

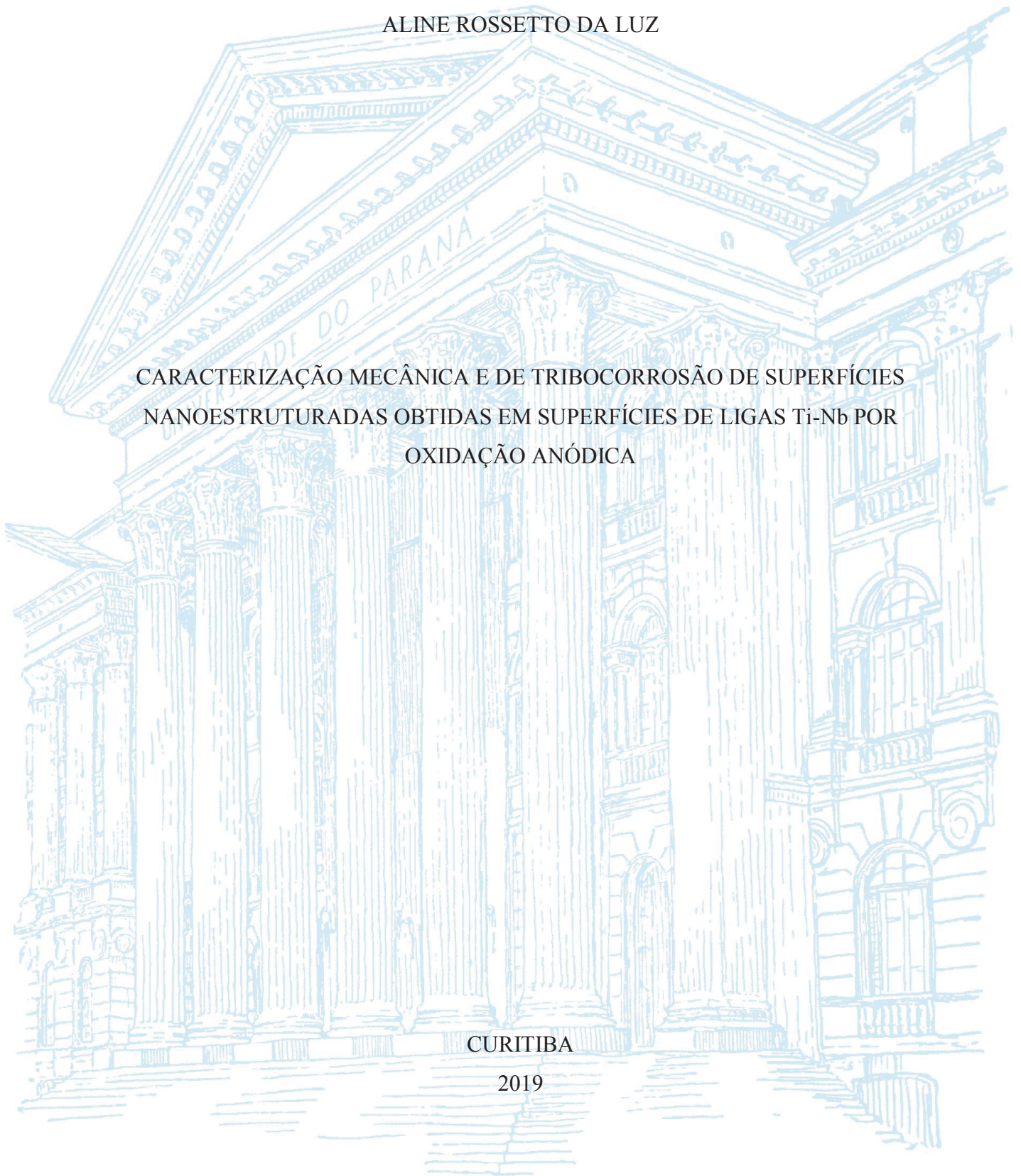
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ALINE ROSSETTO DA LUZ

CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E DE TRIBOCORROSÃO DE SUPERFÍCIES
NANOESTRUTURADAS OBTIDAS EM SUPERFÍCIES DE LIGAS Ti-Nb POR
OXIDAÇÃO ANÓDICA

CURITIBA

2019



ALINE ROSSETTO DA LUZ

CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E DE TRIBOCORROSÃO DE SUPERFÍCIES
NANOESTRUTURADAS OBTIDAS EM SUPERFÍCIES DE LIGAS Ti-Nb POR
OXIDAÇÃO ANÓDICA

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Doutora. Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof^o. Dr. Carlos Maurício Lepienski
Co-Orientadora: Prof^a. Dr^a. Neide Kazue Kuromoto

CURITIBA
2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

L979c Luz, Aline Rossetto da
Caracterização mecânica e de tribocorrosão de superfícies nanoestruturadas obtidas em superfícies de ligas Ti-Nb por oxidação anódica [recurso eletrônico] / Aline Rossetto da Luz. – Curitiba, 2019.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2019.

Orientador: Carlos Maurício Lepienski – Coorientador: Neide Kazue Kuromoto.

1. Metais – Oxidação anódica. 2. Nanotubos. 3. Tribocorrosão. 4. Aço – Corosão. I. Universidade Federal do Paraná. II. Lepienski, Carlos Maurício. III. Kuromoto, Neide Kazue. IV. Título.

CDD: 549.23

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E
CIÊNCIA DOS MATERIAIS - 40001016033P9

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **ALINE ROSSETTO DA LUZ** intitulada: **Caracterização mecânica e de tribocorrosão de superfícies nanoestruturadas obtidas em superfícies de ligas Ti-Nb por oxidação anódica.**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 25 de Fevereiro de 2019.


CARLOS MAURÍCIO LEMINSKI
Presidente da Banca Examinadora


PAULO CESAR SOARES JÚNIOR
Avaliador Externo (PUCPR)


EVALDO RIBEIRO
Avaliador Interno (UFPR)


CARLOS ROBERTO GRANDIN
Avaliador Externo (Unesp)


NEY PEREIRA MATOSO FILHO
Avaliador Interno (UFPR)

AGRADECIMENTOS

A Prof.^a Neide K. Kuromoto que me convidou e me propôs a execução deste trabalho, por toda a confiança concedida para eu executar com toda a liberdade esta pesquisa de doutorado. A você minha gratidão e admiração.

Ao Prof. Dr. Carlos Maurício Lepienski que desde o início me acompanhou e auxiliou no desenvolvimento deste trabalho, e que finalizou a brilhantemente a minha orientação. Obrigada por todos os incentivos e aprendizados. A você minha gratidão e admiração.

Ao Prof. Dr. Paulo César Soares Júnior, pela participação na banca de defesa e por disponibilizar a utilização do LaCEM – Laboratório de Caracterização e Ensaio de Materiais da PUC-PR, onde foram realizadas as análises do ângulo de contato e de tribocorrosão.

A UEPG pela utilização do nanoindentador do Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU), e ao Prof. Dr. Gelson B. de Souza que realizou as medidas de dureza e módulo de elasticidade.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR pela disponibilização do espectrômetro Raman e dos microscópios eletrônicos de varreduras e de transmissão, e aos seus técnicos, Deonir Augustini, Luis Gustavo de M. dos Santos e Érico S. Szameitat, que me atenderam por muitas horas.

A Dr.^a Luciane S. Santos e a doutoranda Tuany Neves pela gentileza e pelo auxílio durante as atividades desenvolvidas no LaCEM – PUC-PR.

Ao doutorando e colega de laboratório Bruno Leandro Pereira que realizou os ensaios de nanorisco no LabNano - UFPR.

Ao Prof. Dr. Carlos J. M. Siqueira, por disponibilizar o laboratório Tribo-R - UFPR, onde foram realizados os ensaios preliminares de tribologia.

Ao Dr. José N. Athayde pela gentileza e pelo auxílio durante as atividades desenvolvidas no Tribo-R – UFPR.

Ao Prof. Dr. Ivo Hummelgen e a Prof.^a Dr.^a Lucimara S. Romam pelo uso do perfilômetro.

Ao Prof. Irineu Mazzaro e ao Prof. Guinther Kellermann pelo uso dos difratômetros de Raios X.

Ao Prof. Dr. Carlos Grandini, pela fabricação das ligas utilizadas no desenvolvimento deste trabalho e participação na banca de defesa.

A Prof.^a Dr.^a Ana Paula Rosifini Alves Claro, pela execução do tratamento térmico das ligas utilizadas no desenvolvimento deste trabalho.

Aos Prof. Dr. Ney P. Mattoso Filho, pela participação nas bancas de projeto e defesa.

Ao Prof. Dr. Guinther Kellermann, pela participação na banca de qualificação.

Ao Prof. Dr. Evaldo Ribeiro, pela participação na banca de qualificação e defesa.

A todos os colegas de laboratório, pela amizade e companheirismo, Bruno L. Pereira, Gregory Beilner, Douglas Valério, Aline Tanabe, Marianne R. Freitas e Tatiane M. Ratusznei.

A CAPES pelo apoio financeiro (nº 1522225).

RESUMO

O Ti e suas ligas são utilizados para substituir tecidos duros devido à sua biocompatibilidade, resistência à corrosão e propriedades mecânicas adequadas. Porém, estes metais apresentam baixo desempenho sob desgaste, alto coeficiente de atrito e elevado módulo de elasticidade restringindo as aplicações biomédica. Além disso, resíduos de desgaste podem causar reações inflamatórias que causam dor e podem levar a perda do implante por osteólise. Para substituir esses materiais, novas ligas de Ti compostas por elementos não tóxicos, como Nb, Ta, Mo, têm sido propostas, as quais são resistentes à corrosão e possuem propriedades mecânicas adequadas para aplicações em biomateriais. Nanotubos crescidos sobre o Ti e suas ligas podem melhorar a biocompatibilidade, a molhabilidade e a resistência à corrosão quando comparados a materiais não tratados. No entanto, a baixa adesão de nanotubos ao substrato limita sua utilização biomédica. Os objetivos deste trabalho foram estudar as propriedades mecânicas e de tribocorrosão de novas ligas de Ti e de filmes nanoestruturados crescidos sobre ligas contendo Nb. As ligas Ti-10Nb e Ti-35Nb são compostas pelas fases alfa (hcp) e beta (bcc). Os resultados obtidos por indentação instrumentada mostraram que a adição de elemento beta estabilizador nas ligas Ti-Nb diminui os valores do módulo de elasticidade e aumenta os valores de dureza de ambas as ligas, comparando com o Ti. Testes de resistência ao risco mostraram que o Ti e a liga Ti-10Nb têm um comportamento mecânico similar, e que a predominância de fase β na liga Ti-35Nb afetou o comportamento plástico e elástico. Durante o deslizamento, ns ensaios de tribocorrosão as ligas de Ti-Nb apresentaram maior resistência à corrosão do que o Ti. Os coeficientes de atrito obtidos foram 0,56, 0,49, 0,90, para Ti, Ti-10Nb e Ti-35Nb, respectivamente. O Ti e a liga Ti-10Nb apresentaram uma taxa de desgaste semelhante ($\sim 0,60 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N.m}$) e a liga Ti-35Nb apresentou a maior taxa de desgaste ($\sim 1,39 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N.m}$). A análise morfológica das trilhas de desgaste revelaram um comportamento de desgaste abrasivo, adesivo e oxidativo em todas as amostras. A fase beta foi responsável pelo desgaste por adesão e pela maior taxa de desgaste da liga Ti-35Nb. Na liga Ti-10Nb foram crescidas matrizes auto-organizadas de nanotubos na fase alfa e lamelas na fase beta, formando um filme amorfo; após recozimento a 230 °C. Nanotubos auto-organizados foram crescidos na liga de Ti-35Nb compostos por uma mistura de fases cristalinas de TiO_2 e Nb_2O_5 ; após recozimento a 530 °C. Os íons de fósforo incorporados nas camadas anódicas e as suas estruturas porosas tornou as superfícies hidrofílicas. A morfologia porosa dos filmes contribuiu para valores de dureza e módulo de elasticidade muito baixos. O filme crescido em liga de Ti-10Nb foi removido do substrato durante os testes de nanorisco e de tribocorrosão devido à baixa cristalinidade e baixa adesão. A camada de óxido compacto entre o substrato e os nanotubos promoveu a adesão dos nanotubos na liga Ti-35Nb. os quais foram compactados na superfície após testes mecânicos. Seu bom desempenho de tribocorrosão foi devido ao efeito lubrificante proporcionado pelo filme de nanotubos de óxido crescidos sobre a liga Ti-35Nb, que apresentou a menor taxa de desgaste $[(0,052 \pm 0,004) \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N.m}]$. Assim, a liga Ti-10Nb não tratada e a liga Ti-35Nb anodizada são mais adequados que o Ti, em relação às propriedades mecânicas, para uso em implantes ósseos.

Palavras-chave: Tribocorrosão. Propriedades Mecânicas. Nanotubos. Anodização.

