegração, pois se destacam pela relação de baixa rugosidade nanométrica e baixo ângulo de contato. Desta forma, complementa-se esta análise do potencial de uso deste tratamento em estudos futuros de biocompatibilidade, com a avaliação dos seus efeitos sobre a resistência à corrosão do material.

3.3.3. Resistência à corrosão após o eletropolimento

A literatura relaciona o processo de eletropolimento com uma maior resistência à corrosão em grande variedade de metais devido à dissolução que ocorre na camada superficial que atua reduzindo e/ou eliminando as imperfeições que poderiam servir como regiões de nucleação de defeitos e aceleradores do processo corrosivo. (YANG, G. *et al.*, 2017)(HRYNIEWICZ *et al.*, 2012)(LE GUÉHENNEC *et al.*, 2007)(ASRI *et al.*, 2017)

No intuito de avaliar os efeitos do eletropolimento da resistência à corrosão do Ti26Zr24Nb, foram realizadas análises de monitoramento do E_{OCP} e ensaio de polarização potenciodinâmica eletroquímica em solução de Hanks à 37 °C e $7,3 \pm 0,2$, conforme descrito no item 2.2.2.3 realizados em triplicata. Os resultados obtidos com o monitoramento do E_{OCP} são apresentados na **Figura 34**.

Figura 34 Monitoramento do E_{OCP} vs. ECS, das amostras de Ti6Al4V e Ti26Zr24Nb, após o eletropolimento.



Percebe-se que as mudanças superficiais promovidas pelo processo de eletropolimento alteraram o potencial de circuito aberto do Ti26Zr24Nb para valores mais positivos. Para (MILOŠEV *et al.*, 2013) e (GURAPPA, 2002) em geral, uma mudança no potencial do circuito aberto na direção positiva indica a formação de um filme passivo, enquanto que uma mudança na direção negativa pode ser a consequência da quebra ou dissolução local do filme. Bai *et al.* (2012) constataram que o E_{OCP} tende a se deslocar no sentido positivo até atingir um valor estável e, relacionaram este fato à formação de filme passivo de óxidos nas ligas Ti24Nb4Zr8Sn, CP-Ti e Ti6Al4V. No caso do presente trabalho, o deslocamento do E_{OCP} para valores mais positivos está relacionado à modificação na morfologia da superfície de óxidos com obtenção de uma camada de óxidos nanotexturizada.

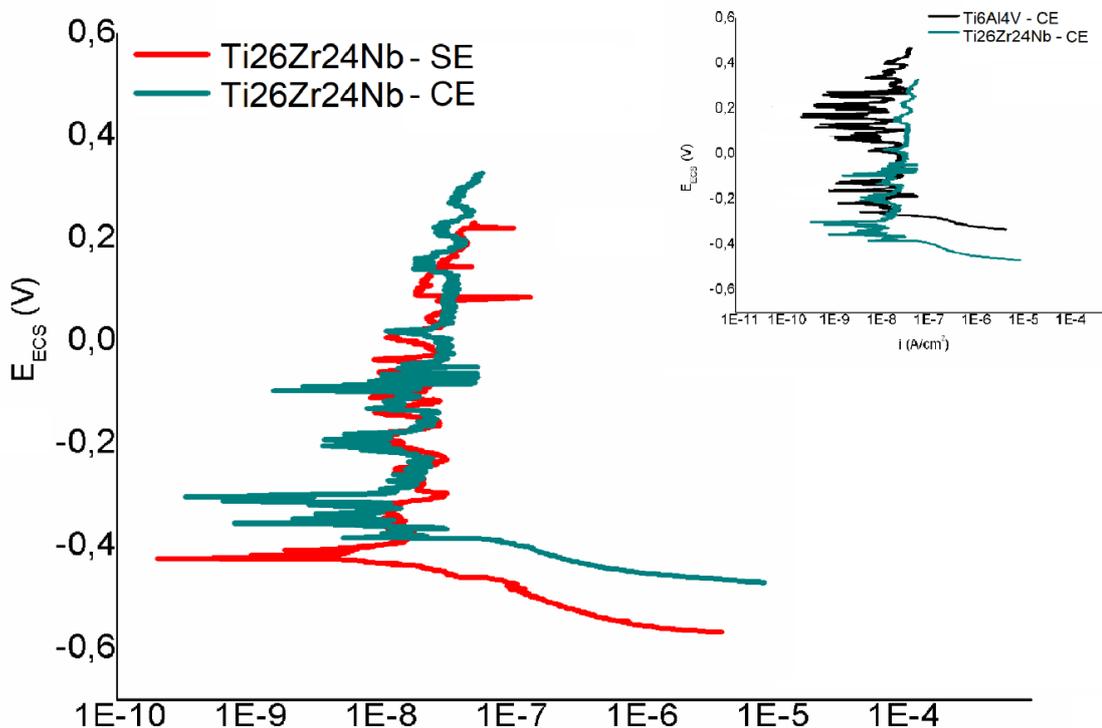
Percebe-se ainda, que mesmo que a amostra do Ti26Zr24Nb tenha apresentado características superficiais de menor dissolução que a do Ti6Al4V, após o processo de eletropolimento, a camada nanotexturizada formada foi capaz de promover alterações no comportamento eletroquímico da superfície do material deslocando o E_{OCP} para valores mais nobres e igualando-o ao E_{OCP} da amostra do Ti6Al4V, também com eletropolimento, repercutindo em uma estabilidade superficial equivalente, em condições de abandono, entre as superfícies nanotexturizadas do Ti6Al4V e do Ti26Zr24Nb.

Estudos avaliando os efeitos do eletropolimento na resistência à corrosão em biomateriais metálicos são bastante comuns em aço inox (316L) e, estes estudos, demonstram os efeitos promissores deste processo na melhora da resistência à corrosão desta liga (HABIBZADEH *et al.*, 2014)(YANG, G. *et al.*, 2017)(ASRI *et al.*, 2017)(HAN; FANG, 2019).

Porém, o efeito do eletropolimento nas características superficiais e no comportamento eletroquímico em ligas contendo Ti, Nb e Zr é relatado em apenas um artigo de Simka *et al.* (2012) no qual estudou-se a liga Ti13Nb13Zr que passou por tratamento eletroquímico em banho de ácido sulfúrico, etileno glicol e ácido fluorídrico (semelhante ao utilizado no presente trabalho). Nesse estudo, através de espectroscopia de impedância eletroquímica em solução de NaCl (5%), os autores identificaram que ocorreu um aumento da resistência à corrosão da liga atribuindo este fato à diferença na morfologia, composição e na rugosidade da camada de óxido de Ti, Nb e Zr formada na superfície.

No presente trabalho o comportamento eletroquímico da superfície eletropolida foi avaliado a partir das curvas de polarização potenciodinâmica, sendo as amostras submetidas a uma variação de potencial de -400mV a +400mV em relação ao E_{OCP} , conforme apresentado na **Figura 35**.

Figura 35 Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras de Ti6Al4V e Ti26Zr24Nb para a uma variação de potencial de -400 mV a +400 mV em relação ao E_{OCP} .



Simka *et al.* (2012) também verificaram que o E_{CORR} da liga NiTi, em ensaio de polarização em solução fisiológica Tyrode, se desloca para potenciais mais nobres quando realizado eletropolimento (de -317 mV_{Ag|AgCl} na condição sem eletropolimento para -311 mV_{Ag|AgCl} na condição com eletropolimento) com i_{CORR} passando de $0,32 \cdot 10^{-6}$ A/cm² (sem eletropolimento) para $0,10 \cdot 10^{-7}$ A/cm² (com eletropolimento) e resultando em uma pequena melhora na resistência à corrosão de ligas de titânio. Outros estudos também apresentam resultados de ensaios de polarização de Nb puro em solução de Ringer onde verificou-se que, após o eletropolimento, o E_{CORR} se desloca para potenciais mais nobres que o apresentado na condição sem eletropolimento (de -183 mV_{ECS} para 0 mV_{ECS}) com i_{CORR} na ordem de 10^{-7} A/cm² (tanto na condição sem quanto com eletropolimento) melhorando a resistência à corrosão do Nb. Processos adicionais de anodização levam a um desempenho ainda melhor do Nb em corrosão, deslocando seu E_{CORR} para valores próximos a $+150$ mV_{ECS} e o i_{CORR} passa da ordem de 10^{-7} A/cm² para a ordem de grandeza de 10^{-9} A/cm² após anodização, indicando grande potencial no uso da anodização como um processo adicional ao eletropolimento. (SOWA *et al.*, 2014)

O eletropolimento do Ti6Al4V, obtido a partir de metalurgia do pó, também é relatado pela literatura recente como apresentando resultados melhores na resistência à corrosão, em solução de Hanks, com redução do i_{PASS} de $6,7 \cdot 10^{-6}$ A/cm² na condição sem eletropolimento

para $2,9 \cdot 10^{-6}$ A/cm² e com E_{CORR} se deslocando para potenciais mais nobres que o apresentado na condição sem eletropolimento (de -270 mV_{Ag|AgCl} para -225 mV_{Ag|AgCl} em média) (WU *et al.*, 2019)

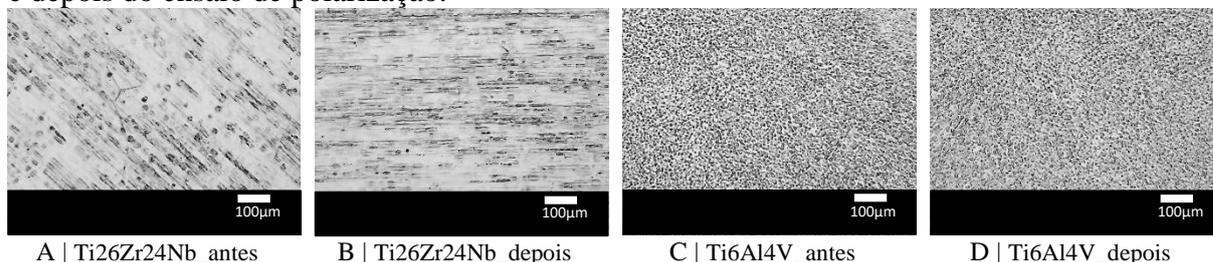
Da mesma forma que discutido para as amostras sem eletropolimento no item **2.3.2** do capítulo 2, os dados obtidos revelam que os valores de E_{OCP} são diferentes dos valores do E_{CORR} . A literatura relaciona este comportamento às mudanças que acontecem na camada de óxidos depois da varredura catódica, com a remoção parcial do filme de óxidos. (MUÑOZ; MISCHLER, 2007)(WANG, W.; MOHAMMADI; ALFANTAZI, 2012)