ABSTRACT

Ti and Ti-6Al-4V alloy are widely used to replace hard tissues due to their higher biocompatibility, corrosion resistance and suitable mechanical properties. Although, these metals have a poor wear performance, higher coefficient of friction and elastic modulus that restrict to the applications in the biomedical area. Besides, wear debris can result in inflammatory reactions that cause pain and the loss of implants by osteolysis. In order to replace these materials, new beta alloys composed by non-toxic elements, as Nb, Ta, Mo, have been proposed, which are corrosion resistant and have mechanical properties suitable for biomaterials applications. Nanotubes grown on titanium and its alloys can improve biocompatibility, surface wettability and corrosion resistance when compared to untreated materials. However, the poor adhesion of nanotubes on substrate limit its use for biomedical area. The aims of this work were studied the tribocorrosion and mechanical properties of new Ti alloys and of nanostructured films grown on them. The Ti-10Nb and Ti-35Nb alloys are composed by alpha (hcp) and beta (bcc) phases. The results obtained by instrumented indentation technique showed that the addition of beta stabilizer elements in alloys decreases the elastic modulus values and increase the hardness values of both alloys, comparing to cp-Ti. Nanoscratch tests showed that Ti and Ti-10Nb alloy had a similar mechanical behavior, whereas high amount of β phase in the Ti-35Nb affected the plastic and elastic behavior. The results of tribocorrosion showed that, during the sliding, the Ti-Nb alloys were more resistance to corrosion than pure Ti. The coefficient of friction obtained were 0.56, 0.49, 0.90, to Ti, Ti-10Nb and Ti-35Nb, respectively. Ti and Ti-10Nb alloy showed a similar wear rate ($\sim 0.60 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N.m}$) and Ti-35Nb alloy disclosed the highest wear rate ($\sim 1.39 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N.m}$). The images of worn tracks revealed abrasive, adhesive and oxidative wear for all samples. However, the presence of beta phase was responsible for the strongest adhesion wear and the highest wear rate of the Ti-35Nb alloy. On Ti-10Nb alloy was grown a self-organized nanotube arrays on the alpha phase and walls with transversal holes on beta phase, forming an amorphous film with $1.5 \mu\text{m}$ thick after annealed at $230 \text{ }^\circ\text{C}$. Whereas a self-organized nanotubes were obtained on Ti-35Nb alloy with approximately $2.0 \mu\text{m}$ thick; their composition was a TiO_2 and Nb_2O_5 crystalline phases mixture after annealed at $530 \text{ }^\circ\text{C}$. The presence of phosphorus ions incorporated into the anodic layers makes the surfaces hydrophilic. The porous structure of nanostructured films contributed to very low hardness and elastic modulus. The film grown on Ti-10Nb alloy was removed of substrate during the nanoscratch and tribocorrosion tests due to its low crystallinity and poor adhesion. Whereas, a compact oxide grew between substrate and nanotubes, which promoted the adhesion of nanotubes on Ti-35Nb alloy. Therefore, it was compacted on the surface after mechanical tests, so; the outer part of the film was damaged. Its tribocorrosion performance was enhanced through a lubricating effect provided by oxide nanotube films grown on Ti-35Nb alloy, which showed the lowest wear rate [$(0.052 \pm 0.004) \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{Nm}$]. To summarize, the untreated Ti-10Nb and the anodized Ti-35Nb alloy were more suitable than titanium, regarding mechanical properties, for use in bone implants.

Key words: Tribocorrosion. Mechanical Properties. Nanotubes. Anodization.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	10
2.	OBJETIVOS	15
2.1	OBJETIVO GERAL	15
2.2	OBJETIVO ESPECÍFICO	15
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	O METAL TITÂNIO	17
3.2	LIGAS DE Ti	19
3.2.1	LIGAS Ti-Nb	26
3.2.1.1	Propriedades Mecânicas das Ligas Ti-Nb	27
3.3	TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE	29
3.3.1	Oxidação Anódica	29
3.3.2	Nanotubos auto-organizados	29
3.3.3	Efeito do substrato no crescimento de nanotubos	32
3.3.3.1	Substrato – Titânio	33
3.3.3.2	Substrato – Ligas de Titânio	38
3.4	ÂNGULO DE CONTATO	41
3.5	PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS FILMES NANOESTRUTURADOS	42
3.5.1	Ensaio de nanorisco	50
3.6	TRIBOCORROSÃO: SINERGISMO ENTRE TRIBOLOGIA E CORROSÃO	52
3.6.1	Corrosão	52
3.6.2	Tribologia	54
3.6.3	Tribocorrosão	58
3.6.3.1	Tribocorrosão em filmes nanoestruturados	63
4.	METODOLOGIA	66
4.1	FABRICAÇÃO DAS LIGAS Ti-Nb	67
4.2	CONDIÇÕES DE ANODIZAÇÃO	68
4.3	CONDIÇÕES DE TRATAMENTO TÉRMICO	70
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS	71

4.4.1	Mapeamento Químico e análise EDS das ligas Ti-Nb -----	71
4.4.2	Caracterização Microestrutural-----	71
4.4.2.1	Microscopia Óptica -----	71
4.4.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de dispersão de energia (EDS) -----	72
4.4.3	Estrutura Cristalina-----	72
4.4.4	Propriedades Mecânicas – Carga máxima aplicada 300 mN-----	73
4.5	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES NANOESTRUTURADOS -----	73
4.5.1	Caracterização morfológica (MEV e EDS)-----	74
4.5.2	Estrutura Cristalina-----	74
4.5.2.1	Difração de Raios X-----	74
4.5.2.2	Espectroscopia Raman-----	75
4.5.2.3	Direção de área selecionada e Microscopia Eletrônica de Transmissão----	75
4.6	CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS E DOS FILMES NANOESTRUTURADOS -----	75
4.6.1	Avaliação da Molhabilidade -----	75
4.6.2	Propriedades Mecânicas dos filmes nanoestruturados e substratos polidos	76
4.6.3	Ensaio de Nanorisco -----	76
4.6.4	Tribocorrosão -----	77
4.6.4.1	Montagem experimental-----	77
4.6.4.2	Parâmetros experimentais de tribocorrosão -----	79
4.6.4.3	Cálculo da Taxa de Desgaste -----	80
5.	RESULTADOS-----	83
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS-----	82
5.1.1	Mapeamento Químico e análise EDS das ligas Ti-Nb -----	82
5.1.2	Caracterização Microestrutural-----	83
5.1.2.1	Microscopia Óptica -----	83
5.1.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de dispersão de energia -----	84
5.1.2	Estrutura Cristalina-----	86
5.1.3	Propriedades Mecânicas – Carga máxima aplicada 300 mN-----	88
5.1.4	Ensaio de nanorisco-----	90
5.1.5	Tribocorrosão – Substratos-----	95

5.1.5.1	Potencial de Circuito Aberto (Eca) e Coeficiente de Atrito -----	95
5.1.5.2	Caracterização Morfológica das Trilhas de Desgaste -----	99
5.1.5.3	Análise EDS das Trilhas de Desgaste -----	102
5.1.5.4	Cálculo da Taxa de Desgaste -----	104
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES NANOESTRUTURADOS -----	106
5.2.1	Curvas de Corrente <i>versus</i> Tempo e Morfologia -----	106
5.2.2	Análise EDS dos filmes nanoestruturados sobre as ligas Ti-Nb -----	113
5.2.3	Tratamento Térmico dos filmes Nanoestruturados – Morfologia/EDS-----	115
5.2.4	Análise estrutural dos filmes nanoestruturados -----	119
5.2.4.1	Difração de Raios X-----	119
5.2.4.2	Espectroscopia Raman-----	122
5.2.4.3	Difração de área selecionada e Microscopia Eletrônica de Transmissão dos filmes nanoestuturados e sem tratamento térmico-----	125
5.2.5	Avaliação do Ângulo de Contato-----	127
5.2.6	Propriedades Mecânicas dos filmes nanoestruturados e substratos polidos	129
5.2.7	Ensaio de Nanorisco -----	139
5.2.8	Tribocorrosão – Filmes Nanoestruturados-----	148
5.2.8.1	Potencial de circuito aberto (Eca)-----	148
5.2.8.2	Coeficiente de Atrito-----	150
5.2.8.3	Caracterização Morfológica das Trilhas de Desgaste -----	152
5.2.8.4	Análise EDS das Trilhas de Desgaste -----	155
5.2.8.5	Cálculo da Taxa de Desgaste -----	157
6.	CONCLUSÕES -----	160
	REFERÊNCIAS-----	162
	ANEXO I MORFOLOGIA DO FILME NANOESTRUTURADO	
	ANODIZADO COM ELETRÓLITO ORGÂNICO SOBRE A	
	LIGA Ti-10Nb -----	185
	ANEXO II PRODUÇÃO CIENTÍFICA -----	186

1 INTRODUÇÃO

Os biomateriais metálicos são predominantemente o aço inoxidável 316 L, liga de cobalto-cromo- molibdênio (Co-Cr-Mo), titânio (Ti) e suas ligas [1]. A utilização do Ti e suas ligas como biomateriais é devido à elevada biocompatibilidade e melhor resistência à corrosão, quando comparado ao aço inoxidável e a ligas à base de cobalto[2].

A liga Ti-6Al-4V é usada para substituir o Ti puro em aplicações médicas, pois tem melhor resistência mecânica do que Ti puro e boa resistência à corrosão [3,4]. Esta liga é considerada um bom material para implantes cirúrgicos. Porém, pesquisas relatam possíveis efeitos adversos, especialmente para implantes de longo prazo desta liga. O vanádio (V) pode se acumular em algumas partes do corpo, como ossos, rins e fígado, a presença de íons de V em tecidos humanos pode alterar a cinética da atividade enzimática associada com a resposta inflamatória das células. A presença de alumínio (Al) aumenta o potencial para o desenvolvimento da doença de Alzheimer [3–5].

Ligas de titânio do tipo β contendo elementos não-tóxicos como Nb, Zr, Ta, Mo, Sn, têm atraído considerável atenção, especialmente, para aplicações em implantes ortopédicos devido à combinação de melhores propriedades: baixo módulo de elasticidade, resistência à corrosão em fluidos corpóreos, não alérgico e excelente biocompatibilidade [3–5]. Desta forma, ligas do tipo β tem sido propostas para substituir a liga Ti-6Al- 4V utilizada em articulações artificiais (por exemplo, quadril, joelhos e ombros), devido aos potenciais efeitos prejudiciais do Al e V; e ao seu módulo de elasticidade (~ 110 GPa), mais elevado do que do osso humano (10-40 GPa). É essencial que o módulo de elasticidade do implante submetido às solicitações mecânicas seja tão próximo quanto possível do osso, o que facilita a transferência de carga, evitando danos às células ósseas e o efeito de *stress shielding* [3–5]. O efeito de *stress shielding* está associado a diferenças nos valores dos módulos de elasticidade do implante metálico e do osso. O implante metálico tem maior módulo de elasticidade, ou seja, menor deformação elástica do que osso, assim a carga é suportada predominantemente pelo implante levando a blindagem de tensão transferida ao osso, e conseqüentemente a reabsorção óssea [5].

Outro fator que limita o uso do Ti e suas ligas é seu baixo desempenho tribológico, o elevado coeficiente de atrito e a baixa resistência ao desgaste em comparação com outros materiais de implante metálico convencional tais como aços inoxidáveis e ligas de Co-Cr-Mo [6,7]. Em situações onde há atrito, os implantes metálicos devem ter alta resistência ao desgaste, a fim de evitar a formação de detritos de desgaste que resultam na reação inflamatória; que pode causar dor e levar a perda de implantes devido à osteólise [7].

Além disso, juntamente com as solicitações mecânicas, as de natureza química também devem ser consideradas, pois os implantes estão expostos aos fluidos corpóreos que são altamente corrosivos. Assim, é necessário o estudo dos processos de tribocorrosão, que tratam dos efeitos sinérgicos entre tribologia e corrosão. A compreensão dos mecanismos de tribocorrosão é fundamental para se desenvolver biomateriais seguros, confiáveis e duradouros, pois partículas de desgaste e detritos gerados como subprodutos de desgaste podem causar reações locais e sistêmicas adversas no hospedeiro conduzindo à inflamação do tecido circundante, à osteólise, soltura ou fratura do implante [7,8].

As novas ligas tipo- β apresentam uma grande variedade de microestruturas, devido aos processos de fabricação e tratamentos térmicos; o que pode implicar em diferentes comportamentos de desgaste e tribocorrosão. Essas novas ligas de Ti têm sido pesquisadas com diferentes abordagens, tais como testes de biocompatibilidade, propriedades mecânicas e de corrosão. No entanto, ainda há poucas publicações que avaliam propriedades tribológicas e de tribocorrosão de novas ligas de Ti do tipo- β [9–13]. As pesquisas atuais voltadas para os processos de tribocorrosão abordam predominantemente materiais de uso comercial (aço 316-L, CoCrMo, Ti-cp e Ti-6Al-4V), sendo muitos trabalhos com a superfície modificada [8,14–18]. Conhecer os processos de tribocorrosão das novas ligas de Ti pode contribuir para a escolha de materiais adequados no futuro, para implantes ortopédicos e dentários [19].

Para melhorar a bioatividade, corrosão, propriedade mecânicas e de tribocorrosão do Ti e suas ligas podem ser empregadas as tecnologias de modificação de superfície, tais como a oxidação anódica, implantação e deposição iônica. Desta forma, podem ser obtidos filmes bioativos, que melhoram o processo de osseointegração devido à ligação química entre o osso e implante, evitando que ocorra a reabsorção óssea e

eventual falha do implante [2]. Superfícies modificadas podem exibir propriedades mecânicas e tribológicas adequadas para aplicações do Ti e suas ligas em substituição do osso trabecular em articulações [6].

Através da anodização podem ser obtidos filmes de óxidos compactos ou nanotubos no Ti e suas ligas. O TiO_2 é o óxido dos metais de transição mais extensivamente estudado (com mais de 40.000 publicações ao longo dos últimos 10 anos), o que o torna um dos compostos mais investigado na Ciência dos Materiais [20]. Já está claro que superfícies nanoestruturadas podem melhorar a resistência à corrosão e a biocompatibilidade dos biomateriais metálicos.

Muitos artigos de revisão sumarizam a influência de diferentes fatores no crescimento e/ou morfologia dos nanotubos, tais como parâmetros eletroquímicos (rampa e potencial de anodização), a natureza do eletrólito (concentração de flúor, pH e temperatura da solução) [20–27]. Ainda que a morfologia dos nanotubos dependa das características do substrato (composição química, estrutura cristalina e procedimento de preparação do substrato) [28–31], há poucas publicações que fizeram uma análise consistente sobre este assunto para as ligas de Ti, tanto para crescimento de nanotubos [32–38] quanto para filmes porosos obtidos por processo anódico [39–44]. Como também ainda são limitadas publicações sobre os mecanismos de tribocorrosão [45] propriedades mecânicas [46–48] de filmes nanoestruturados, independente do substrato, seja Ti ou suas ligas [17,18,49]. Além disso, é bem estabelecido na literatura que uma das limitações das aplicações de filmes nanoestruturados é a adesão ao substrato. Para melhorar esse aspecto dos filmes nanoestruturados tem sido proposto anodizações em mais de uma etapa ou tratamentos térmicos, mas ainda a literatura internacional é limitada nesse escopo.

Um grande número de biomateriais está disponível no mercado, porém o desenvolvimento de novos biomateriais ainda é uma necessidade, visando inovações e melhorias, como qualidade e custo. Conseqüentemente, o mercado global de biomateriais está em intensa expansão, a fim de atender às demandas decorrentes de uma maior expectativa e aumento da qualidade de vida e aumento do número de acidentes (lesões graves) [4,50].

A partir da década de 40 ocorreu um aumento na esperança de vida do brasileiro, em 2008 foi atingida a expectativa de vida ao nascer até 73 anos. Estima-se que em 2020

30 milhões de brasileiros estejam com mais de 60 anos [51]. Com esta perspectiva do incremento da longevidade, doenças como osteoporose, osteoartrite e trauma, exigirão uma demanda crescente por biomateriais [4]. Estima-se que em 2030 o número de substituições totais de quadril aumentará em 174% (572.000 procedimentos) e para artroplastia total de joelho está projetado um crescimento de 673% (3,48 milhões de procedimentos) [4]. Existe ainda uma demanda crescente por implantes duradouros, pois também há um aumento nas cirurgias de revisão de implantes de joelho e quadril. Entre os anos 2005 e 2030 é esperado um aumento de 137 % para cirurgia de revisão de quadril e 607 % para as de joelho [4].

Atualmente, segundo a Associação Brasileira da Indústria de Artigos e Equipamentos Médicos (Abimo), aproximadamente 75% dos implantes ortopédicos utilizados no país são de fabricação nacional, sendo utilizado predominantemente o aço inoxidável [51]. No entanto, a literatura aponta efeitos tóxicos devido à liberação no corpo de íons dos elementos Ni e Cr, que estão presentes no aço inoxidável. Além disso, o aço inoxidável 316 L tem o módulo elástico (210 GPa) muito maior que o do osso, levando à reabsorção óssea e à perda do implante após alguns anos de implantação [4]. Apesar do aço inoxidável não ser o material mais adequado para a utilização de implantes, os investimentos públicos que visem a atender a alta demanda de cirurgias de artroplastia de quadril, especialmente em idosos, devem ser concentrados nestes produtos, pois a matéria-prima pode ser fornecida pela indústria nacional [51]; uma vez que implantes feitos de Ti e suas ligas, são importados e caros.

O Brasil possui as maiores jazidas de Nb, o uso de matérias-primas obtidas a partir de minerais abundantes como insumos para a indústria é uma alternativa a ser considerada, dada as dimensões econômicas e de inovação em materiais no Brasil, sendo integrador e viabilizador de políticas públicas, empresarialmente atrativo; pois apresenta possibilidades de impactos econômicos, sociais e ambientais altamente favoráveis [51]. No caso do Ti e suas ligas, as indústrias médico-hospitalar, espacial e de defesa, absorveriam rapidamente o aumento da escala de produção desses novos materiais [51].

A indústria nacional precisa consolidar a infraestrutura necessária para realização de tratamentos de superfície em implantes, e considerar os estudos e atividades relacionadas à tribologia como de relevância nacional, pois pode trazer vantagens competitivas para o país, além de importantes benefícios sociais e econômicos [51].

Com base nos pontos acima citados definiu-se o escopo de pesquisa desta tese visando contribuir para o avanço científico quanto a caracterização mecânica e de tribocorrosão de novas ligas de Ti e de filmes nanoestruturados crescidos sobre ligas binárias compostas por Ti e Nb. Dentro do nosso conhecimento, as pesquisas sobre tribocorrosão de novas ligas de Ti são extremamente limitada, e na literatura internacional ainda não há publicações sobre o comportamento de tribocorrosão de filmes nanoestruturados crescidos sobre as novas ligas de Ti. Outros aspectos relevantes na área de biomateriais e pouco investigados na literatura internacional também foram abordados nesta tese, quanto o efeito das características do substrato no crescimento dos filmes nanoestruturados, propriedade mecânicas (dureza e módulo de elasticidade) dos filmes nanoestruturados, adesão dos filmes nanoestruturados ao substrato e o comportamento mecânico (plástico/ elástico) das novas ligas de Ti. Assim, esta tese visa contribuir para avanço de conhecimentos de temas em que a literatura internacional é escassa; conforme descrito anteriormente, e aspectos em que a indústria nacional demanda e requer melhorias: (i) de novos materiais metálicos para uso em aplicações biomédicas, (ii) tratamento de superfície e (iii) tribocorrosão.

Para o desenvolvimento da tese, selecionou-se o Nb como elemento de liga a ser adicionado ao Ti, a fim de promover a valorização de recursos minerais nacionais com potencial para ser utilizado em áreas da indústria que ainda demandam alternativas viáveis de insumos e matérias para suprir a demanda nacional, no contexto desta tese, materiais metálicos para aplicações biomédicas.

Com base no exposto acima, definiu-se os objetivos desta tese de doutorado conforme segue na próxima seção.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Obter filmes nanoestruturados sobre ligas binárias Ti-Nb através da técnica de oxidação anódica sob o modo potencioestático, com propriedades mecânicas e de tribocorrosão adequadas para aplicação em implantes biomédicos.

2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

Para atingir o objetivo geral foram delimitados os seguintes objetivos específicos:

1. Analisar a influência da composição química, microestrutura, estrutura cristalina nas propriedades mecânicas e de tribocorrosão das ligas de Ti-Nb com percentuais em peso de Nb de 10 e 35.
2. Determinar os melhores parâmetros para o crescimento de filmes nanoestruturados sobre as ligas Ti-Nb utilizando a técnica de anodização.
3. Comparar a morfologia, a estrutura cristalina, propriedades mecânicas e de tribocorrosão dos filmes nanoestruturados crescidos sobre as ligas Ti-Nb.
4. Analisar a influência da microestrutura das ligas Ti-Nb (diferentes teores de Nb) na nucleação e crescimento dos filmes nanoestruturados e em suas propriedades mecânicas e de tribocorrosão.

As ligas Ti-Nb são possíveis candidatos para substituir o Ti comercialmente puro grau 2 (Ti-cp) para aplicações biomédicas, por isso os resultados das ligas sem tratamento superficial foram comparados com o Ti-cp. Enquanto que os filmes nanoestruturados visam otimizar a superfície das ligas Ti-Nb sem tratamento superficial, portanto os resultados dos filmes nanoestruturados foram comparados com os resultados das ligas Ti-Nb polidas (sem tratamento de superfície).

Para relatar os resultados parciais dos ensaios, a tese está dividida em cinco capítulos e dois anexos, sendo:

- Primeiro capítulo: uma introdução ao tema, bem como o problema que motivou esse trabalho e seu objetivo,
- Segundo capítulo: descrição dos objetivos geral e específicos,
- Terceiro capítulo: a revisão da bibliografia referente aos substratos utilizados no desenvolvimento do trabalho: Ti, Nb, ligas de Ti e ligas Ti-Nb, técnica de oxidação anódica para a obtenção de nanotubos, influência do substrato no crescimento de nanotubos, propriedades mecânica, tribológicas e de tribocorrosão de ligas de Ti e filmes nanoestruturados,
- Quarto capítulo: materiais e métodos empregados no desenvolvimento desse trabalho. São expostos os procedimentos e condições para produção das ligas Ti-Nb e dos filmes nanoestruturados, e os parâmetros utilizados nas técnicas de caracterização,
- Quinto capítulo: apresentação dos resultados e discussões remetendo aos objetivos deste trabalho.
- Sexto capítulo: as conclusões do trabalho.
- Anexos: (I) morfologia do filme nanoestruturado anodizado com eletrólito orgânico sobre a liga Ti-10Nb¹ e (II) publicações e atividades desenvolvidas.

¹ Liga contendo 10% de Nb em peso. Os elementos constituintes de todas as ligas descritas neste trabalho estão indicados em porcentagem de peso.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O METAL TITÂNIO

O Ti é um elemento de baixa densidade ($4,45 \text{ g/cm}^3$), é não magnético e tem boas propriedades de transferência de calor [52]. Devido à sua alta reatividade com o oxigênio leva à formação imediata de uma camada superficial de óxido estável e aderente quando exposta ao ar, resultando na resistência à corrosão superior do Ti em vários ambientes agressivos, especialmente em ambientes ácidos aquosos [53].

O Ti é não tóxico e geralmente biologicamente compatível com os tecidos e ossos humanos. A excelente resistência à corrosão e biocompatibilidade juntamente com boas propriedades de resistência mecânica fazem com que o Ti e suas ligas sejam amplamente utilizados em aplicações biomédicas [52,53].

O Ti puro exibe uma transformação de fase alotrópica a 882°C , mudando de uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrada (CCC - fase β) em temperaturas mais elevadas para uma estrutura cristalina hexagonal compacta (HC - fase α) a temperaturas mais baixas. A exata temperatura de transformação é fortemente influenciada por elementos intersticiais e substitucionais e, portanto, depende da pureza do metal [53]. A temperatura na qual ocorre a transformação da estrutura α (HC) para β (CCC) no Ti puro é definida como *beta transus*, sendo que a adição de elementos de liga altera esta temperatura [52].

A Figura 1 mostra a célula unitária da fase hexagonal compacta (fase α) que possui valores dos parâmetros de rede a ($0,295 \text{ nm}$) e c ($0,468 \text{ nm}$), à temperatura ambiente. O resultado da relação c/a para o Ti puro é $1,587$, ou seja, menor do que a razão ideal $1,633$ para a estrutura hexagonal compacta [53]. Na Figura 1.a estão indicados os três planos de rede mais densamente compactados, o plano basal (0002), um dos três planos prismáticos ($10\bar{1}0$), e um dos seis planos piramidais ($10\bar{1}1$). Os três eixos a_1 , a_2 e a_3 são as direções compactas com índices $[11\bar{2}0]$.

A célula unitária da fase cúbica de corpo centrada (CCC), mostrada na Figura 1.b, indica uma variante dos seis planos mais densamente compactados (110) e o valor do parâmetro da rede do Ti- β puro a 900°C ($a = 0.332 \text{ nm}$) [53].

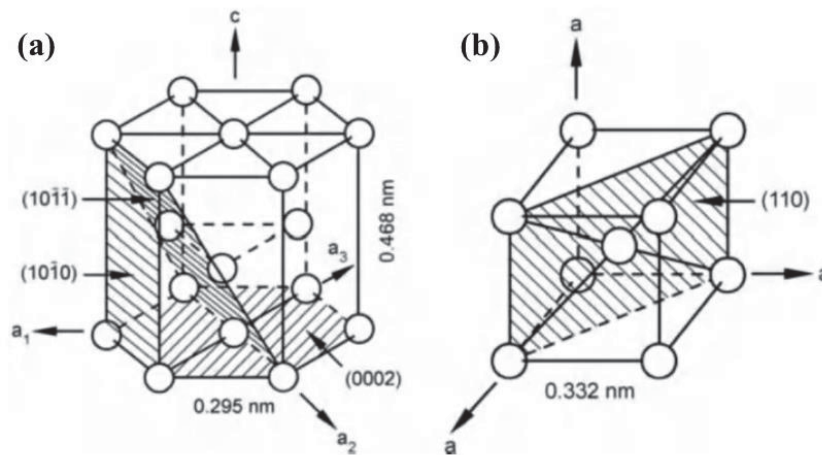


Figura 1 - (a) célula unitária da fase α e (b) célula unitária da fase β

As diferenças dos planos cristalográficos das estruturas HC e CCC do Ti implicam em uma grande variedade de propriedades nas ligas de Ti. Por exemplo, o módulo de elasticidade, a condutividade elétrica podem ter valores diferentes em direções orientações cristalográficas [54]. O módulo de elasticidade para monocristais de Ti α puro, à temperatura ambiente, varia entre 145 GPa (eixo de tensão paralelo ao eixo c) e 100 GPa (eixo de tensão perpendicular ao eixo c). O módulo de elasticidade da fase β à temperatura ambiente não pode ser medido para Ti puro, pois a fase β não é estável. No entanto, geralmente a fase β tem um menor módulo de elasticidade do que a fase α , conforme será mostrado na seção 3.2.