Da **Figura 35** verifica-se que, considerando a literatura recente, a liga Ti26Zr24Nb mantém sua resistência à corrosão apresentando um E_{CORR} variando de -400 mV_{ECS} a -380 mV_{ECS} o que corresponde a uma resistência à corrosão compatível com as demais ligas da família TiNbZr que apresentam E_{CORR} variando de -500 mV_{ECS} a -200 mV_{ECS}. No caso do Ti6Al4V o eletropolimento também provocou pequenas mudanças no E_{CORR} obtendo-se -170 mV_{ECS} após o eletropolimento, frente a valores na faixa de -250 mV_{ECS} a -150 mV_{ECS} na condição sem eletropolimento. Esta melhora pode também estar relacionada alteração de área superficial promovida pelo eletropolimento. (RIBEIRO *et al.*, 2013) (HACISALIHOGU *et al.*, 2014) (JEONG; CHOE, 2015) (PETRÁSOVÁ; LOSERTO VÁ, 2015)(HE, Y. H. *et al.*, 2016) (HUSSEIN, M. A. *et al.*, 2017) (CORDEIRO *et al.*, 2017) (BALDIN *et al.*, 2018)(IJAZ, M F *et al.*, 2018). De maneira geral, as correntes desenvolvidas foram muito baixas (justamente pela possível presença de óxidos resultantes do eletropolimento). Além disso, o eletropolimento não prejudicou o comportamento eletroquímico

Tanto o Ti26Zr24Nb quanto o Ti6Al4V apresentaram baixa densidade de corrente de corrosão e baixa densidade de corrente de passivação que se mantiveram na ordem de 10^{-8} A/cm² e, além disso, ambas as ligas apresentam comportamento passivo em ampla faixa e potenciais sem indicativos de pites nas amostras ensaiadas. Na região passiva também dá para perceber que pode ser que se formem micropites, mas o filme de óxido se reconstrói nesses pites e protege.

Imagens das superfícies eletropolidas das amostras de Ti6Al4V e Ti26Zr24Nb antes e após o ensaio de polarização são apresentadas na Imagens das superfícies das amostras eletropolidas de Ti6Al4V e Ti26Zr24Nb antes e depois do ensaio de polarização. **Figura 36.**

Figura 36 Imagens das superfícies das amostras eletropolidas de Ti6Al4V e Ti26Zr24Nb antes e depois do ensaio de polarização.



São limitadas as referências de estudos sobre os efeitos do eletropolimento no aumento da resistência à corrosão. No entanto, a presença de nanoestruturas de óxidos dos elementos constituintes das ligas de titânio tem sido relatada em diversos estudos onde objetiva-se uma superfície de óxidos nanotexturizada a partir do crescimento de óxidos (anodização) e não da dissolução (eletropolimento) a partir de eletrólito contendo flúor. Jeong, Choe e Brantley (2012), por exemplo, investigaram o comportamento eletroquímico em solução 0,9% NaCl de superfícies de ligas Ti35Nb3Zr, Ti35Nb5Zr, Ti35Nb7Zr e Ti35Nb10Zr, anodizadas em eletrólito contendo flúor, onde foi obtida uma superfície de textura nanotubular, cujas regiões passivas são mais estáveis e mais amplas do que as regiões passivas para as áreas não anodizadas, sugerindo que o filme misto de TiO_2 , Nb_2O_5 e ZrO_2 é estável. A partir dos testes de corrosão concluíram que as ligas Ti35NbxZr com presença de nanotubos têm alta resistência à polarização e baixa densidade de corrente na região passiva. Fatichi *et al.* (2019) também estudaram a resistência à corrosão de nanotubos em substratos Ti35Nb2Zr e Ti35Nb4Zr e, via ensaio de impedância, confirmaram que a superfície anodizada assegurou alta estabilidade eletroquímica em fluidos fisiológicos. Além disso, verificaram a presença de TiO_2 e dos óxidos Nb_2O_5 e ZrO_2 , via análise de XPS. Verificaram ainda, que um teor mais alto de Zr implicou em uma quantidade relativa maior de ZrO_2 , favorecendo a formação de uma estrutura nanotubular mais espessa. (LU *et al.*, 2018) avaliaram a resistência à corrosão de superfície nanoestruturada de Ti CP verificando a formação de um filme passivo devido a mudança de E_{OCP} na direção positiva levando a um aumento da resistência à corrosão pela diminuição da dissolução anódica do titânio obtendo potenciais de E_{CORR} e (i_{CORR}) de -565 mV_{ECS} ($0,55 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) e -734 mV_{ECS} ($1,16 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) para as condições nanoestruturada e não nanoestruturada, respectivamente.

Estas informações da literatura, demonstram que a obtenção de nanotexturas em ligas de titânio é bastante promissora em termos de melhora da resistência à corrosão. Porém, ainda é necessário ampliar os estudos na busca por parâmetros de processo que, na condição de

eletropolimento, propiciem a obtenção desta nanotextura com propriedades de rugosidade e molhabilidade que favoreçam os processos de osseointegração e que ainda promovam aumento da resistência à corrosão do material. No presente trabalho, a partir dos parâmetros de processo utilizados no ensaio de eletropolimento, foi possível verificar que há uma eficiência na obtenção de uma nanotextura da camada de óxidos pelo eletropolimento. Porém, essa nanotextura não se traduziu em melhora da resistência à corrosão, pois não se evidenciou variações significativas nos potenciais de corrosão, que, tanto antes quanto depois do eletropolimento, se mantiveram na faixa dos 160-170 mV_{ECS} para o Ti6Al4V e dos 350-400 mV_{ECS} para o Ti26Zr24Nb; tampouco nas densidades de corrente, tanto de corrosão quanto de passivação, que se mantiveram na ordem de 10⁻⁸ mA/cm² em ambas as ligas, tanto antes e quanto depois do eletropolimento.

Mesmo que o Ti6Al4V tenha apresentado uma nanotextura mais homogênea ao microscópio óptico com características de maior dissolução que a nanotextura apresentada pelo Ti26Zr24Nb, isso não influenciou nem em melhora nem em comprometimento da resistência à corrosão desta liga. Da mesma forma, a característica de menor dissolução apresentada pelo Ti26Zr24Nb resultou em uma nanotextura mais heterogênea com características que poderiam influenciar a formação preferencial de pites e resultar em redução da resistência à corrosão após o eletropolimento, porém, os parâmetros eletroquímicos não sofrem alterações significativas que permitam evidenciar comprometimento da resistência à corrosão desta liga após o eletropolimento.

3.4. CONCLUSÕES PARCIAIS

O Ti26Zr24Nb respondeu bem ao processo de eletropolimento apresentando resultados eficientes tanto em reduzir a rugosidade nanométrica da superfície de 23 nm para 6 nm, quanto na obtenção de uma superfície de alta molhabilidade com redução do ângulo de contato de 19° para 0°, o que corresponde a um aumento da molhabilidade. Estes dois parâmetros são relevantes para promover osseointegração.

Os parâmetros de eletropolimento utilizados foram muito eficientes em promover uma nanotexturização homogênea na superfície do Ti6Al4V. Estes mesmos parâmetros também foram capazes de promover uma nanotexturização na superfície do Ti26Zr24Nb, porém, neste caso, com características heterogêneas o que configura que ocorre uma dissolução menos intensa no Ti26Zr24Nb. Segundo a literatura, este comportamento está relacionado à composição química desta liga (rica em Zr e Nb) resultando na predominância da fase β que, caracteristicamente, também apresenta uma dissolução menos intensa que a fase α , que é a fase predominante no Ti6Al4V.

Os resultados obtidos demonstraram que a superfície nanotexturizada obtida para Ti26Zr24Nb apresenta características semelhantes às relatadas pela literatura em termos da obtenção de uma nanotextura na superfície de ligas de TiZrNb, porém, não suficientemente consistente para se afirmar que o eletropolimento provoca uma mudança significativa na resistência à corrosão da liga. Ou seja, apesar das modificações que ocorreram nas características superficiais, a amostra eletropolida de Ti26Zr24Nb apresentou uma pequenas alterações no comportamento eletroquímico com variação do E_{CORR} e (i_{CORR}) de -400 mV_{ECS} e ($0,90 \cdot 10^{-8}$ A/cm²), respectivamente, na condição sem eletropolimento para -350 mV_{ECS} ($0,30 \cdot 10^{-8}$ A/cm²), respectivamente, na condição com eletropolimento; mantendo as características de passividade, com i_{PASS} na ordem de 10^{-8} A/cm² em ampla faixa de potenciais; com grande capacidade de repassivação. A maior alteração no comportamento eletroquímico foi em relação ao potencial de circuito aberto, o qual tornou-se mais nobre se igualando ao apresentado pelo Ti6Al4V, também com eletropolimento.

Apesar de o eletropolimento ter resultado em uma dissolução mais acentuada no Ti6Al4V do que no Ti26Zr24Nb, a rugosidade do Ti26Zr24Nb, após o eletropolimento, foi menor à apresentada pelo Ti6Al4V. Por fim, o uso do eletropolimento, resultou em redução da molhabilidade e da rugosidade superficial em ambas as ligas sem comprometimento da resistência à corrosão, representando condições promissoras quanto para aplicação biomédica.

CONCLUSÃO FINAL

Neste trabalho foram estudadas a resistência à corrosão e ao desgaste para liga de titânio fase beta, não comercial, Ti₂₆Zr₂₄Nb. Da ampla pesquisa bibliográfica realizada, foi possível concluir que, apesar da grande variedade de composições propostas pelos diferentes grupos de pesquisa, ainda não há um consenso quanto a melhor combinação de elementos que seja capaz de estabelecer a relação adequada de propriedades e levar à ampla e sistemática substituição das atuais ligas comerciais (Ti₆Al₄V e TiNi) por novas ligas de titânio fase beta.

Foi verificado que a combinação dos elementos Ti, Nb, Zr e/ou Ta é a que apresenta resultados mais promissores na busca pela melhor relação entre as propriedades mecânicas, metalúrgicas e biológica. Desta forma, o Ti₂₆Zr₂₄Nb se insere neste contexto e se destaca pela combinação inovadora dos teores de Zr e Nb na sua composição, possibilitando que no presente trabalho fossem apresentados resultados de estudos inéditos de corrosão, desgaste e tribocorrosão obtidos a partir de uma parceria inovadora com um grupo de pesquisa internacional. A caracterização das amostras recebidas de Ti₂₆Zr₂₄Nb confirmou a composição química do material e apresentou resultados de dureza, microestrutura e rugosidade dentro das faixas esperadas para ligas de titânio fase beta, demonstrando que esta combinação de elementos atende aos requisitos desta família de ligas.

Desta forma, no presente trabalho, o uso do eletropolimento para obtenção de nanotexturas na superfície do Ti₂₆Zr₂₄Nb também constituiu um estudo inovador, especialmente, pelo potencial que este processo apresenta de se tornar um diferencial em relação a biocompatibilidade do material. O uso desta técnica permitiu a obtenção de melhores resultados em termos de rugosidade e molhabilidade, sem alterar o comportamento eletroquímico do Ti₂₆Zr₂₄Nb, representando portanto uma alternativa promissoras para as aplicação biomédica.

Por fim, após os estudos e resultados apresentados, pode-se concluir que o Ti₂₆Zr₂₄Nb apresenta composição química inovadora com comportamento eletroquímico dentro do esperado pela literatura para as ligas de titânio β , sem prejuízos a este comportamento na presença de nanotextura superficial. A grande capacidade de passivação na faixa de potenciais estudada se mantém tanto em superfícies submetidas ao eletropolimento, quanto naquelas sem eletropolimento, tornando, portanto, o comportamento eletroquímico do Ti₂₆Zr₂₄Nb comparável ao do Ti₆Al₄V.

Adicionalmente, o Ti₂₆Zr₂₄Nb também apresenta comportamento de desgaste a seco e em tribocorrosão comparável ao do Ti₆Al₄V, com a vantagem de apresentar menor geração de detritos e, conseqüentemente, menores riscos de liberação de íons que podem levar a processos inflamatórios no organismo.

Desta forma é possível concluir que o Ti₂₆Zr₂₄Nb apresenta comportamento eletroquímico, de desgaste e tribocorrosão que representa um grande potencial para aplicação como biomaterial, especialmente em substituição ao Ti₆Al₄V, sendo, portanto, recomendados estudos complementares de em relação ao seu comportamento de biocompatibilidade.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Realizar estudos de biocompatibilidade *in vitro*;
2. Propor diferentes parâmetros de eletropolimento para o Ti₂₆Zr₂₄Nb, avaliando os efeitos sobre a morfologia e propriedades da superfície bem como, o comportamento em corrosão, tribocorrosão e biocompatibilidade;
3. Estudar a possibilidade de novos tratamentos térmicos com solubilização e envelhecimento visando aumentar a dureza e reduzir ainda mais o desgaste.

ARTIGOS

Artigo publicado:

DA SILVA, Fabiana Lopes *et al.* A New Ternary Alloy Ti26Zr24Nb for Biomedical Application: Behavior in Corrosion, Wear, and Tribocorrosion. **Journal of Bio- and Tribocorrosion**, [s. l.], v. 6, n. 3, p. 86, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40735-020-00376-5>

Journal of Bio- and Tribocorrosion (2020) 6:86
<https://doi.org/10.1007/s40735-020-00376-5>



A New Ternary Alloy Ti26Zr24Nb for Biomedical Application: Behavior in Corrosion, Wear, and Tribocorrosion

Fabiana Lopes da Silva¹  · Leonardo Marasca Antonini² · Maria Rita Ortega Vega² · Cesar Aguzzoli³ · Célia de Fraga Malfatti²

Received: 22 February 2020 / Revised: 28 April 2020 / Accepted: 21 May 2020
 © Springer Nature Switzerland AG 2020

Abstract
 Titanium (Ti)-based alloys with only β -phase have arisen the interest of academics and industrials for bone implants due to their mechanical properties close to those of hard tissues, and for the capability of allowing with β -stabilizers, totally biocompatible elements like Nb, Ta, and Zr. However, there is no consensus about the most adequate composition and, in many cases, tribocorrosion behavior is not considered during their development. New ternary alloy Ti26Zr24Nb as biomaterial is the matter of study of this work regarding wear and corrosion resistances, and the tribocorrosion behavior of this alloy in contact with pH 7, deaerated Hanks solution at 37 °C to simulate a body fluid. All samples have had surface prepared according to the same protocol and a substrate characterization previously and after the electrochemical, dry wear, and tribocorrosion experiments. Results showed high corrosion resistance, with constant open circuit potential (~ -200 mV) and low corrosion current density ($\sim 0.9 \times 10^{-8}$ A/cm²) and important pitting resistance, as well as higher coefficient of friction (COF) for both wear (0.69) and tribocorrosion (0.65) tests than those reported in the literature and, additionally, less wear under tribocorrosion condition compared to dry wear test.

Keywords Biotribocorrosion · Biomaterial · Ti- β · Ti26Zr24Nb

1 Introduction

Advances in medicine, science, and engineering are constant and instigate to the development of new technologies and materials for biomedical applications, with important focus on biocompatibility, microstructure, and mechanical properties.

Ti and its alloys are widely used in biomedical applications, due to their properties namely mechanical resistance, corrosion resistance, and biocompatibility, especially commercially pure titanium (cp Ti) and Ti6Al4V. But trade-offs like V toxicity, Ni hypersensitivity, and the relationship between Al and Alzheimer disease have been reported and for this reason efforts point out towards the development of toxic elements-free Ti alloys [1–6]. Following this line, studies with exclusively β -phase Ti alloys are remarkable, since the stability of these alloys is enhanced with the use of elements that also present high biocompatibility. The exclusive presence of β -phase aids with the increase of corrosion resistance, high biocompatibility, and Young modulus close to those of hard tissues, compared to the traditional Ti alloys [7].

Several works report the development of binary Ti alloy with β -phase stabilizer and non-toxic elements, such as TiHf, TiTa, TiMo, TiZr, and TiNb, and these same works also report that the elements Ti, Au, Sn, Ta, Nb, Ru, and Zr are classified as highly biocompatible, based on experimental evidences [1–5].

According to Brailovski et al. [6], Ta and Nb are considered strong β -phase stabilizers as alternative alloy elements for Ti. Ribeiro et al. [11] point out that despite new

 Fabiana Lopes da Silva
fabiana.silva@caxias.ifrs.edu.br

¹ IFRS, Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul, Campus Caxias do Sul, Rua Avelino Antônio de Souza, 1730, Bairro Nossa Senhora de Fátima, Caxias Do Sul, RS 95043-700, Brazil

² LAPEC/PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, Prédio 43427, Sala 232, Porto Alegre, RS 91501-970, Brazil

³ UCS, Universidade de Caxias do Sul, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130, Bairro Petrópolis, Caxias do Sul, RS 95070-560, Brazil

Published online: 09 June 2020 

Artigo em construção:

Os dados apresentados no capítulo 3 fazem parte de um artigo que está em construção, no qual está se buscando viabilizar a realização de ensaios bio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALADJEM, A. Anodic oxidation of titanium and its alloys. **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 8, n. 5, p. 688–704, 1973. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF00561225>
- ALBREKTSSON, T.; JOHANSSON, C. Osteoinduction, osteoconduction and osseointegration. **European Spine Journal**, [s. l.], v. 10, p. S96–S101, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s005860100282>
- ALBREKTSSON, T; WENNERBERG, A. Oral implant surfaces: Part 1-review focusing on topographic and chemical properties of different surfaces and in vivo responses to them. **International Journal of Prosthodontics**, [s. l.], v. 17, n. 5, p. 536–543, 2004. Disponível em: <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-5444236172&partnerID=40&md5=9db08870f601c56b43fc4387d6737e22>
- ALVES, V. A. *et al.* In situ impedance spectroscopy study of the electrochemical corrosion of Ti and Ti-6Al-4V in simulated body fluid at 25°C and 37°C. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 51, n. 10, p. 2473–2482, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.06.035>
- ANSELME, K. Osteoblast adhesion on biomaterials. **Biomaterials**, [s. l.], v. 21, n. 7, p. 667–681, 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(99\)00242-2](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(99)00242-2)
- ANTONINI, Leonardo Marasca. **Avaliação do efeito de superfícies nanoestruturadas de Ti6Al4V na indução da osteogênese em células-tronco mesenquimais derivadas de medula óssea**. 144 f. 2016. - UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL – UFRGS, [s. l.], 2016.
- ANTONINI, Leonardo Marasca *et al.* Effect of Ti6Al4V surface morphology on the osteogenic differentiation of human embryonic stem cells. **Journal of Materials Research**, [s. l.], v. 32, n. 20, p. 3811–3821, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1557/jmr.2017.392>
- ASM INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE. **Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials**. In: ASTM HANDBOOK. [S. l.: s. n.], 2001. p. 3470. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0026-0576\(03\)90166-8](https://doi.org/10.1016/S0026-0576(03)90166-8)
- ASRI, R. I.M. *et al.* Corrosion and surface modification on biocompatible metals: A review. **Materials Science and Engineering C**, [s. l.], v. 77, p. 1261–1274, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.04.102>
- ASSIS, S. L.; WOLYNEC, S.; COSTA, I. The electrochemical behaviour of Ti-13Nb-13Zr alloy in various solutions. **Materials and Corrosion**, [s. l.], v. 59, n. 9, p. 739–743, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/maco.200804148>
- ASTM F2129-15. **Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements to Determine the Corrosion Susceptibility of Small Implant**[S. l.: s. n.], 2001. Seção November, p. 1–9. Disponível em: <https://doi.org/10.1520/F2129-08.Copyright>
- ATTABI, Selma *et al.* Electrochemical and Tribological Behavior of Surface-Treated Titanium Alloy Ti-6Al-4V. **Journal of Bio- and Tribo-Corrosion**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 2, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40735-018-0193-5>

BABILAS, Dorota *et al.* On the electropolishing and anodic oxidation of Ti-15Mo alloy. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 205, p. 256–265, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.218>

BAI, Y. *et al.* Electrochemical corrosion behavior of Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy in a simulated physiological environment. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 258, n. 8, p. 4035–4040, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.12.096>

BAKER, M. A. *et al.* **Nanocomposite hydroxyapatite formation on a Ti-13Nb-13Zr alloy exposed in a MEM cell culture medium and the effect of H₂O₂ addition.** [S. l.: s. n.], 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2008.08.008>

BALDIN, Estela K. Kerstner *et al.* Effect of sterilization processes on the properties of a silane hybrid coating applied to Ti6Al4V alloy. **Journal of Materials Research**, [s. l.], v. 33, n. 2, p. 161–177, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1557/jmr.2017.429>

BARRIL, S.; MISCHLER, S.; LANDOLT, D. Influence of fretting regimes on the tribocorrosion behaviour of Ti6Al4V in 0.9 wt.% sodium chloride solution. **Wear**, [s. l.], v. 256, n. 9–10, p. 963–972, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2003.11.003>

BERGER, Steffen; JAKUBKA, Florian; SCHMUKI, Patrik. Formation of hexagonally ordered nanoporous anodic zirconia. **Electrochemistry Communications**, [s. l.], v. 10, n. 12, p. 1916–1919, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.10.002>

BERTRAND, E. *et al.* Synthesis and characterisation of a new superelastic Ti-25Ta-25Nb biomedical alloy. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, [s. l.], v. 3, n. 8, p. 559–564, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2010.06.007>

BERTRAND, E.; CASTANY, P.; GLORANT, T. Investigation of the martensitic transformation and the damping behavior of a superelastic Ti-Ta-Nb alloy. **Acta Materialia**, [s. l.], v. 61, n. 2, p. 511–518, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.09.065>

BHUSHAN, Bharat. **MODERN TRIBOLOGY HANDBOOK. Materials Coatings, and Industrial Applications. Vol.2.** [S. l.: s. n.], 2001.