As deformações plásticas e elásticas do Ti também estão relacionadas com a estrutura cristalina, devido à anisotropia do Ti há diferentes comportamentos na difusão atômica. Apesar de uma medida das propriedades de um material representar a média dos valores direcionais, é necessário considerar que os materiais policristalinos têm uma orientação cristalográfica preferencial [54].

Metais com estruturas cristalinas CFC (cúbica de face centrada) ou CCC têm relativamente grande número de planos de escorregamento, o que corresponde à capacidade de movimentação de discordâncias na rede cristalina. Existem seis planos de escorregamento do tipo (110), e cada um contém duas direções de escorregamento há 12 planos de escorregamento. Estes metais são bastante dúcteis porque uma extensiva deformação plástica, normalmente, é possível ao longo de vários sistemas. Ao contrário, metais HC, tendo uns poucos sistemas de deslizamento ativos, são normalmente frágeis [54]. Na estrutura HC os sistemas de deslizamento podem ser em alguns casos similares

ao da estrutura CFC, sendo que frequentemente ocorre escorregamento nos planos basais de máxima compactação (0001) da estrutura HC, os quais são similares aos planos da família {111} da estrutura CFC. O escorregamento de planos compactados de estruturas CFC, como Ag e Cu, requerer as mesmas tensões para alguns metais com estrutura HC (Zn, Mg e Cd).

3.2 LIGAS DE Ti

O teor dos elementos de liga, o método de fabricação e o tratamento térmico após a fabricação influenciam as microestruturas do titânio (fases, tamanho orientação do grão). Estas alterações microestruturais permitem controlar as propriedades físicas e mecânicas das ligas do Ti [52].

Os elementos de liga podem ser classificados como neutro, α ou β estabilizadores. A figura 2 ilustra as classes de diagramas de fase do Ti em relação ao efeito de adição de elementos de liga em titânio. A figura 2.a representa o diagrama para os **elementos neutros**, como o Zr, não alteram a temperatura β -transus, são solúveis nas fases α e β , retardam as taxas de transformação de fase e geralmente são utilizados como agente fortalecedor. Os **α -estabilizadores** (figura 2.b), tais como Al, O, N, C, elevam a temperatura β -transus, e os **β -estabilizadores isomorfos** (figura 2.c), tais como Mo, V, Nb, Ta que são miscíveis na fase β . Fe, W, Cr, Si, Co, Mn, H (figura 2.d), reduzem a temperatura β -transus fazendo parte do **grupo eutetóide**; em torno de 333 °C abaixo da temperatura de transformação do Ti puro [55].

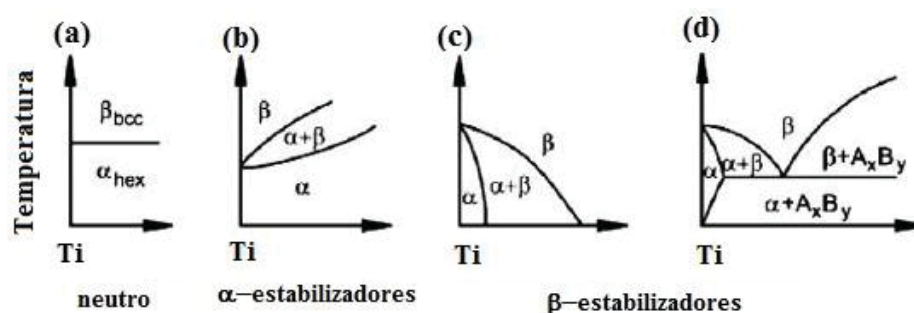


Figura 2 - Categorias de diagramas de fases do Ti de acordo com diferentes adições de elementos de liga [56]

As ligas de Ti também podem ser classificadas em grupos de acordo com as fases predominantes na microestrutura das ligas à temperatura ambiente [52]. Podendo ser classificadas como: **ligas α** , **ligas próximo- α** , **ligas $\alpha+\beta$** , **ligas próximo- β** e **ligas β** , conforme esquematizado na figura 3 [52]. Esta classificação mais ampla é feita em acordo com as linhas de transformação martensítica inicial (Mi) e final (Mf), as quais são muito próximas ou quase coincidentes, e representam as temperaturas de transformação de fases. O nome martensita é oriundo da terminologia do aço. O diagrama de fase isomorfo na Figura 3 representa a microestrutura da liga obtida à temperatura ambiente em relação à retenção de fase. Algumas das características gerais da transformação para martensita são: é independente do tempo e depende apenas da temperatura decrescente para o seu progresso, é sem difusão e não envolve nenhuma mudança na composição química, ocorre por nucleação e cisalhamento, a faixa de temperatura da formação de martensita é característica de uma dada liga e a sua formação não se reduz com o aumento a taxa de resfriamento [52].

A quantidade de elementos β estabilizadores influencia a formação da fase martensítica², as quais existem dois tipos de estruturas no Ti: martensita hexagonal (α') e martensita ortorrômbica (α'') [52]. A mais predominante é a α' , que é formada principalmente em ligas de titânio de baixo teor de elementos de liga como Ti-6Al-4V [52,57]. A fase α'' normalmente ocorre em materiais contendo uma maior quantidade de elementos de ligas e quando resfriadas rapidamente em temperaturas acima da temperatura β *transus*, como a Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo [52,57]. Por exemplo, a liga binária Ti-Mo formará a fase martensita α' quando a concentração de Mo for entre 1 e 4 % em peso, enquanto que forma fase α'' quando está entre 4 e 10% em peso [57]. Se a liga for composta por altas concentrações de elementos β estabilizadores, as fases martensíticas α' e α'' são suprimidas, impedindo a formação de ambas as fases martensíticas durante o resfriamento rápido [52,57].

² As ligas utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho não são compostas pelas fases martensíticas α' e α'' , por isso não foi dado ênfase na formação destas fases, sendo descrito apenas uma breve explanação das mesmas.

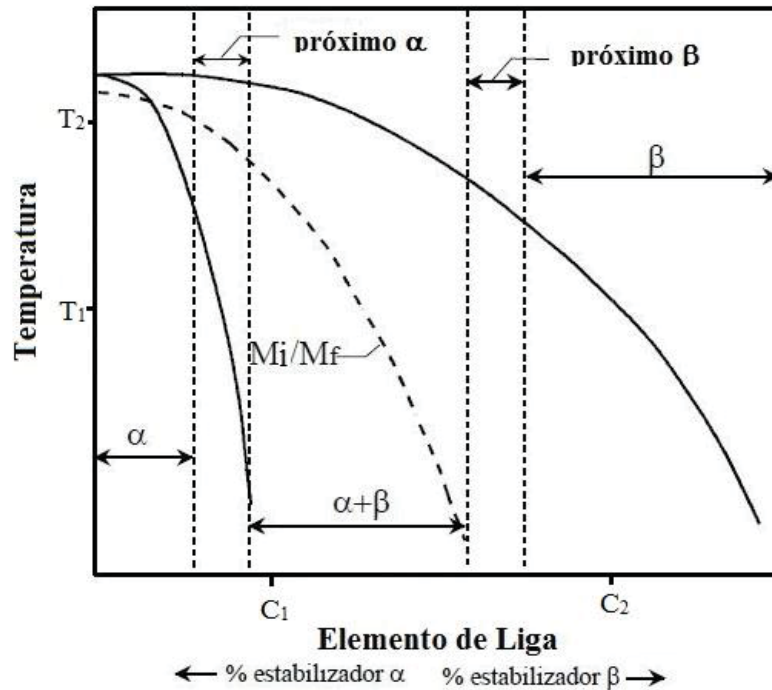


Figura 3 - Diagrama de fase pseudo binário para o Ti e suas ligas. Adaptado [58]

Em baixas temperaturas e com altas concentrações de elemento β estabilizador, a fase β será retida durante o resfriamento rápido. Após o resfriamento rápido nesta região a estrutura obtida será composta pelas fases α , α' e β . Abaixo da temperatura T_2 e com teor de elemento β estabilizador menor que C_1 haverá a transformação martensítica da fase α durante o resfriamento rápido [52]. Como resultado, as fases existentes à temperatura ambiente serão α' e α'' [52].

A fase β metaestável ou mesmo estável pode ser obtida se a quantidade de elemento β estabilizador for próxima à faixa de composição da fase β e sob altas taxas de resfriamento a partir do campo β à temperatura ambiente [59]. Em contrapartida, se a liga for resfriada lentamente, por exemplo em forno, a partir de temperaturas elevadas (campo β) até a temperatura ambiente, as fases α e β estáveis podem ser produzidas e dependem da quantidade de elemento β estabilizador entre C_1 e C_2 [52,55].

Nas ligas do **tipo α** , devido ao aumento na temperatura β -transus, os elementos α estabilizadores elevam as linhas de transformação $\alpha/\alpha+\beta$ e $\alpha+\beta/\beta$. Mesmo que a liga seja resfriada no campo $\alpha+\beta$, à temperatura ambiente a fase α será obtida e estará localizada à esquerda da linha M_i/M_f no diagrama de fases (Figura 3) [52]. A fase α é

termodinamicamente instável, e as ligas α não contêm a fase β , nem mesmo na forma metaestável [52,53,55].

As **ligas próximo- α** são compostas por elementos α estabilizadores e por pequenos teores de elementos β estabilizadores, conseqüentemente a temperatura do campo $\alpha+\beta$ aumenta possibilitando a retenção da fase β em temperatura ambiente, em pouca quantidade e em equilíbrio metaestável. Essa transformação de fase ocorre em uma faixa muito limitada a partir do campo $\alpha+\beta$, conforme o diagrama de fases (Figura 3) [52,53,55].

As ligas α e próximo- α possuem predominantemente a estrutura cristalina hexagonal compacta [52,53,55]. Tais ligas são geralmente não tratadas termicamente e soldáveis, apresentam superior resistência à corrosão, boa tenacidade ao dobramento e boa resistência ao escoamento em altas temperaturas [52,53,55].

As **ligas $\alpha+\beta$** podem ser compostas por um ou mais elementos α -estabilizadores e com a adição de um ou mais elementos β -estabilizadores [52,53,55]. Como resultado, irão coexistir as fases α e β , estruturas HC e CCC, respectivamente, à temperatura ambiente [52,53,55]. Sendo que o teor da fase β poderá ser entre 10 e 50%, conforme a ampla faixa de existência destas ligas entre as linhas de transformação martensítica M_i e M_f no diagrama de fases (Fig.3) [52,53,55].

As ligas $\alpha + \beta$ não possuem boa resistência ao escoamento em altas temperaturas, mas possuem boas propriedades para a conformação plástica. São tratadas termicamente para um moderado acréscimo de resistência mecânica [52,53,55]. A utilização de ligas α e próximo- α é limitada na área médica devido à baixa resistência mecânica em condições ambientais, quando comparada às ligas $\alpha-\beta$ e ligas β . Para aplicações sem carga, resistentes à corrosão, a utilização do Ti-cp é mais adequada [52,53,55,60].

As **ligas próximo- β** são compostas com quantidade suficiente de elementos β estabilizadores para que a linha entre $\beta/\alpha-\beta$ -*transus* fique bem abaixo da temperatura de transformação alotrópica do Ti puro e que as linhas de transformação martensítica fiquem abaixo da temperatura ambiente [52,53,55]. Estas podem ser trabalhadas no campo β a 800 °C, devido à baixa quantidade de elemento α estabilizador. Como também, a nucleação e crescimento da fase α estável é lenta, o que permite a manutenção da fase β , à temperatura ambiente, e sem resfriamento rápido [52,53,55].

As ligas β possuem altas concentrações de solutos estabilizadores da fase β e pobres quantidades de elementos α estabilizadores; menos do que nas ligas $\alpha+\beta$. Assim a composição da fase resultante na liga estará localizada à direita no diagrama de fases da figura 3, sendo que somente a fase β estará presente à temperatura ambiente [52,55]. Além disso, a cinética de nucleação e crescimento da fase α é muito baixa não sendo possível a presença das fases α ou $\alpha+\beta$, e assim predominando a fase β metaestável após os tratamentos térmicos convencionais [55]. A fase β metaestável em uma liga de Ti pode ser retida durante a têmpera até à temperatura ambiente desde que haja a quantidade suficiente de elementos β estabilizadores, conforme os exemplos da tabela 1 [57].