BIESIEKIERSKI, Arne *et al.* A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys. **Acta Biomaterialia**, [s. l.], v. 8, n. 5, p. 1661–1669, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.01.018>

BIESIEKIERSKI, Arne *et al.* An investigation of the mechanical and microstructural evolution of a TiNbZr alloy with varied ageing time. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 8, n. 1, p. 1–12, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-018-24155-y>

BOSSHARDT, Dieter D.; CHAPPUIS, Vivianne; BUSER, Daniel. Osseointegration of titanium, titanium alloy and zirconia dental implants: current knowledge and open questions. **Periodontology 2000**, [s. l.], v. 73, n. 1, p. 22–40, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/prd.12179>

BRAILOVSKI, V. *et al.* Bulk and porous metastable beta Ti–Nb–Zr(Ta) alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering: C**, [s. l.], v. 31, n. 3, p. 643–657, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2010.12.008>

BRAILOVSKI, V. *et al.* Mechanical properties of porous metastable beta Ti–Nb–Zr alloys for biomedical applications. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 577, p. S413–S417, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.12.157>

BRETT, P. M. *et al.* Roughness response genes in osteoblasts. **Bone**, [s. l.], v. 35, n. 1, p. 124–133, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bone.2004.03.009>

BRUNETTE, D.M.; TENGVALL, P.; TEXTOR, M.; THOMSEN, P. **Titanium in Medicine**. [S. l.: s. n.], 2001. ISSN 0954-4119. Disponível em: <https://doi.org/10.1243/0954411021536432>

BUENCONSEJO, Pio John S. *et al.* Shape memory behavior of Ti–Ta and its potential as a high-temperature shape memory alloy. **Acta Materialia**, [s. l.], v. 57, n. 4, p. 1068–1077, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.10.041>

BUENCONSEJO, Pio John S.; KIM, Hee Young; MIYAZAKI, Shuichi. Effect of ternary alloying elements on the shape memory behavior of Ti–Ta alloys. **Acta Materialia**, [s. l.], v. 57, n. 8, p. 2509–2515, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.02.007>

BUENCONSEJO, Pio John S.; KIM, Hee Young; MIYAZAKI, Shuichi. Novel β -TiTaAl alloys with excellent cold workability and a stable high-temperature shape memory effect. **Scripta Materialia**, [s. l.], v. 64, n. 12, p. 1114–1117, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2011.03.004>

BUSER, D. *et al.* Enhanced bone apposition to a chemically modified SLA titanium surface. **Journal of Dental Research**, [s. l.], v. 83, n. 7, p. 529–533, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1177/154405910408300704>

ÇAHA, I. *et al.* Degradation behavior of Ti-Nb alloys: Corrosion behavior through 21 days of immersion and tribocorrosion behavior against alumina. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 167, n. January, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108488>

CALDERON-MORENO, Jose Maria *et al.* Microstructural and mechanical properties, surface and electrochemical characterisation of a new Ti-Zr-Nb alloy for implant applications. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 612, p. 398–410, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.159>

CHEN, Xiaobo *et al.* Effect of surface roughness of Ti, Zr, and TiZr on apatite precipitation from simulated body fluid. **Biotechnology and Bioengineering**, [s. l.], v. 101, n. 2, p. 378–387, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/bit.21900>

CHEN, Xiaobo *et al.* In vitro behavior of human osteoblast-like cells (SaOS2) cultured on surface modified titanium and titanium-zirconium alloy. **Materials Science and Engineering C**, [s. l.], v. 31, n. 7, p. 1545–1552, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2011.07.003>

CHOUBEY, A.; BALASUBRAMANIAM, R.; BASU, B. Effect of replacement of V by Nb and Fe on the electrochemical and corrosion behavior of Ti-6Al-4V in simulated physiological environment. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 381, n. 1–2, p. 288–294, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.03.096>

CHOUBEY, Animesh; BASU, Bikramjit; BALASUBRAMANIAM, R. Tribological behaviour

of Ti-based alloys in simulated body fluid solution at fretting contacts. **Trends in Biomaterials and Artificial Organs**, [s. l.], v. 18, n. 2, p. 141–147, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.02.027>

CHUI, Pengfei *et al.* 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, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155693>

CIMPEAN, Anisoara *et al.* Osteoblast cell behavior on the new beta-type Ti-25Ta-25Nb alloy. **Materials Science and Engineering C**, [s. l.], v. 32, n. 6, p. 1554–1563, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.04.042>

COJOCARU, Vasile-Danut *et al.* Texture Evolution in a Ti-Ta-Nb Alloy Processed by Severe Plastic Deformation. **Jom**, [s. l.], v. 64, n. 5, p. 572–581, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11837-012-0312-6>

COJOCARU, V. D. *et al.* Texture in ultra-strength Ti-25Ta-25Nb alloy strips. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 576, p. 170–176, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.04.125>

CONSHOHOCKEN, West. Standard Terminology Relating to Wear and Erosion. [s. l.], v. G40-15, n. 2015, p. 1–9, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1520/G0040-13.2>

COOLS, Pieter; GEYTER, Nathalie De; VANDERLEYDEN, Els. Surface analysis of titanium cleaning and activation process non-thermal plasma versus other techniques.pdf. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, [s. l.], n. 34, p. 917–932, 2014.

CORDEIRO, Jairo M. *et al.* Development of binary and ternary titanium alloys for dental implants. **Dental Materials**, [s. l.], v. 33, n. 11, p. 1244–1257, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.dental.2017.07.013>

CORREA, D. R.N. *et al.* **Tribocorrosion behavior of β -type Ti-15Zr-based alloys**. [S. l.]: Elsevier, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.05.045>

CREMASCO, Alessandra *et al.* Effects of alloying elements on the cytotoxic response of titanium alloys. **Materials Science and Engineering C**, [s. l.], v. 31, n. 5, p. 833–839, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2010.12.013>

CUI, Yan *et al.* Microstructure and shape memory effect of Ti – 20Zr – 10Nb alloy. [s. l.], v. 527, n. 37, p. 652–656, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.08.063>

CVIJOVIĆ-ALAGIĆ, I. *et al.* Wear and corrosion behaviour of Ti-13Nb-13Zr and Ti-6Al-4V alloys in simulated physiological solution. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 53, n. 2, p. 796–808, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.11.014>

DE ALMEIDA, L. H. *et al.* Corrosion resistance of aged Ti-Mo-Nb alloys for biomedical applications. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 615, n. S1, p. S666–S669, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.173>

DE ASSIS, Sérgio Luiz; WOLYNEC, Stephan; COSTA, Isolda. Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 51, n. 8–9, p. 1815–1819, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.121>

DIOMIDIS, N. *et al.* Fretting-corrosion behavior of beta titanium alloys in simulated synovial fluid. **Wear**, [s. l.], v. 271, n. 7–8, p. 1093–1102, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2011.05.010>

DIOMIDIS, N. *et al.* Tribo-electrochemical characterization of metallic biomaterials for total joint replacement. **Acta Biomaterialia**, [s. l.], v. 8, n. 2, p. 852–859, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.09.034>

DRELICH, Jaroslaw *et al.* **Hydrophilic and superhydrophilic surfaces and materials**. [S. l.: s. n.], 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c1sm05849e>

DROB, Silviu Iulian *et al.* Corrosion Behaviour of Nitrogen-Implantation Ti-Ta-Nb Alloy in Physiological Solutions Simulating Real Conditions from Human Body. **Jom**, [s. l.], v. 67, n. 4, p. 818–829, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11837-015-1351-6>

DUBINSKIY, S. *et al.* In situ X-ray diffraction strain-controlled study of Ti–Nb–Zr and Ti–Nb–Ta shape memory alloys: crystal lattice and transformation features. **Materials Characterization**, [s. l.], v. 88, p. 127–142, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2013.12.008>

DUBINSKIY, S. *et al.* Structure and Properties of Ti-19.7Nb-5.8Ta Shape Memory Alloy Subjected to Thermomechanical Processing Including Aging. **Journal of Materials Engineering and Performance**, [s. l.], v. 22, n. 9, p. 2656–2664, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11665-013-0555-6>

DUBINSKIY, S M *et al.* Structure formation during thermomechanical processing of Ti-Nb-(Zr, Ta) alloys and the manifestation of the shape-memory effect. **The Physics of Metals and Metallography**, [s. l.], v. 112, n. 5, p. 503–516, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1134/S0031918X11050206>

EHTEMAM-HAGHIGHI, S *et al.* Evaluation of mechanical and wear properties of Ti_xNb₇Fe alloys designed for biomedical applications. **Materials & Design**, [s. l.], v. 111, p. 592–599, 2016. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.09.029>

EISENBARTH, E. *et al.* Biocompatibility of β -stabilizing elements of titanium alloys. **Biomaterials**, [s. l.], v. 25, n. 26, p. 5705–5713, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.01.021>

ELIAZ, Noam. **Degradation of Implant Materials**. Firsted. London: [s. n.], 2012.

FATICHI, Alberto Z *et al.* Self-organized TiO₂ nanotube layer on Ti–Nb–Zr alloys: growth, characterization, and effect on corrosion behavior. **Journal of Applied Electrochemistry**, [s. l.], v. 49, n. 11, p. 1079–1089, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10800-019-01345-8>

FERREIRA, Pricilla Costa *et al.* ALUMÍNIO COMO FATOR DE RISCO PARA A DOENÇA DE ALZHEIMER. **Latino-am Enfermagem**, [s. l.], v. 16, n. 1, 2008.

FILONOV, M R *et al.* A study of structure formation in Ti-Nb-Zr shape memory alloys for medical application. **Journal of Physics: Conference Series**, [s. l.], v. 291, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/291/1/012033>

FISCHER, Alfons; MISCHLER, Stefano. Tribocorrosion: fundamentals, materials. **JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS**, [s. l.], v. 39, n. 15, 2006.

FOWLER, Lee *et al.* Investigation of copper alloying in a TiZr-Cu alloy. **Materials**, [s. l.], v. 12, n. 22, p. 1–13, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma12223691>

FRUTOS, E. *et al.* Development of new β/α'' -Ti-Nb-Zr biocompatible coating with low Young's modulus and high toughness for medical applications. **Materials and Design**, [s. l.], v. 142, p. 44–55, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.01.014>

FU, Jie *et al.* Novel Ti-base superelastic alloys with large recovery strain and excellent biocompatibility. **Acta Biomaterialia**, [s. l.], v. 17, p. 56–67, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2015.02.001>

GAO, Ang *et al.* **Electrochemical surface engineering of titanium-based alloys for biomedical application**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.180>

GEETHA, M. *et al.* Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. **Progress in Materials Science**, [s. l.], v. 54, n. 3, p. 397–425, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.06.004>. Acesso em: 14 jul. 2014.

GERINGER, J. *et al.* Electrochemical Impedance Spectroscopy: Insights for fretting corrosion experiments. **Tribology International**, [s. l.], v. 68, p. 67–76, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2012.10.027>

GORDIN, D.M. *et al.* Synthesis, structure and electrochemical behavior of a beta Ti-12Mo-5Ta alloy as new biomaterial. **Materials Letters**, [s. l.], v. 59, n. 23, p. 2936–2941, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.09.063>

GRIGORESCU, Sabina *et al.* The two step nanotube formation on TiZr as scaffolds for cell growth. **Bioelectrochemistry**, [s. l.], v. 98, p. 39–45, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2014.03.002>

GRIGORESCU, Sabina *et al.* Various sized nanotubes on TiZr for antibacterial surfaces. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 270, p. 190–196, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.12.165>

GUO, Yong Yuan *et al.* In vitro corrosion resistance and cytotoxicity of novel TiNbTaZr alloy. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, [s. l.], v. 22, n. SUPPL. 1, p. s175–s180, 2012. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(12\)61705-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(12)61705-1)

GURAPPA, I. Characterization of different materials for corrosion resistance under simulated body fluid conditions. **Materials Characterization**, [s. l.], v. 49, n. 1, p. 73–79, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1044-5803\(02\)00320-0](https://doi.org/10.1016/S1044-5803(02)00320-0)

HABIBZADEH, Sajjad *et al.* Electrochemical polishing as a 316L stainless steel surface treatment method: Towards the improvement of biocompatibility. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 87, p. 89–100, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.06.010>

HACISALIHOGU, I. *et al.* Tribocorrosion properties of different type titanium alloys in

simulated body fluid. **Wear**, [s. l.], v. 332–333, p. 679–686, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2014.12.017>

HAGIHARA, Koji; NAKANO, Takayoshi. Experimental clarification of the cyclic deformation mechanisms of β -type Ti-Nb-Ta-Zr-alloy single crystals developed for the single-crystalline implant. **International Journal of Plasticity**, [s. l.], v. 98, p. 27–44, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2017.06.006>

HAN, Wei; FANG, Fengzhou. Fundamental aspects and recent developments in electropolishing. **International Journal of Machine Tools and Manufacture**, [s. l.], v. 139, n. June 2018, p. 1–23, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijmactools.2019.01.001>

HANAWA, Takao. In vivo metallic biomaterials and surface modification. **Materials Science and Engineering A**, [s. l.], v. 267, n. 2, p. 260–266, 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00101-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00101-X)

HANKS, John H; WALLACE, R.E. Relation of oxygen and temperature in the preservation of tissues by refrigeration. **Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine**, [s. l.], v. 71, p. 196–200, 1949.

HANSEN, Alana Witt *et al.* The Electrochemical Behavior of the NiTi Alloy in Different Simulated Body Fluids. [s. l.], v. 18, n. 1, p. 184–190, 2015.

HE, Yuanhuai *et al.* Microstructure evolution, mechanical properties and enhanced bioactivity of Ti-Nb-Zr based biocomposite by bioactive calcium pyrophosphate. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 720, p. 567–581, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.287>

HE, Y. H. *et al.* Microstructure evolution and enhanced bioactivity of Ti-Nb-Zr alloy by bioactive hydroxyapatite fabricated: Via spark plasma sintering. **RSC Advances**, [s. l.], v. 6, n. 103, p. 100939–100953, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c6ra22986g>

HIRANO, Mitsushiro; YAMANE, Misao; OHTSU, Naofumi. Surface characteristics and cell-adhesion performance of titanium treated with direct-current gas plasma comprising nitrogen and oxygen.pdf. **Applied Surface Science**, [s. l.], n. 354, p. 161–167, 2015.

HOEPPNER, D. W.; CHANDRASEKARAN, V. Fretting in orthopaedic implants: A review. **Wear**, [s. l.], v. 173, n. 1–2, p. 189–197, 1994. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(94\)90272-0](https://doi.org/10.1016/0043-1648(94)90272-0)

HOFFMANN, B *et al.* Einfluss einer TiO₂-Beschichtung auf Biokompatibilität, Korrosions- und Auslaugverhalten verschiedener Implantatlegierungen / Corrosion behaviour, metal release and biocompatibility of implant materials coated by TiO₂-sol gel chemistry. **Biomedical Engineering / Biomedizinische Technik**, Berlin, Boston, v. 50, n. 10, p. 320–329, 2005. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1515/BMT.2005.045>

HOFFMANN, Bettina; FELDMANN, Martina; ZIEGLER, Günter. Sol-gel and precursor-derived coatings with cover function on medical alloys. **Journal of Materials Chemistry**, [s. l.], v. 17, n. 38, p. 4034–4040, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/b707996f>

HORI, T. *et al.* Development of non-equiatomic Ti-Nb-Ta-Zr-Mo high-entropy alloys for metallic biomaterials. **Scripta Materialia**, [s. l.], v. 172, p. 83–87, 2019. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.07.011>

HOSODA, H. *et al.* Effects of short time heat treatment on superelastic properties of a Ti–Nb–Al biomedical shape memory alloy. **Materials Science and Engineering: A**, [s. l.], v. 438–440, p. 870–874, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.02.151>

HRYNIEWICZ, Tadeusz *et al.* Effect of magnetoelectropolishing on nanohardness and Young's modulus of titanium biomaterial. **Materials Letters**, [s. l.], v. 83, p. 69–72, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.06.010>

HUA, Nengbin *et al.* Mechanical, corrosion, and wear properties of biomedical Ti–Zr–Nb–Ta–Mo high entropy alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], n. xxxx, p. 157997, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157997>

HUSSEIN, Abdelrahman H *et al.* Biocompatibility of new Ti – Nb – Ta base alloys. **Materials Science & Engineering C**, [s. l.], v. 61, p. 574–578, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.12.071>

HUSSEIN, Mohamed A. *et al.* Electrochemical corrosion and in vitro bioactivity of nano-grained biomedical Ti-20Nb-13Zr alloy in a simulated body fluid. **Materials**, [s. l.], v. 11, n. 1, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma11010026>

HUSSEIN, Mohamed A.; MOHAMMED, Abdul Samad; AL-AQEELI, Naser. Wear characteristics of metallic biomaterials: A review. **Materials**, [s. l.], v. 8, n. 5, p. 2749–2768, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma8052749>

HYNOWSKA, A. *et al.* Nanostructured Ti-Zr-Pd-Si-(Nb) bulk metallic composites: Novel biocompatible materials with superior mechanical strength and elastic recovery. **Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials**, [s. l.], v. 103, n. 8, p. 1569–1579, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jbm.b.33346>

IJAZ, M.F. *et al.* Effect of Ta addition on the electrochemical behavior and functional fatigue life of metastable Ti-Zr-Nb based alloy for indwelling implant applications. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 748, p. 51–56, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.033>

IJAZ, M F *et al.* Effect of Ta addition on the electrochemical behavior and functional fatigue life of metastable Ti-Zr-Nb based alloy for indwelling implant applications. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 748, p. 51–56, 2018. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.033>

IJAZ, Muhammad Farzik *et al.* Effect of Sn addition on stress hysteresis and superelastic properties of a Ti–15Nb–3Mo alloy. **Scripta Materialia**, [s. l.], v. 72–73, p. 29–32, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.10.007>

INAEKYAN, K. *et al.* Comparative study of structure formation and mechanical behavior of age-hardened Ti–Nb–Zr and Ti–Nb–Ta shape memory alloys. **Materials Characterization**, [s. l.], v. 103, p. 65–74, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.03.016>

JAWED, S. F. *et al.* Strengthening mechanism and corrosion resistance of beta-type Ti-Nb-Zr-Mn alloys. **Materials Science and Engineering C**, [s. l.], v. 110, n. December 2019, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.110728>

JEONG, Yong Hoon; CHOE, Han Cheol. Electrochemical characteristics of cell cultured Ti-Nb-Zr alloys after nano-crystallized Si-HA coating. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, [s. l.], v. 15, n. 1, p. 185–188, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.8385>

JEONG, Yong Hoon; CHOE, Han Cheol; BRANTLEY, William A. Electrochemical and surface behavior of hydroxyapatite/Ti film on nanotubular Ti-35Nb-xZr alloys. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 258, n. 6, p. 2129–2136, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.03.086>

JHA, Himendra; HAHN, Robert; SCHMUKI, Patrik. Ultrafast oxide nanotube formation on TiNb, TiZr and TiTa alloys by rapid breakdown anodization. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 55, n. 28, p. 8883–8887, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.07.098>

JL, P. F. *et al.* Effect of Nb addition on the stability and biological corrosion resistance of Ti-Zr alloy passivation films. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 170, n. April, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108696>

JOBIN, M.; TABORELLI, M.; DESCOUTS, P. Surface properties of electropolished titanium and vanadium. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 72, n. 4, p. 363–372, 1993. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(93\)90374-K](https://doi.org/10.1016/0169-4332(93)90374-K)

KANETAKA, Hiroyasu *et al.* In Vitro Biocompatibility of Ni-Free Ti-Based Shape Memory Alloys for Biomedical Applications. **Materials Transactions**, [s. l.], v. 51, n. 10, SI, p. 1944–1950, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2010038>

KARTHEGA, M.; RAMAN, V.; RAJENDRAN, N. Influence of potential on the electrochemical behaviour of β titanium alloys in Hank's solution. **Acta Biomaterialia**, [s. l.], v. 3, n. 6, p. 1019–1023, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2007.02.009>