TABELA 1 - CONCENTRAÇÕES CRÍTICAS (% EM PESO) DE ELEMENTOS B ESTABILIZADORES NECESSÁRIOS PARA RETER 100% DA FASE β APÓS A TÊMPERA EM LIGAS BINÁRIAS DE Ti

Elemento	Tipo	Concentração Crítica (wt%)
Nióbio	Isomorfo	36,0
Molibdênio		10,0
Tântalo		50,0
Vanádio		15,0
Tungstênio		25,0
Cobalto	Eutetóide	6,0
Cobre		13,0
Cromo		8,0
Manganês		6,0
Ferro		4,0
Níquel		8,0

FONTE: KOLLI et al. 2015 [57].

As ligas β são metaestáveis, não apenas porque a fase β pode transformar-se parcialmente em α e/ou outras fases ordenadas aquecendo a uma temperatura elevada, mas porque o trabalho a frio à temperatura ambiente pode induzir uma transformação martensítica [49,50,52].

As ligas β possuem excelente forjabilidade e boa conformabilidade a frio [49,50,52]. As ligas β também têm alta temperabilidade. Após o envelhecimento a 450–650 °C, partículas de fase α finas podem precipitar e distribuir através da matriz, que é uma microestrutura desejada em termos de endurecimento por precipitações. Em comparação com as ligas $\alpha + \beta$, as ligas envelhecidas geralmente têm maior resistência à deformação e fadiga, tenacidade à fratura [60].

As ligas β de titânio são frequentemente descritas como segunda geração dos biomateriais de titânio [60]. O rápido desenvolvimento para aplicações de implantes ortopédicos das ligas β ocorreu nos anos 90 [60]. A principal vantagem destas ligas são os módulos de elasticidade com valores reduzidos em relação aos materiais convencionais, conforme mostra a TABELA 2 [60]. Além disso possuem boa resistência à corrosão e maior biocompatibilidade quando em comparação com o Ti-6Al-4V e outras ligas $\alpha+\beta$. Estas ligas são livres de vanádio, sendo os principais elementos das ligas β o Nb, Zr, Mo, Ta e Fe, os quais exibem biocompatibilidade adequada [60]. Por fim, a TABELA 3 mostra um comparativo entre vantagens/desvantagens e aplicações do Ti e suas ligas.

TABELA 2 - MÓDULO DE ELASTICIDADE DO TI E LIGAS DESENVOLVIDAS PARA IMPLANTES ORTOPÉDICOS

Material	Módulo de Elasticidade (GPa)
Microestrutura α	
Ti grau 1	115
Ti grau 2	
Ti grau 3	
Ti grau 4	
Microestrutura $\alpha+\beta$	
Ti-6Al-4V	110
Ti-6Al-7Nb	105
Ti-5Al-2.5Fe	110
Ti-3Al-2.5V	100
Microestrutura β	
Ti-13Nb-13Zr	79-84
Ti-15Mo	78
Ti-15Mo-5Zr-3Al	75-88
Ti-(10-80)Nb	65-93
Ti-(70-80)Ta	80-100
Ti-Zr-Nb-Ta	46-58
Aço Inoxidável e Ligas Co	
316L	200
Ligas Co-Cr-Mo	240

Fonte: Adptado CHEN & THOUAS, 2015 [60].

TABELA 3 - COMPARAÇÃO ENTRE Ti-CP, LIGAS α , PRÓXIMO- α , $\alpha+\beta$ E β

Material	Vantagens	Desvantagens	Aplicação Médica
Ti-cp	<ol style="list-style-type: none"> 1. Excelente resistência à corrosão 2. Excelente biocompatibilidade 3. Boa soldabilidade 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Não pode ser significativamente reforçada por tratamento térmico 2. Pobre forjabilidade especialmente abaixo β transus devido à estrutura HCP 3. Ter uma faixa estreita de temperatura de forjamento 4. Baixa resistência à temperatura ambiente 	<p>Para aplicações não resistentes à corrosão e resistentes à corrosão: por ex.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Estojo de marca-passo 2. Caixas para dispositivos de assistência ventricular 3. Bomba de droga de fusão implantável 4. Implantes dentários 5. Implantes maxilofaciais e craniofaciais 6. Parafusos e grampos para cirurgia da coluna vertebral
Ligas α e próx.- α	As mesmas acima	As mesmas acima	Ainda não há
Ligas α , próx.- α e $\alpha+\beta$	<ol style="list-style-type: none"> 1. Pode ser reforçada por tratamento térmico 2. Resistente ao desgaste 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Citotoxicidade dos íons de V e Al. 	<p>Ti-6Al-4V e Ti-6Al-4V ELI</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Artroplastia total de substituição articular (quadril e joelhos). <p>Ti-6Al-7Nb</p> <ol style="list-style-type: none"> 2. Hastes do quadril do fêmur 3. Placas de fixação de fratura 4. Componentes da coluna vertebral 5. Fixadores, pregos, hastes, parafusos e fios <p>Ti - 3Al - 2.5V</p> <p>Tubulação e hastes intramedulares</p>
Ligas β	<ol style="list-style-type: none"> 1. alta dureza 2. boa ductilidade e resistência, excelente forjabilidade e boa capacidade de laminação a frio (formabilidade) na condição tratada com solução 3. boa tenacidade à fratura 	<ol style="list-style-type: none"> 1. alta densidade 2. Baixa resistência à deformação 3. Baixa ductilidade de tração no estado envelhecido 4. baixa resistência ao desgaste 	-----

FONTE: Adaptado CHEN & THOUAS, 2015 [60]

3.2.1 LIGAS Ti-Nb

O diagrama de equilíbrio de fases do sistema Ti-Nb (Figura 4) é do tipo isomorfo, sem reações invariantes, transformações congruentes ou pontos críticos [52]. A temperatura de fusão da liga depende da quantidade de Nb, o qual possui ponto de fusão muito maior que o Ti, assim a temperatura de fusão da liga será maior conforme se aumenta a concentração de Nb [52].

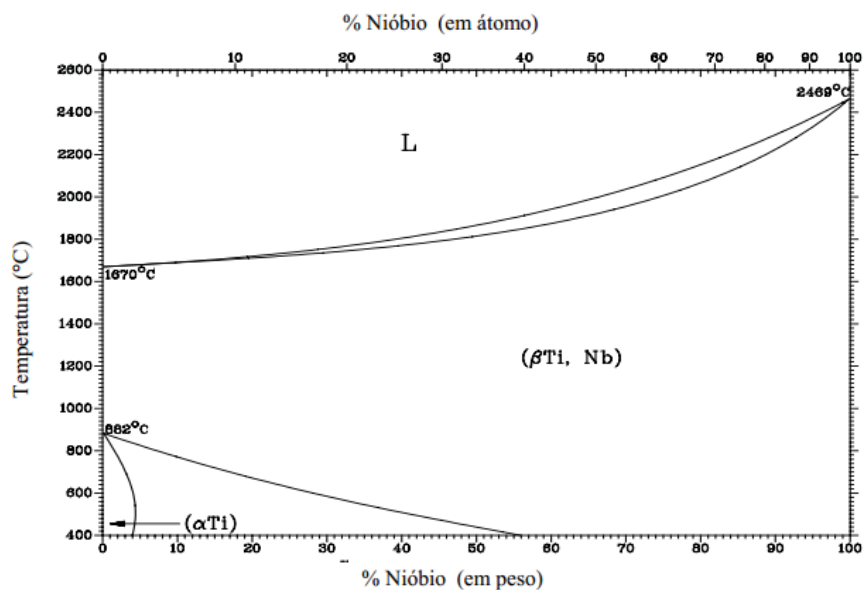


Figura 4 - Diagrama de fases binário para a liga Ti-Nb [52]

Em acordo com o diagrama há duas fases sólidas no equilíbrio do sistema Ti-Nb: (i) a fase HC (α) a baixas temperaturas e com solubilidade limitada de Nb, e (ii) a fase CCC (β) com solubilidade total em torno de 882 °C [52]. Por exemplo, em acordo com o diagrama de fase de equilíbrio do binário sistema Ti-Nb para uma liga Ti-20Nb sob resfriamento a partir do campo β poderá ter uma microestrutura constituída essencialmente de $\alpha + \beta$, a qual é dependente da taxa de resfriamento imposta à esta liga, a temperaturas de tratamento térmico e condições de resfriamento [59].

Ligas Ti-Nb obtidas a partir do resfriamento em água e no campo de alta temperatura, a fase β poderá ser retida à temperatura ambiente, formando a fase β metaestável; esta pode ser parcialmente ou totalmente transformada em martensita hexagonal (α') ou martensita ortorrômbica (α'') com um baixo teor de Nb [52,53,55].

Quando a concentração de Nb excede 25 % (em peso), a microestrutura final conterá a fase β metaestável retida, ou seja, a fase β metaestável não será completamente transformada em α' . Quando o teor de Nb é superior a 38% (em peso) a fase β metaestável é completamente retida à temperatura ambiente [59]. Dependendo da quantidade de Nb, ligas binárias Ti-Nb compostas pelas fases $\alpha + \beta$ podem ser obtidas quando resfriadas lentamente em forno, conforme explicado na seção anterior.

3.2.1.1 Propriedades Mecânicas das Ligas Ti-Nb

Um material adequado para utilização como implante exige baixo peso específico, elevada resistência à corrosão, biocompatibilidade e boas propriedades mecânicas, tal como o valor do módulo de elasticidade mais próximo possível do osso. A adição de elementos de liga pode melhorar essas propriedades requeridas, mas muitas ligas de Ti tipo- β (binárias, ternárias e quaternárias) têm sido pesquisadas e não satisfazem todas essas condições [61].

Das características acima citadas, as mais importantes para materiais destinados às aplicações médicas e odontológicas são suas propriedades mecânicas [62]. No caso de implantes ósseos, contribuem para a estabilidade estrutural do material implantado a longo prazo, evitando o seu afrouxamento do implante e eventual falha, pois evita que ocorra a reabsorção óssea decorrente devido à incompatibilidade do módulo de elasticidade entre osso/implante. Portanto, é importante caracterizar o comportamento mecânico destes materiais de implante. Assim, como é necessário relacionar a microestrutura e comportamento mecânico, pois pode contribuir para compreender os mecanismos de deformação destes materiais [63].

Publicações recentes sobre as ligas binárias de Ti-Nb estão focadas na análise do processo de fabricação da liga em relação à microestrutura, estrutura cristalina, propriedades mecânicas; mais especificamente no módulo de elasticidade, e efeito de tratamentos térmicos. Isto se justifica pelo fato de que estas ligas apresentam um comportamento de transformação de fase complexo, afetando propriedades mecânicas e físicas, devido aos mecanismos de fabricação da liga; como os procedimentos de fusão, condições de tratamento térmico e resfriamento [64]. Entretanto, comparar diretamente

os resultados obtidos e disponíveis na literatura, como por exemplo para propriedades mecânicas, não é adequado, uma vez que as propriedades mecânicas dependem das fases presentes em cada ligas, as quais dependem da rota de processamento utilizada na produção das ligas e os tratamentos térmicos. Assim como o tamanho do grão que pode variar consideravelmente em função dos parâmetros de fabricação da liga. As propriedades mecânicas das ligas podem ser afetadas pela precipitação da fase alfa nos limites de grãos, portanto é razoável supor que essas propriedades serão influenciadas também pelo tamanho do grão.

LOPES et al. (2011) [65], analisaram as propriedades mecânicas a partir da cinética de transformação de fases ($\alpha'' \rightarrow \alpha + \beta$) de seis ligas Ti-30Nb, as quais foram tratadas termicamente a diferentes temperaturas e taxas de resfriamento. A liga Ti-30Nb composta pelas fases $\beta + \alpha''$ que foi resfriada em água e tratada termicamente a 206 °C/1 min e resfriada no ar, apresentou os menores valores para módulo de elasticidade (74 GPa) e dureza ($194,4 \pm 6,1$ HV). Enquanto que a ligas Ti-30Nb composta pelas fases $\alpha + \omega^4$ e tratada termicamente à 400 °C/10 min e resfriada no ar exibiu os maiores valores para o módulo de elasticidade (110 – 120 GPa) e de dureza (430 – 440 HV) [65].

Diversas pesquisas são direcionadas para aplicação de ligas Ti-Nb em efeito de memória de forma, a fim de substituir a liga Ti-Ni. Como biomaterial, o Ni tem sido apontado como um elemento alérgico, uma vez que a liga Ti-Ni contém uma grande quantidade de Ni e sua utilização é restrita [66]. Recentemente foi apresentada uma breve revisão neste contexto [67] abordando as características das transformações martensíticas em relação as propriedades de memória de forma de ligas binárias Ti-Nb, alterações na microestrutura e nas propriedades superplásticas, devido a efeitos de elementos substitucionais e intersticiais, e efeito do tratamento térmico nas propriedades de memória de forma.

O comportamento tribológico e de tribocorrosão de ligas de Ti contendo Nb são descritos nas seções que abordam estes temas.