KEDDAM, Michel *et al.* New advances in triboelectrochemistry: from steady state to impedance of abraded stainless steel in acidic medium. **Journal of Solid State Electrochemistry**, [s. l.], v. 19, n. 9, p. 2591–2599, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10008-015-2914-8>

KEDDAM, Michel; PONTTHIAUX, Pierre; VIVIER, Vincent. Tribo-electrochemical impedance: A new technique for mechanistic study in tribocorrosion. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 124, p. 3–8, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.186>

KIM, D. G. *et al.* Fabrication and biocompatibility evaluation of porous Ti-Nb-based biomaterials with space holder by rapid sintering. **Materials Research Innovations**, [s. l.], v. 19, n. March, p. S1301–S1304, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1179/1432891715Z.0000000001491>

KIM, H.Y. *et al.* Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti–Nb binary alloys. **Acta Materialia**, [s. l.], v. 54, n. 9, p. 2419–2429, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.01.019>

KIM, Hee Young *et al.* Martensitic transformation and shape memory properties of Ti–Ta–Sn high temperature shape memory alloys. **Materials Science and Engineering: A**, [s. l.], v. 528, n. 24, p. 7238–7246, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.06.021>

KIM, Jae-hyun *et al.* Martensitic transformation behavior of Ti–Ni–Sn alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 577, p. S200–S204, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.01.009>

KIM, Jae-hyun *et al.* Microstructures and martensitic transformation behavior of Ti–Ni–Sn alloys. **Scripta Materialia**, [s. l.], v. 65, n. 7, p. 608–610, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2011.06.040>

KOBAYASHI, Equo *et al.* Mechanical properties of the binary titanium–zirconium alloys and their potential for biomedical materials. **Journal of Biomedical Materials Research**, [s. l.], v. 29, n. 8, p. 943–950, 1995. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jbm.820290805>

KONOPATSKII, A. S. *et al.* Experimental Search for Chemical Compositions of Superelastic Titanium Alloys with Enhanced Functional Properties. **Metal Science and Heat Treatment**, [s. l.], v. 61, n. 5–6, p. 333–339, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11041-019-00426-x>

KONOPATSKY, A. S. *et al.* Ternary Ti–Zr–Nb and quaternary Ti–Zr–Nb–Ta shape memory alloys for biomedical applications: Structural features and cyclic mechanical properties. **Materials Science and Engineering A**, [s. l.], v. 702, n. May, p. 301–311, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.07.046>

KOPOVA, Ivana *et al.* Newly developed Ti–Nb–Zr–Ta–Si–Fe biomedical beta titanium alloys with increased strength and enhanced biocompatibility. **Materials Science and Engineering C**, [s. l.], v. 60, p. 230–238, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.11.043>

KOWALSKI, Damian; KIM, Doohun; SCHMUKI, Patrik. TiO₂ nanotubes, nanochannels and mesosponge: Self-organized formation and applications. **Nano Today**, [s. l.], v. 8, n. 3, p. 235–264, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2013.04.010>

KUDRYASHOVA, A. *et al.* Effect of a combined thermomechanical treatment on the microstructure, texture and superelastic properties of Ti–18Zr–14Nb alloy for orthopedic implants. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 843, p. 1–11, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156066>

LANDOLT, D. Electrochemical and materials aspects of tribocorrosion systems. **Journal of Physics D: Applied Physics**, [s. l.], v. 39, n. 15, p. 3121–3127, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/15/S01>

LANDOLT, D.; MISCHLER, S.; STEMP, M. Electrochemical methods in tribocorrosion: A critical appraisal. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 46, n. 24–25, p. 3913–3929, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00679-X](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00679-X)

LARSSON WEXELL, Cecilia *et al.* Electropolished Titanium Implants with a Mirror-Like Surface Support Osseointegration and Bone Remodelling. **Advances in Materials Science and Engineering**, [s. l.], v. 2016, n. i, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2016/1750105>

LE GUÉHENNEC, L. *et al.* Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration. **Dental Materials**, [s. l.], v. 23, n. 7, p. 844–854, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.dental.2006.06.025>

LEE, Yoon Seok *et al.* Differences in wear behaviors at sliding contacts for β -type and $(\alpha + \beta)$ -

type titanium alloys in Ringer's solution and air. **Materials Transactions**, [s. l.], v. 56, n. 3, p. 317–326, 2015a. Disponível em: <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2014365>

LEE, Yoon Seok *et al.* Differences in wear behaviors at sliding contacts for β -type and ($\alpha + \beta$)-type titanium alloys in Ringer's solution and air. **Materials Transactions**, [s. l.], v. 56, n. 3, p. 317–326, 2015b. Disponível em: <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2014365>

LEVASHOV, E. A. *et al.* Nanostructured titanium alloys and multicomponent bioactive films: Mechanical behavior at indentation. **Materials Science and Engineering A**, [s. l.], v. 570, p. 51–62, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.01.034>

LEVASHOV, E. A. *et al.* Structure and mechanical behavior during indentation of biocompatible nanostructured titanium alloys and coatings. **Metallurgist**, [s. l.], v. 56, n. 5, p. 1–13, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11015-012-9589-5>

LEYENS, Christoph; PETERS, Manfred. **Titanium and Titanium Alloys**. [S. l.: s. n.], 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/3527602119>

LI, Bo Qiong; LI, Xin Cheng; LU, Xing. Microstructure and compressive properties of porous Ti-Nb-Ta-Zr alloy for orthopedic applications. **Journal of Materials Research**, [s. l.], v. 34, n. 24, p. 4045–4055, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.361>

LI, Xiang *et al.* Modified surface morphology of a novel Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn titanium alloy via anodic oxidation for enhanced interfacial biocompatibility and osseointegration. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, [s. l.], v. 144, p. 265–275, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2016.04.020>

LIU, Xuanyong; CHU, Paul K.; DING, Chuanxian. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. **Materials Science and Engineering R: Reports**, [s. l.], v. 47, n. 3–4, p. 49–121, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mser.2004.11.001>

LIU, X. H. *et al.* Cytocompatibility and early osseointegration of nanoTiO₂-modified Ti-24Nb-4 Zr-7.9 Sn surfaces. **Materials Science and Engineering C**, [s. l.], v. 48, p. 256–262, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.12.011>

LIU, Ying *et al.* Tribological behaviors of a Ni-free Ti-based bulk metallic glass in air and a simulated physiological environment. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 766, p. 1030–1036, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.023>

LONG, M; RACK, H J. Titanium alloys in total joint replacement--a materials science perspective. **Biomaterials**, [s. l.], v. 19, n. 18, p. 1621–1639, 1998. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(97\)00146-4](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(97)00146-4)

LU, Jinwen *et al.* Applied Surface Science Electrochemical corrosion characteristics and biocompatibility of nanostructured titanium for implants. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 434, p. 63–72, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.10.168>

LÜTJERING, G.; WILLIAMS, J.C. Titanium : Engineering Materials and Processes. **Edition SPRINGER**, [s. l.], v. second edi, p. 1–442, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-3-540-73036-1>

MAJUMDAR, P.; SINGH, S. B.; CHAKRABORTY, M. Wear response of heat-treated Ti-13Zr-13Nb alloy in dry condition and simulated body fluid. **Wear**, [s. l.], v. 264, n. 11–12, p. 1015–1025, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2007.08.005>

MANHABOSCO, T. M. *et al.* Tribological, electrochemical and tribo-electrochemical characterization of bare and nitrided Ti6Al4V in simulated body fluid solution. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 53, n. 5, p. 1786–1793, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.01.057>

MARCZEWSKI, Mateusz *et al.* Crystal structure evolution, microstructure formation, and properties of mechanically alloyed ultrafine-grained Ti-Zr-Nb alloys at $36 \leq \text{Ti} \leq 70$ (at. %). **Materials**, [s. l.], v. 13, n. 3, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma13030587>

MARTINS, D.Q. *et al.* Solute segregation and its influence on the microstructure and electrochemical behavior of Ti–Nb–Zr alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 478, n. 1–2, p. 111–116, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.11.030>

MARTINS, Danielle Q. *et al.* Effects of Zr content on microstructure and corrosion resistance of Ti-30Nb-Zr casting alloys for biomedical applications. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 53, n. 6, p. 2809–2817, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.10.060>

MATHEW, M. T. *et al.* Significance of tribocorrosion in biomedical applications: Overview and current status. **Advances in Tribology**, [s. l.], v. 2009, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2009/250986>

MATHEW, M. T. *et al.* Tribocorrosion behavior of CoCrMo alloy for hip prosthesis as a function of loads: A comparison between two testing systems. **Wear**, [s. l.], v. 271, n. 9–10, p. 1210–1219, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2011.01.086>

MEHDI, M.; FAROKHZADEH, K.; EDRISY, A. **Dry sliding wear behavior of superelastic Ti-10V-2Fe-3Al β -titanium alloy**. [S. l.: s. n.], 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2015.12.006>

MEIRELLES, Luiz *et al.* Nano hydroxyapatite structures influence early bone formation. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, [s. l.], v. 87, n. 2, p. 299–307, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jbm.a.31744>

MENDES, Marcio W.D. *et al.* A new titanium based alloy Ti-27Nb-13Zr produced by powder metallurgy with biomimetic coating for use as a biomaterial. **Materials Science and Engineering C**, [s. l.], v. 63, p. 671–677, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.03.052>

METIKOŠ-HUKOVIĆ, M.; KWOKAL, A.; PILJAC, J. The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution. **Biomaterials**, [s. l.], v. 24, n. 21, p. 3765–3775, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00252-7](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00252-7)

MILOŠEV, Ingrid *et al.* Electrochemical properties, chemical composition and thickness of passive film formed on novel Ti-20Nb-10Zr-5Ta alloy. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 99, p. 176–189, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.03.086>

MINAGAR, Sepideh *et al.* **A review of the application of anodization for the fabrication of**

nanotubes. [S. l.]: Acta Biomaterialia, 2012.

MISCHLER, S. Triboelectrochemical techniques and interpretation methods in tribocorrosion: A comparative evaluation. **Tribology International**, [s. l.], v. 41, n. 7, p. 573–583, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2007.11.003>

MIYAZAKI, S.; KIM, H.Y.; HOSODA, H. Development and characterization of Ni-free Ti-base shape memory and superelastic alloys. **Materials Science and Engineering: A**, [s. l.], v. 438–440, p. 18–24, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.02.054>

MORAIS, Liliane Siqueira De; GUIMARÃES, Glauco Serra; ELIAS, Carlos Nelson. Liberação de íons por biomateriais metálicos. **Revista Dental Press de Ortodontia e Ortopedia Facial**, [s. l.], v. 12, p. 48–53, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1415-54192007000600006>

MORE, N. S. *et al.* Tribocorrosion behavior of beta titanium alloys in physiological solutions containing synovial components. **Materials Science and Engineering C**, [s. l.], v. 31, n. 2, p. 400–408, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2010.10.021>

MUÑOZ, A. Igual; MISCHLER, S. Interactive Effects of Albumin and Phosphate Ions on the Corrosion of CoCrMo Implant Alloy. **Journal of The Electrochemical Society**, [s. l.], v. 154, n. 10, p. C562, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1149/1.2764238>

MURAYAMA, Yonosuke; SHIOIRI, Hiroto. Phase stability and mechanical properties of metastable ti-x-sn-zr (X=cr, nb or fe) alloys. **Materials Science Forum**, [s. l.], v. 941 MSF, p. 1228–1231, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.941.1228>

NAG, S.; BANERJEE, R.; FRASER, H. L. Microstructural evolution and strengthening mechanisms in Ti-Nb-Zr-Ta, Ti-Mo-Zr-Fe and Ti-15Mo biocompatible alloys. **Materials Science and Engineering C**, [s. l.], v. 25, n. 3, p. 357–362, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2004.12.013>

NAGARAM, Anok Babu; EBEL, Thomas. Development of Ti-22Nb-xZr using Metal injection moulding for biomedical applications. **Key Engineering Materials**, [s. l.], v. 704, p. 334–342, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.704.334>

NARITA, Kengo *et al.* Effect of heterogeneous precipitation caused by segregation of substitutional and interstitial elements on mechanical properties of a β -type Ti alloy. **Materials Science and Engineering A**, [s. l.], v. 643, p. 109–118, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.07.002>

NIEMEYER, T.C. *et al.* Corrosion behavior of Ti–13Nb–13Zr alloy used as a biomaterial. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 476, n. 1–2, p. 172–175, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.09.026>

NIENDORF, T. *et al.* Functional and structural fatigue of titanium tantalum high temperature shape memory alloys (HT SMAs). **Materials Science and Engineering: A**, [s. l.], v. 620, p. 359–366, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.10.038>

NIINOMI, Mitsuo. Recent titanium R&D for biomedical applications in japan. **Jom**, [s. l.], v. 51, n. 6, p. 32–34, 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11837-999-0091-x>

NNAMCHI, Paul S. First principles studies on structural, elastic and electronic properties of new TiMoNbZr alloys for biomedical applications. **Materials and Design**, [s. l.], v. 108, p. 60–67, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.06.066>

NOCIVIN, Anna *et al.* X-ray Diffraction Study and Texture Evolution for a Ti-Nb-Ta Biomedical Alloy Processed by Accumulative Roll Bonding. **Journal of Materials Engineering and Performance**, [s. l.], v. 24, n. 4, p. 1587–1601, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11665-015-1414-4>

NUNOME, Shoko *et al.* Invitro evaluation of biocompatibility of Ti-Mo-Sn-Zr superelastic alloy. **Journal of Biomaterials Applications**, [s. l.], v. 30, n. 1, p. 119–130, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1177/0885328215569892>

OLIVEIRA, Luciana Soares de Andrade Freitas *et al.* **Biomateriais com aplicação na regeneração óssea – método de análise e perspectivas futuras**. [S. l.: s. n.], 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1613/jair.301>.

OSHIDA, Yoshiki. **Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials**. Revisadaed. [S. l.]: Elsevier, 2010.

OZAN, Sertan *et al.* New Ti-Ta-Zr-Nb alloys with ultrahigh strength for potential orthopedic implant applications. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, [s. l.], v. 75, n. May, p. 119–127, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2017.07.011>

PANTAROTO, Heloisa Navarro *et al.* Proteome analysis of the salivary pellicle formed on titanium alloys containing niobium and zirconium. **Biofouling**, [s. l.], v. 35, n. 2, p. 173–186, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/08927014.2019.1580360>

PETASCH, W *et al.* Low-pressure plasma cleaning: a process for precision cleaning applications. [s. l.], v. 97, p. 176–181, 1997.

PETRÁSOVÁ, Ivana; LOSERTO VÁ, Monika. Electrochemical behavior of biocompatible alloys. **Materiali in Tehnologije**, [s. l.], v. 49, n. 2, p. 207–211, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.17222/mit.2013.218>

PINA, Guiñón. V. *et al.* Tribocorrosion behavior of beta titanium biomedical alloys in phosphate buffer saline solution. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, [s. l.], v. 46, p. 59–68, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2015.02.016>

PONTHIAUX, P. *et al.* Electrochemical techniques for studying tribocorrosion processes. **Wear**, [s. l.], v. 256, n. 5, p. 459–468, 2004. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(03\)00556-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(03)00556-8)

POUILLEAU, J. *et al.* Structure and composition of passive titanium oxide films. **Materials Science and Engineering B**, [s. l.], v. 47, n. 3, p. 235–243, 1997. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(97\)00043-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(97)00043-3)

PRANDO, Davide *et al.* **Corrosion of titanium: Part 1: Aggressive environments and main forms of degradation**. [S. l.: s. n.], 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.5301/jabfm.5000387>

PROKOSHKIN, S. *et al.* Formation of nanostructures in thermomechanically-treated Ti–Ni and Ti–Nb-(Zr, Ta) SMAs and their roles in martensite crystal lattice changes and mechanical behavior. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 577, p. S418–S422, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.12.153>. Acesso em: 27 fev. 2016.

RAMOS, Leandro Brunholi *et al.* Tribocorrosion and electrochemical behavior of DIN 1.4110 martensitic stainless steels after cryogenic heat treatment. **Materials Research**, [s. l.], v. 20, n. 2, p. 460–468, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0341>

RATNER, Buddy D. *et al.* **Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine**. 1st. ed. [S. l.]: Elsevier, 1996. ISSN 1098-6596.v. 1 Disponível em: <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>

REGONINI, D. *et al.* A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes. **Materials Science and Engineering R: Reports**, [s. l.], v. 74, n. 12, p. 377–406, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mser.2013.10.001>

REVATHI, A. *et al.* Current advances in enhancement of wear and corrosion resistance of titanium alloys – a review. **Materials Technology**, [s. l.], v. 31, n. 12, p. 696–704, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10667857.2016.1212780>

RIBEIRO, Ana Lúcia Roselino *et al.* Are new TiNbZr alloys potential substitutes of the Ti6Al4V alloy for dental applications? An electrochemical corrosion study. **Biomedical Materials (Bristol)**, [s. l.], v. 8, n. 6, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1748-6041/8/6/065005>

RIBEIRO, Ana Lúcia Roselino. **Corrosão e tribocorrosão de novas ligas Ti35Nb5Zr e Ti35Nb10Zr em saliva artificial**. 2012. [s. l.], 2012.

RIVARD, J. *et al.* Fabrication, morphology and mechanical properties of Ti and metastable Ti-based alloy foams for biomedical applications. **Materials Science and Engineering C**, [s. l.], v. 45, p. 421–433, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.09.033>

RMI TITINIUM COMPANY. **Titanium Alloy Guide**. [S. l.: s. n.], 2000. Disponível em: www.smt.sandvik.com.

ROKOSZ, Krzysztof *et al.* Development of copper-enriched porous coatings on ternary Ti-Nb-Zr alloy by plasma electrolytic oxidation. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, [s. l.], v. 89, n. 9–12, p. 2953–2965, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00170-016-9206-z>

ROKOSZ, Krzysztof *et al.* Investigation of porous coatings obtained on Ti-Nb-Zr-Sn alloy biomaterial by plasma electrolytic oxidation: characterisation and modelling. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, [s. l.], v. 87, n. 9–12, p. 3497–3512, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00170-016-8692-3>

ROY, Poulomi; BERGER, Steffen; SCHMUKI, Patrik. TiO₂ nanotubes: Synthesis and applications. **Angewandte Chemie - International Edition**, [s. l.], v. 50, n. 13, p. 2904–2939, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.201001374>

SADIQ, K; BLACK, R A; STACK, M M. Bio-tribocorrosion mechanisms in orthopaedic devices: Mapping the micro-abrasion-corrosion behaviour of a simulated CoCrMo hip

replacement in calf serum solution. **Wear**, [s. l.], v. 316, n. 1–2, p. 58–69, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2014.04.016>

SALAS, L. *et al.* Tribocorrosion and corrosion behavior of quaternary Ti-24Nb-xZr-ySn alloys in SBF. **Materials Letters**, [s. l.], v. 283, p. 8–10, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128903>

SCHUH, A. *et al.* Second generation (low modulus) titanium alloys in total hip arthroplasty. **Materialwissenschaft und Werkstofftechnik**, [s. l.], v. 38, n. 12, p. 1003–1007, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/mawe.200700230>

SEIXAS, M R *et al.* Study of a new titanium alloy for orthodontic applications. **Dental Materials**, [s. l.], v. 29, Supple, n. 0, p. e64, 2013. Disponível em: <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2013.08.132>

SHEREMET'EV, V. A. *et al.* Advanced Technology for Preparing Bar from Medical Grade Ti-Zr-Nb Superelastic Alloy Based on Combination of Radial-Shear Rolling and Rotary Forging. **Metallurgist**, [s. l.], v. 63, n. 1–2, p. 51–61, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11015-019-00793-z>

SHEREMET'EV, V. A. *et al.* Mechanical and electrochemical characteristics of thermomechanically treated superelastic Ti-Nb-(Ta, Zr) alloys. **Metal Science and Heat Treatment**, [s. l.], v. 55, p. 100–108, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11041-013-9588-6>

SHEREMET'YEV, V. *et al.* Functional fatigue behavior of superelastic beta Ti-22Nb-6Zr(at%) alloy for load-bearing biomedical applications. **Materials Science and Engineering C**, [s. l.], v. 58, p. 935–944, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.09.060>

SHEREMET'YEV, V. A. *et al.* Investigation of the structure stability and superelastic behavior of thermomechanically treated Ti-Nb-Zr and Ti-Nb-Ta shape-memory alloys. **The Physics of Metals and Metallography**, [s. l.], v. 116, n. 4, p. 413–422, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1134/S0031918X15040158>

SHEREMET'YEV, Vadim *et al.* **Structural, physical, chemical, and biological surface characterization of thermomechanically treated Ti-Nb-based alloys for bone implants.** [S. l.: s. n.], 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jbm.b.34419>

SIMKA, Wojciech *et al.* Electropolishing and passivation of NiTi shape memory alloy. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 55, n. 7, p. 2437–2441, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.11.097>

SIMKA, Wojciech *et al.* Formation of bioactive coatings on Ti-13Nb-13Zr alloy for hard tissue implants. **RSC Advances**, [s. l.], v. 3, n. 28, p. 11195–11204, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c3ra23256e>

SIMKA, Wojciech *et al.* Surface & Coatings Technology Electrochemical polishing of Ti – 13Nb – 13Zr alloy. [s. l.], v. 213, p. 239–246, 2012.