⁴ A fase ω é metaestável e possui estrutura HC pode ser obtida durante resfriamento rápido. Em ligas com baixas concentrações de elementos β estabilizadores poderá formar a fase ω atermal (ω_{at}), ou a fase ω isotérmica (ω_{iso}) durante o processo de envelhecimento isotérmico quando há maiores concentrações de elementos β estabilizadores [57].

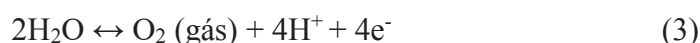
3.3 TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE

3.3.1 Oxidação Anódica

A melhoria na bioatividade, biocompatibilidade, desgaste e resistência à corrosão do Ti e suas ligas pode ser obtida através das tecnologias de modificação de superfície. Estes métodos são classificados em mecânicos, químicos e físicos de acordo com o mecanismo de formação da camada modificada na superfície do material [2]. No desenvolvimento deste trabalho será utilizado um dos métodos eletroquímicos, a oxidação anódica [2].

A oxidação anódica pode ser realizada em uma célula eletroquímica com dois eletrodos (ânodo e cátodo). As reações de oxidação e redução ocorrem no anodo quando aplicada uma corrente ou tensão constante, assim se estabelece um campo elétrico que orienta a difusão de íons presentes no eletrólito, levando à formação de um filme de óxido na superfície do anodo [2].

As principais reações químicas que ocorrem durante a anodização do Ti [2], são:



3.3.2 Nanotubos auto-organizados

Nanotubos são nanoestruturas tubulares e podem estar auto-organizadas paralelamente ao substrato em que estes foram crescidos. O diâmetro dos nanotubos é da ordem de nanômetros (15 - 200 nm) e comprimento dos tubos/espessura da camada entre 200 nm e 2 μm , sendo que o diâmetro e espessura dos nanotubos podem ser controlados através de parâmetros do processo de oxidação. Diferentes processos podem ser utilizados para se obter matrizes de nanotubos, como anodização, sol-gel, polimerização, técnicas hidrotermais [24,27]. A anodização eletroquímica pode ser aplicada a uma grande

variedade de metais de transição e suas ligas para formar óxidos de nanotubos altamente alinhados ou estruturas porosas, tais como TiO_2 , WO_3 , ZnO , ZrO_2 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , MnO e CuO [20,24,27]. A anodização é o método mais eficaz para a obtenção de nanotubos auto-organizados, pois quando é usado um eletrólito à base de flúor suas dimensões podem ser controladas [20,22]. O processo de anodização para a produção de nanotubos é geralmente realizado aplicando uma tensão constante (1-30 V) em eletrólito aquoso ou em eletrólitos não aquosos (5-150 V) contendo aproximadamente 0,1 – 1 % em peso de íons de fluor [20].

O processo de crescimento de nanotubos ocorre de acordo com as reações e os estágios ilustrados na figura 5. Os três passos (figura 5 c-e) podem ser monitorados por uma curva típica de corrente versus tempo (Figura 6) obtida durante o processo de anodização [22,26]. As etapas da figura 5 c-e correspondem ao estágio I-III (Figura 6), respectivamente. No estágio I de anodização (Figura 6), observa-se uma diminuição rápida da corrente devido à formação de uma camada compacta de óxido. No estágio II, a corrente evolui para um valor máximo devido ao processo de nucleação dos poros (dissolução da camada de óxido, por ação do HF presente na solução). Então, no estágio III, a corrente atinge um valor constante, nesta etapa a taxa de formação de óxido na interface metal/óxido e a taxa de dissolução na interface óxido/eletrólito são iguais; permitindo o crescimento dos nanotubos [22,26].

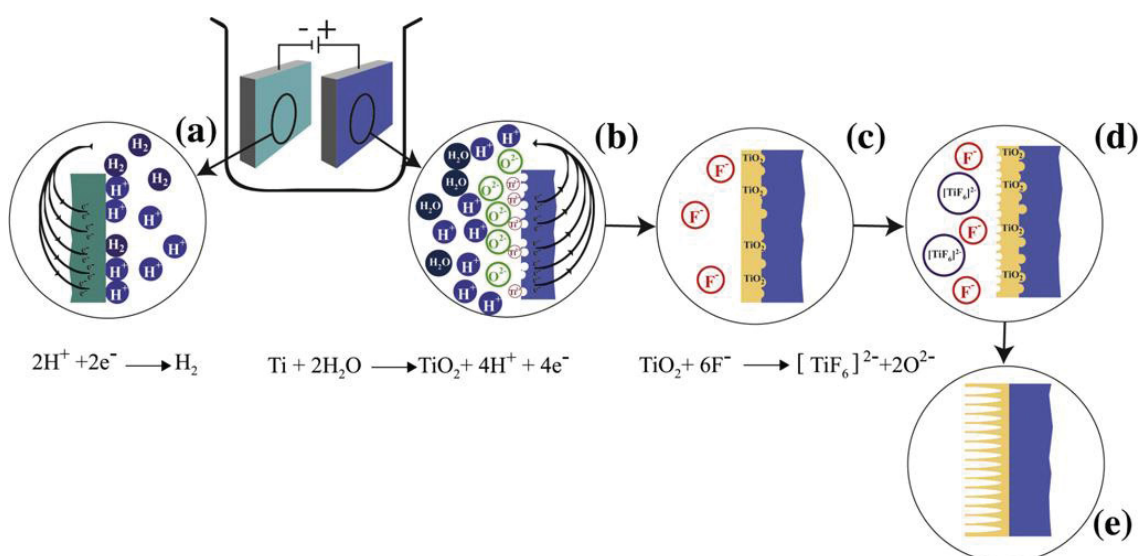


Figura 5 - Crescimento de nanotubos de TiO_2 : (a) reação catódica, (b) reação anódica, (c) estado de transição da camada de TiO_2 , (d) início da formação de nanotubos e (e) nanotubos de TiO_2 auto organizados [22]

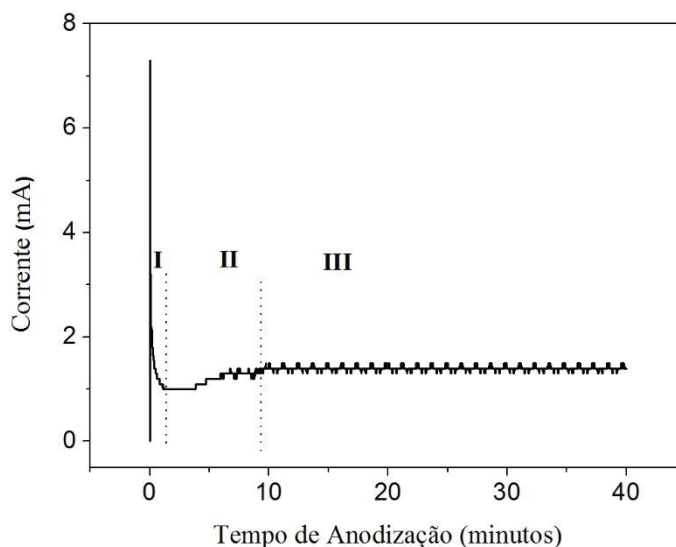


Figura 6 - Gráfico da densidade de corrente em função do tempo de anodização. I, II e III são os típicos estágios de crescimento de nanotubos [31]

Vários parâmetros podem influenciar as propriedades físicas e a morfologia dos nanotubos. Os mais investigados são o tipo, o pH e a concentração de eletrólito, tensão aplicada, densidade de corrente, temperatura e tempo de anodização, os quais podem ser controlados pela técnica de anodização [20–27]. Estes tópicos são abordados em várias publicações, e estão sintetizados em diferentes artigos de revisão [20–27].

Para ligas de Ti é possível que a morfologia dos nanotubos dependa das características do substrato (composição química, estrutura cristalina e procedimento de preparação do substrato) [28–31]. Este tema foi investigado por poucos autores, que relacionaram a cristalografia do substrato Ti-cp com a morfologia dos nanotubos [32–38] outros trabalhos relacionam a microestrutura (composição das fases do material) e a morfologia de filmes nanoestruturados [30,31,68,69], e outros às alterações na morfologia em relação à quantidade de adição de elementos de liga [70,71]. Estes trabalhos que analisaram a influência do substrato no crescimento de nanotubos estão sintetizados na próxima seção.

Na área de biomateriais o TiO_2 é conhecido por ser não-tóxico, biocompatível e resistente à corrosão [20]. Muitas pesquisas já mostraram resultados satisfatórios em testes *in vitro* ou *in vivo* para a biocompatibilidade, bioatividade e interação material/célula óssea da superfície dos nanotubos crescidos sobre o Ti e suas ligas [72–77]. Uma vez que a topografia dos nanotubos de TiO_2 , a qual apresenta área superficial

elevada, acelera o crescimento de células osteoblásticas, melhora a adesão e proliferação celular em comparação com superfícies de titânio sem tratamento superficial [72–77].

Excelentes resultados de testes *in vitro* foram obtidos em nanotubos na liga de Ti-35Nb. Os nanotubos amorfos de Ti-Nb-O promoveram a adesão de células estaminais mesenquimais e apresentaram uma melhora significativa na bioatividade *in vitro* (em fluidos corporais simulados), em comparação com óxidos sem estrutura nanotubular [78].

3.3.3 Efeito do substrato no crescimento de filmes nanoestruturados

O Ti utilizado para o crescimento de nanotubos é tipicamente um metal policristalino com estrutura hexagonal compacta (HCP), Ti- α , consistindo de grãos com diferentes tamanhos e orientações cristalográficas [37,53]. Como qualquer outra substância sólida, o substrato Ti contém defeitos cristalográficos e impurezas que podem influenciar suas propriedades físicas, químicas e eletroquímicas [37,39]. Conseqüentemente, o grau de ordenação das matrizes de nanotubos podem ser fortemente influenciado pela microestrutura do Ti [38].

Nos últimos 10 anos, foi dada uma atenção considerável ao controle da ordenação e das dimensões dos nanotubos (comprimento e diâmetro) [38]. Estes parâmetros podem ser controlados pelo potencial aplicado, o tempo de anodização e o eletrólito usado para anodização [20–27]. A literatura ainda é limitada sobre o efeito da microestrutura do substrato no crescimento/morfologia de nanotubos.

A influência da orientação cristalográfica dos substratos foi abordada como monocristalinos por um longo tempo. Ainda que conhecer o comportamento de um único cristal do material produza informações importantes, como a resistência à corrosão local [79], essas pesquisas não representam a realidade dos metais policristalinos [40,79], nos quais há diferentes concentração de impurezas, as superfícies são atômicas e planas e há a contribuição de defeitos típicos (lineares, planares e volumétricos) [40,79].

Esta restrição de pesquisas em monocristais pode estar relacionada com as limitações dos recursos tecnológicos das técnicas de caracterização de superfícies metálicas [40]. Atualmente a técnica EBSD (*Electron BackScattering Diffraction*) é o método mais apropriado para a determinação de orientação cristalográfica. No entanto, demanda

um grande tempo na execução das medidas e análises. E ainda, há casos em que os resultados não são conclusivos devido ao complexo caráter microestrutural dos materiais policristalinos [38].

Conforme apresentado a seguir, alguns pesquisadores analisaram a relação entre a orientação de grão do Ti e o crescimento de TiO_2 compacto ou com nanotubos obtidos eletroquimicamente. Enquanto que para ligas de Ti este tema ainda é pouco investigado, há pesquisas disponíveis sobre o efeito de adição de diferentes teores de elemento de liga ou de adição de diferentes elementos na microestrutura de liga, e conseqüentemente na formação dos nanotubos.

3.3.3.1 Substrato – Titânio

As pesquisas sobre filmes compactos anódicos realizadas por KUDELKA & SCHULTZE, 1997 [80], KUDELKA; MICHAELIS; SCHULTZE, 1996 [81], MICHAELIS & SCHULTZE, 1993 [79], KONIG & DAVEPON, 2001 [39], DAVEPON et al., 2003 [40] podem ser a base para explicar o efeito do substrato no crescimento de nanotubos. Uma vez que todas as investigações sobre a relação entre o substrato e crescimentos dos nanotubos se baseiam nestes trabalhos, eles serão brevemente descritos a fim de facilitar a compreensão para o caso de filmes nanoestruturados.

O crescimento de filmes anódicos depende fortemente da reatividade do substrato e de sua orientação cristalina, que provoca uma heterogeneidade local para filmes crescidos em substratos policristalinos. Isso se deve à estrutura amorfa e eletrônica, que acarreta crescimento de filmes em diferentes regiões do substrato com diferentes espessuras [80]. O que também está relacionado com a taxa de reações de transferência de íons (por exemplo, crescimento do filme passivo) e reações de transferência de elétrons (por exemplo, evolução de oxigênio) diferem do grão para o grão [79–81]. Em planos de baixa densidade atômica as reações de transferência (isto é, crescimento e dissolução de óxido) dominam, e em planos de alta densidade as reações de transferência de elétrons são favorecidas. Desta forma, diferentes morfologias podem ser obtidas para filmes de óxidos crescidos sobre o Ti. [39,40,80,81].

DAVEPON et al., 2003 [40] observaram que se a concentração de elétrons no filme de óxido formado em um determinado grão de Ti não for homogênea e houver variações através dos contornos de grãos, o filme crescido em um grão adjacente terá uma condutividade elétrica significativamente diferente, o que altera o crescimento e morfologia do filme anódico.

Para correlacionar o grau de crescimento do nanotubo com a orientação do substrato CRAWFORD & CHAWLA, 2009-a [32] anodizaram o Ti-cp em 1 M H₂SO₄ + 0.1 M NaF, sob potencial constante de 20 V, à temperatura ambiente. Os resultados mostraram que o crescimento de nanotubos de TiO₂ depende da orientação cristalográfica do substrato. A densidade atômica dos planos cristalográficos do Ti influencia a troca de elétrons e íons entre a superfície do Ti e eletrólito, controlando a taxa de crescimento da camada de TiO₂. A partir da correlação de imagens MEV e dados EBSD em diferentes estágios de formação de nanotubos observou-se que há uma variação acentuada na nanoestrutura do óxido formado, de grão para grão, durante os estágios iniciais da anodização do Ti [32]. A taxa de formação de nanotubos é controlada por cada orientação cristalográfica dos grãos de Ti. Para grãos com orientações próximas (0001) o crescimento de nanotubos foi retardado comparado às orientações (10 $\bar{1}$ 0) e (2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0). Devido à maior densidade atômica no plano (0001), agente redutor, as reações de transferência de elétrons (ou seja, a evolução do oxigênio) são favorecidas sobre as reações de transferência de íons (isto é, crescimento e dissolução de óxido) [32]. Por esta razão, a taxa de dissolução química é mais lenta e a formação de nanoporos não ocorreu em alguns grãos. Embora a formação de nanotubos eventualmente ocorra nesses grãos, o processo leva mais tempo para desenvolver e ocorre por um complexo mecanismo de corrosão por pites [32]. Assim, a formação de nanotubos retardados nos planos (0001) provavelmente está relacionada à diferença na densidade atômica do plano e propriedades semicondutoras do óxido recém-formado [32].

CRAWFORD & CHAWLA, 2009-b [33] analisaram o processo de crescimento do filme nas diferentes etapas de formação dos nanotubos para períodos entre 5 min e 20 h, os quais correspondem ao processo descrito na seção 3.3.2. Os nanotubos foram crescidos conforme descrito em CRAWFORD & CHAWLA, 2009-a [32]. Observou-se a formação de pite microscópico acompanhado de precipitado (Figura 7); foi sugerido que o pite se inicia por uma adsorção de íons F⁻ na superfície do óxido, resultando na

dissolução química local e eventual quebra da camada passiva. As regiões em que ocorreram estes pites foram indicadas como locais eletroquimicamente ativos associado a impurezas na superfície do Ti, ou alterações locais na espessura do filme ou na estequiometria. As reações de oxidação e dissolução nos pontos de formação do pite microscópico foram associado à microestrutura do material conforme descrito em CRAWFORD & CHAWLA, 2009-a [32].

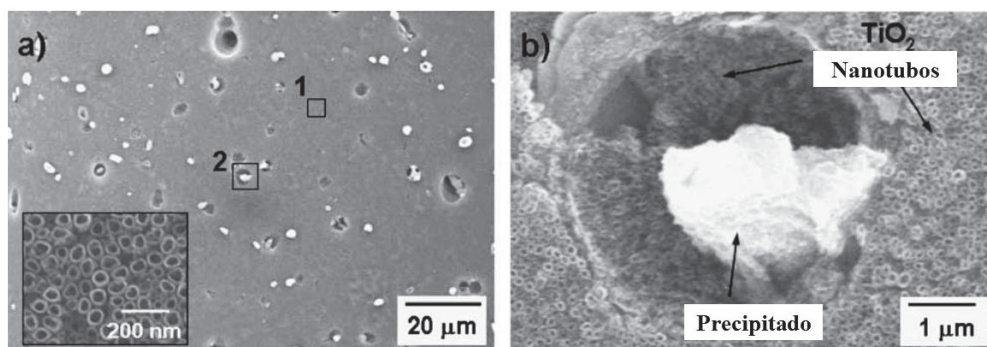


Figura 7 - (a) Micrografia da superfície de TiO_2 mostrando pite microscópicos e precipitados (partículas brancas). Detalhe mostra uma ampliação da área 1. (b) Micrografia da superfície de um pite microscópico (ponto 2 em (a)) [32]

Para reduzir a formação dos pites microscópicos foi variado o pH do eletrólito (pH= 4,0, 4,3 e 5,0), pois aumentam as condições para a formação de nanotubos quando o campo elétrico é maior e o pH é menor dentro do pite. A quantidade de pites formados pareceu diminuir significativamente com a redução do pH do eletrólito, pois reduzir o pH faz com que aumente drasticamente a taxa de dissolução química do óxido na presença de F^- [33]. Assim, as reações de transferência de íons são favorecidas por reações de transferência de elétrons em planos cristalográficos de alta densidade. Como resultado, já não haverá locais eletroquimicamente ativos disponíveis para o início do pite. Portanto, um filme de nanotubos sem a presença de pites microscópicos pode ser fabricado [33].

LEONARDI et al., 2012 [34] correlacionaram características de crescimento de nanotubos com a orientação cristalográfica dos grãos do substrato de Ti. Os nanotubos foram crescidos em 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_3 + 0.5 \text{ wt } \% \text{ NH}_4\text{F}$, uma rampa de potencial de 0 a 20 V com uma taxa de varredura de $\sim 1 \text{ V/s}$, foi mantido constante o potencial de 20 V por 3 h. A análise EBSD mostrou que sobre os grãos com orientação cristalográfica (111) cresceram nanotubos amorfos e auto-organizados, enquanto que em grãos (001) há a formação de óxido compacto e nanocristalino composto de uma mistura de anatásio e

rutilo. Os nanotubos crescidos sobre os planos de (010) e (110) se formam, mas são cobertos um filme de óxido espesso. O plano (001) do Ti difere significativamente dos planos do Ti (hk0) por uma densidade atômica onde há uma maior concentração de doadores que influenciam na natureza da troca de elétrons e íons entre a superfície de Ti e a solução de eletrólito afetando a taxa de dissolução na interface, ou seja, formação da camada de óxido e as suas propriedades. Os nanotubos TiO_2 se formaram exclusivamente sobre grãos com uma orientação que permite a formação de um óxido espesso [34].

LEONARDI et al., 2014 [35] correlacionaram o comprimento de nanotubos com a orientação cristalográfica dos grãos do substrato Ti. Os nanotubos foram crescidos em glicerol + 0.25 wt % NH_4F , uma rampa de potencial de 0 a 20 V com uma taxa de varredura de ~ 1 V/s foi aplicada para manter constante o potencial a 20 V por 6 h. A análise EBSD mostrou que em alguns planos os nanotubos cresceram com diferentes comprimentos, em outros foi observado a formação de óxido compacto, e ainda há planos com óxido compacto e nanotubos. Verificou-se que a taxa de crescimento dos nanotubos de TiO_2 aumenta gradualmente com a diminuição da densidade atômica planar do substrato de titânio. Foi observado que ocorreu a redução do comprimento do nanotubo de TiO_2 nos limites de grãos com óxido compacto em Ti (001), pois a migração lateral de elétrons pode ocorrer a partir do óxido crescido sobre o plano (001) para (hk0), levando a uma maior condutividade eletrônica do TiO_2 e, portanto, a uma redução da taxa de crescimento de óxido no limite do grão, em acordo com o observado por DAVEPON et al., 2003 [40].

ZIXUE et al., 2013 [36] obtiveram uma distribuição contendo duas morfologias para matrizes nanotubos, as quais foram crescidas sobre filmes finos de Ti depositados em substratos de vidro por pulverização catódica. O filme de Ti obtido era composto apenas da fase hexagonal compacta. Os nanotubos foram fabricados com diferentes eletrólitos contendo etileno glicol + NH_4F + H_2O . As duas diferentes regiões mostraram que os diâmetros dos tubos são diferentes, em torno de (227 ± 20) nm e (155 ± 14) nm. Este comportamento foi associado à orientação cristalográfica: a formação de nanotubos de TiO_2 é favorecida em grãos do Ti com orientação cristalográfica (0001) do que nos outros planos.

MACAK et al., 2016 [37], utilizando a técnica EBSD, investigaram a influência da microestrutura do Ti (polido e lixado) no crescimento de nanotubos. O Ti foi anodizado

com o eletrólito etileno glicol + 88 mM NH_4F e 1,5% H_2O , sob o potencial de 0 V a 60 V (1V/s) por 18 h, à temperatura ambiente. Observaram que a orientação dos grãos influencia na uniformidade da morfologia e no diâmetro médio dos nanotubos, o tamanho e os contornos de grãos influenciam nos defeitos na morfologia dos nanotubos. Foi observado um crescimento preferencial de nanotubos auto organizados em grão do Ti polido com orientação de cristalográfica (0001) enquanto não foi observada nenhuma orientação específica que favorecesse ou retardasse significativamente o crescimento dos nanotubos para o Ti lixado, o que foi atribuído a rugosidade do material. Apesar do Ti polido e lixado terem orientações cristalográficas similares, o Ti lixado mostrou um maior número de locais de nucleação para o crescimento de nanotubos do que nas amostras de Ti não polidas [37].

SOPHA et al., 2016 [38] analisaram a rugosidade, microestrutura e características eletroquímicas de nanotubos crescidos sobre Ti (5 substratos de 4 diferentes fornecedores). Foi utilizado um eletrólito contendo etileno glicol + 88 mM NH_4F e 1,5% H_2O , sob o potencial de 0 V a 60 V (1V/s), a primeira anodização durou 14 h e a segunda anodização 6 h. A primeira camada de nanotubos foi removida por redução catódica do substrato, seguido de sonicação em isopropanol, para preparar a superfície para a segunda anodização. As curvas de polarização e corrente transiente que monitoraram o crescimento dos nanotubos mostraram pequenas diferenças entre os substratos, o que foi atribuído às diferentes rugosidades de cada material. As imagens de MEV mostraram grandes variações entre as dimensões dos nanotubos comparando-se os diferentes substratos, variando de $\sim 32 \mu\text{m}$ a $\sim 50 \mu\text{m}$ para o comprimento do nanotubo, e de $\sim 109 \text{ nm}$ a $\sim 127 \text{ nm}$ para o diâmetro do nanotubo, após a segunda anodização. Foi observado um consumo consideravelmente diferente de substratos de Ti através de anodização, por medidas profilométricas entre a parte original não anodizada dos substratos de Ti, e a parte anodizada após a remoção da camada de nanotubos. A análise EBSD revelou diferenças no tamanho e orientação dos grãos dos diferentes substratos, o que pode estar relacionado com diferentes tratamentos termomecânicos e impurezas dos materiais. Devido ao complexo caráter microestrutural de sólidos policristalinos, não foi possível obter conclusões, sendo necessário maiores estudos para compreender a influência exata da microestrutura no crescimento dos nanotubos [38].

3.3.3.2 Substrato – Ligas de Titânio

Alguns estudos sobre diferentes ligas de Ti mostraram que o tamanho, geometria e organização de nanotubos de óxido são fortemente influenciados pelo tipo e concentração de elementos estabilizantes em ligas de titânio [71,82], enquanto que outros trabalhos relacionaram a microestrutura de diferentes ligas com a morfologia dos filmes nanoestruturados [30,31,68,69].

BERGER et al., 2008 [29] analisaram os efeitos de auto-ordenação em óxidos anódicos crescidos sob diferentes tensões (10-40V) sobre diferentes metais refratários (Al, TiAl₃, TiAl, Ti₃Al e Ti). Foram observadas em duas morfologias distintas: (i) estruturas de óxido poroso alinhadas paralelamente altamente ordenadas e (ii) matrizes ordenadas de óxido de nanotubos. Sobre o Al obteve-se a morfologia de óxido nanoporoso mais auto-ordenado. BERGER et al., 2008 [29] atribuíram a transição de nanoporos para nanotubos ao fator de crescimento ($f_{crescimento}$) de óxido proposto por YASUDA et al., 2007 [83], o qual foi proposto a partir da análise do processo de crescimento de nanotubos sobre o Ti, Zr e Ti-50Zr. O modelo implica na proporcionalidade entre a espessura (t) e a tensão de anodização (U) para o crescimento de óxido compacto sobre metais válvulas [$t = f_{crescimento}U$]. O modelo acarreta que o diâmetro do tubo (d_{tubo}) das matrizes ordenadas de nanotubos em vários metais válvulas depende essencialmente do $f_{crescimento}$ [83].

KIM et al., 2009 [68] analisaram o efeito da adição de Zr na morfologia dos nanotubos crescidos sobre as ligas Ti-Zr (10, 20, 30 e 40 wt.%). Sobre todas as ligas foram obtidos nanotubos auto organizados. Porém, para a liga Ti-20Zr foi observado que os nanotubos na fase α eram irregulares, enquanto os nanotubos na fase β eram uniformes. O nanotubos formados na fase α têm tubos similares a anéis empilhados, sendo que o número de anéis foi relacionado ao tempo de formação dos nanotubos e à periodicidade das oscilações durante a anodização. O número de nanotubos com diâmetro grandes formados por anodização diminuiu, e o número de nanotubos com diâmetros pequenos aumentou, à medida que o conteúdo de Zr aumentou. O diâmetro interno médio variou de aproximadamente 150 a 200 nm com uma espessura da parede do tubo de cerca de 20 nm.