SOWA, Maciej *et al.* Influence of electropolishing and anodic oxidation on morphology, chemical composition and corrosion resistance of niobium. **Materials Science and Engineering C**, [s. l.], v. 42, p. 529–537, 2014. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.05.065>

STENLUND, Patrik *et al.* Bone response to a novel Ti-Ta-Nb-Zr alloy. **Acta Biomaterialia**, [s. l.], v. 20, p. 165–175, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2015.03.038>

STRÁSKÝ, Josef *et al.* Increasing strength of a biomedical Ti-Nb-Ta-Zr alloy by alloying with Fe, Si and O. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, [s. l.], v. 71, n. April, p. 329–336, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2017.03.026>

SUL, Young Taeg *et al.* The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes. **Medical Engineering and Physics**, [s. l.], v. 23, n. 5, p. 329–346, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1350-4533\(01\)00050-9](https://doi.org/10.1016/S1350-4533(01)00050-9)

SVANBORG, Lory Melin; ANDERSSON, Martin; WENNERBERG, Ann. Surface characterization of commercial oral implants on the nanometer level. **Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials**, [s. l.], v. 92, n. 2, p. 462–469, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jbm.b.31538>

TANAKA, Y. *et al.* Characterization of air-formed surface oxide film on Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr alloy surface using XPS and AES. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 50, n. 8, p. 2111–2116, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.06.002>

TAVEIRA, L. V. *et al.* Initiation and Growth of Self-Organized TiO₂ Nanotubes Anodically Formed in NH₄F(NH₄)₂SO₄ Electrolytes. **Journal of The Electrochemical Society**, [s. l.], v. 152, n. 10, p. B405, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1149/1.2008980>

TOBE, H. *et al.* Effect of Nb content on deformation behavior and shape memory properties of Ti–Nb alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 577, p. S435–S438, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.02.023>

TONG, Y. X. *et al.* Effects of Sn and Zr on the Microstructure and Mechanical Properties of Ti-Ta-Based Shape Memory Alloys. **Journal of Materials Engineering and Performance**, [s. l.], v. 20, n. 4–5, p. 762–766, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11665-010-9817-8>

TSARYK, R. *et al.* Improving cytocompatibility of Co₂₈Cr₆Mo by TiO₂ coating: Gene expression study in human endothelial cells. **Journal of the Royal Society Interface**, [s. l.], v. 10, n. 86, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1098/rsif.2013.0428>

UREÑA, J. *et al.* Corrosion and tribocorrosion behaviour of β -type Ti-Nb and Ti-Mo surfaces designed by diffusion treatments for biomedical applications. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 140, n. June, p. 51–60, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.06.024>

UREÑA, J. *et al.* Dry sliding wear behaviour of β -type Ti-Nb and Ti-Mo surfaces designed by diffusion treatments for biomedical applications. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, [s. l.], v. 91, n. June 2018, p. 335–344, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2018.12.029>

VASILESCU, C. *et al.* Surface analysis and corrosion resistance of a new titanium base alloy in simulated body fluids. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 65, p. 431–440, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.08.042>

VASILESCU, E. *et al.* Corrosion resistance of the new Ti-25Ta-25Nb alloy in severe functional conditions. **Materials and Corrosion**, [s. l.], v. 61, n. 11, p. 947–954, 2010a. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/maco.201005740>

VASILESCU, E. *et al.* In vitro biocompatibility and corrosion resistance of a new implant titanium base alloy. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, [s. l.], v. 21, n. 6, p. 1959–1968, 2010b. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10856-010-4057-x>

VERISSIMO, Nathália C. *et al.* In situ characterization of the effects of Nb and Sn on the anatase-rutile transition in TiO₂nanotubes using high-temperature X-ray diffraction. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 307, p. 372–381, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.040>

VIRTANEN, S. *et al.* Special modes of corrosion under physiological and simulated physiological conditions. **Acta Biomaterialia**, [s. l.], v. 4, n. 3, p. 468–476, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2007.12.003>

WANG, B L; LI, L; ZHENG, Y F. In vitro cytotoxicity and hemocompatibility studies of Ti-Nb, Ti-Nb-Zr and Ti-Nb-Hf biomedical shape memory alloys. *In:* , 2010. **Biomedical Materials**. [S. l.: s. n.], 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1748-6041/5/4/044102>

WANG, B.L.; ZHENG, Y.F.; ZHAO, L.C. Effects of Sn content on the microstructure, phase constitution and shape memory effect of Ti–Nb–Sn alloys. **Materials Science and Engineering: A**, [s. l.], v. 486, n. 1–2, p. 146–151, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.08.073>

WANG, Wei; MOHAMMADI, Farzad; ALFANTAZI, Akram. Corrosion behaviour of niobium in phosphate buffered saline solutions with different concentrations of bovine serum albumin. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 57, p. 11–21, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.12.039>

WANG, Xing *et al.* Study of low-modulus biomedical β Ti-Nb-Zr alloys based on single-crystal elastic constants modeling. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, [s. l.], v. 62, p. 310–318, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2016.04.040>

WANG, Y. B.; ZHENG, Y. F. Corrosion behaviour and biocompatibility evaluation of low modulus Ti-16Nb shape memory alloy as potential biomaterial. **Materials Letters**, [s. l.], v. 63, n. 15, p. 1293–1295, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.02.062>

WEBSTER, Thomas J. *et al.* Enhanced osteoclast-like cell functions on nanophase ceramics. **Biomaterials**, [s. l.], v. 22, n. 11, p. 1327–1333, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(00\)00285-4](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(00)00285-4)

WEN, C. E.; YAMADA, Y.; HODGSON, P. D. Fabrication of novel TiZr alloy foams for biomedical applications. **Materials Science and Engineering C**, [s. l.], v. 26, n. 8, p. 1439–1444, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2005.08.006>

WENNERBERG, Ann; ALBREKTSSON, Tomas. Effects of titanium surface topography on bone integration: A systematic review. **Clinical Oral Implants Research**, [s. l.], v. 20, n. SUPPL. 4, p. 172–184, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1600-0501.2009.01775.x>

WU, Yao-Cheng *et al.* Effects of Electropolishing on Mechanical Properties Beam Melting Additive Manufacturing. **Materials**, [s. l.], v. 12, p. 1466, 2019.

XUE, Pengfei *et al.* Superelasticity, corrosion resistance and biocompatibility of the Ti-19Zr-10Nb-1Fe alloy. **Materials Science and Engineering C**, [s. l.], v. 50, p. 179–186, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.02.004>

YANG, G. *et al.* Electropolishing of surfaces: theory and applications. **Surface Engineering**, [s. l.], v. 33, n. 2, p. 149–166, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/02670844.2016.1198452>

YANG, S *et al.* Effects of the Zr and Mo contents on the electrochemical corrosion behavior of Ti – 22Nb alloy. [s. l.], n. 5, p. 402–407, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/maco.201106478>

YANG, Xueyuan; HUTCHINSON, Christopher R. Corrosion-wear of β -Ti alloy TMZF (Ti-12Mo-6Zr-2Fe) in simulated body fluid. **Acta Biomaterialia**, [s. l.], v. 42, p. 429–439, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2016.07.008>

YANG, Yaqin. **Surface treated cp-titanium for biomedical applications : a combined corrosion , tribocorrosion and biological approach**. 205 f. 2015. - ÉCOLE CENTRALE DES ARTS ET MANUFACTURES « ÉCOLE CENTRALE PARIS », [s. l.], 2015.

YASUDA, Kouji; SCHMUKI, Patrik. Formation of self-organized zirconium titanate nanotube layers by alloy anodization. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 19, n. 13, p. 1757–1760, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adma.200601912>

ZHANG, L. *et al.* Effect of calcium pyrophosphate on microstructural evolution and in vitro biocompatibility of Ti-35Nb-7Zr composite by spark plasma sintering. **Materials Science and Engineering C**, [s. l.], v. 90, n. March, p. 8–15, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.04.042>

ZHAO, G. *et al.* High surface energy enhances cell response to titanium substrate microstructure. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, [s. l.], v. 74, n. 1, p. 49–58, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jbm.a.30320>

ZHU, S. L. *et al.* New TiZrCuPd quaternary bulk glassy alloys with potential of biomedical applications. **Materials Transactions**, [s. l.], v. 48, n. 9, p. 2445–2448, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.2320/matertrans.MRA2007086>

ZHU, Yongqi *et al.* Anomalous phase stability of surface and interior in a metastable Ti-Nb-Zr alloy. **Materials Letters**, [s. l.], v. 169, p. 210–213, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.01.145>

ZHUKOVA, Yulia *et al.* The electrochemical and mechanical behavior of bulk and porous superelastic Ti-Zr-based alloys for biomedical applications. **Materials**, [s. l.], v. 12, n. 15, p. 1–16, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma12152395>

ZHUKOVA, Y.S. *et al.* Characterization of electrochemical behavior and surface oxide films on superelastic biomedical Ti-Nb-Ta alloy in simulated physiological solutions. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 586, p. S535–S538, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.01.151>

ZHUKOVA, Yu. S.; PETRZHIK, M. I.; PROKOSHKIN, S. D. Estimation of the crystallographic strain limit during the reversible $\beta \rightleftharpoons \alpha'$ martensitic transformation in titanium shape memory alloys. **Russian Metallurgy (Metally)**, [s. l.], v. 2010, n. 11, p. 1056–1062, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1134/S003602951011011X>

ZHUKOVA, Yu. S.; PUSTOV, Yu. A.; FILONOV, M. R. Kinetic Regularities and Mechanism of Formation of Nanosize Passive Films on Titanium Alloys for Medical Application and Their Electrochemical Behavior in Simulated Physiological Media. **Protection of Metals**, [s. l.], v. 48, n. 3, p. 315–321, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1134/S2070205112030203>

ZWILLING, V. *et al.* Structure and Physicochemistry of Anodic Oxide Films on Titanium and TA6V Alloy. **Surface and Interface Analysis**, [s. l.], v. 27, n. 7, p. 629–637, 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9918\(199907\)27:7<629::AID-SIA551>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9918(199907)27:7<629::AID-SIA551>3.0.CO;2-0)