JANG et al., 2009 [71] obtiveram nanotubos com 1M H₃PO₄ + 0,8% em peso de eletrólito NaF em ligas monofásicas (Ti-10Nb e Ti-40Nb) e ligas bifásicas (Ti-20Nb e Ti-30Nb). Eles observaram que as morfologias dos nanotubos não foram afetadas pela microestrutura das ligas, no entanto foi constatado que o aumento do teor de Nb reduz o diâmetros dos nanotubos. Os resultados são devidos ao fato de que quando a microestrutura de uma liga contém duas fases, o eletrólito pode atacar preferencialmente uma das fases, sendo que os óxidos formados sobre uma das fases podem sofrer dissolução completa ou parcial durante o processo de anodização.

XU et al., 2012 [69] analisaram o efeito da microestrutura do Ti puro e de ligas Ti-20Nb no crescimento de nanotubos. As ligas Ti-20Nb foram igualmente fundidas, e resfriadas de diferentes formas. Uma das ligas foi resfriada lentamente em forno a uma taxa de 5 °C/min para se obter duas fases ($\alpha+\omega$), enquanto que para se obter uma liga monofásica o resfriamento foi feito em água com sal. Para obter filmes cristalinos as amostras foram tratadas termicamente a 550 °C/2h. Diferentes eletrólitos foram empregados (aquoso e orgânico) para avaliar o efeito na morfologia/microestrutura dos substratos. Devido a uma taxa de dissolução não uniforme do filme compacto foi observada uma distribuição heterogênea de nanotubos sobre a liga bifásica, enquanto que nanotubos auto organizados foram obtidos na liga monofásica e no Ti puro.

FERREIRA et al., 2013 [30] investigaram a influência do tamanho de grão do substrato no crescimento das camadas de óxido nanotubular sobre Ti e ligas (Ti-6Al/fase α , Ti-6Al-7Nb/fases $\alpha+\beta$). Para verificar mudanças nas características de crescimento de nanotubos crescidos em metal com uma única fase, porém com diferentes tamanhos de grãos, foram utilizados 4 diferentes substratos de Ti (Ti-cp, Ti puro fundido em forno e sem tratamento térmico, Ti puro fundido em forno e tratado termicamente com resfriamento lento em forno à 1000 °C por 12 h e 24 h). O tratamento térmico foi executado com o objetivo de reduzir as imperfeições e deslocamentos na estrutura cristalina e diminuir a energia associada ao crescimento de nanotubos. Para o Ti-cp, dependendo do processamento, obteve-se diferentes microestruturas. Verificou-se que quanto menor o tamanho de grão, mais contínua e ordenada é a camada de nanotubos de TiO₂ crescidos sobre o Ti-cp. Na amostra sem tratamento térmico foram obtidos nanotubos auto organizados, uma vez que o substrato é mais ordenado, sem grandes imperfeições cristalinas. Para as amostras (Ti e Ti-6Al) com tratamento térmico o

crescimento do nanotubo foi descontínuo em grãos não equiaxiais [30]. Em comparação com a liga Ti-6Al-7Nb fundida, após o tratamento térmico esta liga não mostrou aumento significativo no tamanho do grão. Sobre esta liga os nanotubos cresceram de forma irregular. Na fase α os nanotubos mostraram uma morfologia auto organizada e com diâmetros esféricos, enquanto que sobre a fase β cresceu uma camada irregular com formato parabólico [30]. Assim como JANG et al., 2009 [71] os resultados foram atribuídos a diferentes taxas de oxidação/dissolução nas diferentes fases da liga Ti-6Al-7Nb.

YASHWANTH, & GURRAPP, 2015 [84] analisaram a formação de nanotubos em relação ao efeito da composição do Ti-puro, das ligas Ti-6Al-4V (tipo β) e IMI 364 (próximo- α , composição: 5,8 Al + 4,06 Sn + 3,61 Zr + 0,54 Mo + 0,7 Nb + 0,32 Si + 0,5 C). Os substratos foram anodizados com uma tensão de 20 V usando o eletrólito 0.5 wt% HF + 1 M H₃PO₄, durante 2 h, à temperatura ambiente. As amostras foram tratadas termicamente a 500 °C/3h. Verificou-se que a formação de nanotubos sobre as ligas é fortemente influenciada pela composição do substrato. Nanotubos foram obtidos apenas na liga IMI 364, os quais são cristalinos após o tratamento térmico. Nos outros substratos nanotubos não foram obtidos, pois para estes materiais o eletrólito é menos corrosivo ou o processo de anodização é curto. Os substratos estudados são compostos por fases diferentes, assim a composição das ligas de Ti é um importante fator, além da tensão aplicada, tempo de anodização, eletrólito e temperatura, na produção de nanotubos [84].

JING et al., 2016 [70] cresceram nanotubos em ligas Ti-Nb com diferentes porcentagens em peso de Nb (5%, 10%, 20%, 40%) utilizando como eletrólito o etileno glicol com 0,068 mol.L⁻¹ NH₄F e 2 vol% H₂O, sendo a anodização realizada em duas etapas. As amostras foram anodizadas por 1 hora e então lavadas ultrassonicamente para remover a camada anódica formada, e em seguida foi realizada a mesma anodização por 0,5 hora sob tensão constante de 60 V. A análise das imagens de MEV mostrou que há pequenas variações no diâmetro (interno e externo), no comprimento e na espessura das paredes, em relação ao teor de nióbio [70].

A análise das pesquisas citadas para o Ti e suas ligas sugere que o controle da obtenção dos nanotubos em relação as características do substrato é uma tarefa desafiadora. Conhecer características do substrato é de grande relevância, uma vez que

não só a seleção dos parâmetros experimentais contribui para o sucesso no crescimento do filme nanoestruturado.

3.4 ÂNGULO DE CONTATO

A análise do ângulo de contato compreende a medida do ângulo de contato (Figura 8) entre um líquido e a superfície. O método mais comum para realizar medidas de ângulo de contato é o método da gota sésil (Figura 8). Quando uma gota de líquido é colocada sobre uma superfície, ela se espalha para alcançar um equilíbrio de forças, em que a soma das tensões interfaciais no plano da superfície é zero. Da equação de Young:

$$\gamma_{sv} - \gamma_{ls} - \gamma_{lv} \cos \theta = 0 \quad (5)$$

onde γ_{sv} representa a tensão superficial sólido-vapor, γ_{ls} representa a tensão superficial líquido-sólida e γ_{lv} representa a tensão superficial líquido-vapor. O ângulo de contato é uma medida inversa da capacidade de um determinado líquido para "molhar" a superfície [85].

A molhabilidade é definida como a tendência de um líquido se espalhar ou aderir em uma superfície sólida na presença de outro fluido imiscível [85]. Se o ângulo de contato (θ) de uma gota em uma superfície sólida for menor que 90° a superfície é considerada superhidrofílica, para ângulos menores que 90° a superfície é dita hidrofílica, para ângulos entre 90° a 150° será hidrofóbica, e para ângulos entre 150° a 180° a superfície será superhidrofóbica [85].

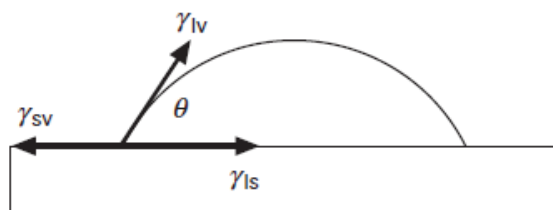


Figura 8 - Medida do ângulo de contato [85].

Para os filmes nanotubulares está bem estabelecido que sua morfologia favorece a penetração do líquido no tubo, assim, um menor ângulo de contato pode ser observado [74]. O aumento do diâmetro dos nanotubos e/ ou do seu comprimento pode reduzir o

ângulo de contato, indicando uma melhora na molhabilidade da superfície [74,76]. Assim como, filmes de nanotubos hidrofílicos mostram uma melhor taxa de osseointegração [74,86].

A molhabilidade de uma superfície também é influenciada pela química superficial e energia livre [74]. A estrutura cristalina pode influenciar os resultados de molhabilidade de uma superfície, bem como a energia da superfície [87]. Yavari et al. [28] atribuíram o baixo ângulo de contato devido à morfologia porosa, rugosidade dos filmes e a presença de TiO_2 (anatásio, rutilo) e óxidos de elementos que compõem as ligas (Ti-6Al-7Nb e Ti-45Nb). Além disso, a superfície do nanotubo composto por anatásio cristalino apresentou melhor ângulo de contato do que óxido amorfo e fase cristalina rutilo [87].

Os dados de algumas pesquisas mostraram que as superfícies de nanotubos crescidos utilizando eletrólito composto de íons flúor com H_3PO_4 são hidrofílicas [86,88–90]. Do mesmo modo, a presença de íons de fósforo eletrólito melhorou a molhabilidade dos filmes obtidos por plasma oxidação eletrolítica [28,91,92]. No entanto, comparar os resultados da molhabilidade não é possível porque a molhabilidade da superfície depende do método utilizado para se obter a medida [89].

3.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS DE FILMES NANOESTRUTURADOS

É um desafio medir experimentalmente as propriedades mecânicas de camadas com nanotubos (dureza e módulo de elasticidade) devido à pequena escala de comprimento envolvido, na ordem de micro e nanoescala e da estrutura não compacta dos mesmos [46,63]. A indentação instrumentada é uma técnica adequada para realizar medidas nesses materiais por causa de sua baixa carga (1 mN) e pequeno deslocamento (1 nm) [63].

Apesar de algumas pesquisas abordarem as propriedades mecânicas e estabilidade de matrizes de nanotubos, ainda há lacunas relacionadas a este tema que limitam o desenvolvimento de testes clínicos e a integração no mercado de implantes comerciais. As características mecânicas como dureza (H), módulo de elasticidade (E) e resistência à fratura de um implante de Ti e de seus revestimentos, como matrizes de

nanotubos, são determinantes em seu sucesso a longo prazo. Por exemplo, no sistema implante ósseo/ dentário requer colocação cirúrgica e manutenção da integridade do material em condições de carga. Dependendo do material utilizado como implante, pode haver a presença de fissuras e delaminação devido a estresse mecânico e abrasão, podem levar a reações imuno-inflamatórias no local do implante, conseqüentemente podem levar à completa falha do mesmo [62]. A delaminação/ deformação de revestimento de implante pode ocorrer durante o procedimento cirúrgico ou após a implantação. No último caso, o dano no material ou reabsorção óssea pode ocorrer se existir incompatibilidade nas propriedades mecânicas entre osso e implante, em razão do E do osso ser muito inferior quando o comparado aos dos metais. Por exemplo, o osso lamelar cortical e trabecular humano é de 13,5-25,8 GPa, portanto inferior ao dos metais empregados como implantes (Tabela 2) [62].

Tratamentos de superfícies podem promover a redução do E e a bioatividade entre implante/osso. Entretanto, no caso das matrizes de nanotubos, essas podem facilmente removidas por flexão mecânica [62]. Portanto, é primordial as pesquisas que tratem sobre as propriedades mecânicas destes filmes, bem como estratégias para melhorar o seu desempenho mecânico [62]. Recentemente um artigo de revisão [62] resumiu diferentes métodos que visam a estabilidade mecânica de matrizes de nanotubos, por exemplo, matrizes de nanotubos obtidas em múltiplas anodizações, tratamentos térmicos e revestimento de hidroxiapatita. Como resultado, nanotubos com diferentes características morfológicas podem ser obtidas, e conseqüentemente os filmes terão diferentes valores para dureza e módulo de elasticidade. No entanto, esses resultados dependem das condições de fabricação dos nanotubos (eletrólito e parâmetros de anodização (tempo/ tensão), conseqüentemente as propriedades mecânicas não podem ser comparadas diretamente.

A técnica de nanoindentação tem sido utilizada para investigar a resposta mecânica de matrizes de nanotubos TiO_2 . Para uma matriz de nanotubos TiO_2 altamente ordenada, que consiste de um grande número de nanotubos, sendo uns próximos aos outros, espera-se que as suas propriedades sejam diferentes das de um nanotubo isolado [46]. Pois em uma matriz de nanotubos a força aplicada pode ser compartilhada/ distribuída entre os diferentes nanotubos, enquanto os nanotubos individuais são sucessivamente fraturados devido à ausência de interações mecânicas com nanotubos

vizinhos [62]. Além disso, os filmes nanométricos têm propriedades mecânicas diferentes em comparação com o substrato [63]. Entretanto, a determinação precisa de tais propriedades é difícil devido ao inevitável efeito do substrato [63].

Utilizando a técnica de nanoindentação foi verificado os mecanismos de deformação de matrizes de nanotubos de TiO_2 , crescidos no Ti-cp, por penetradores Berkovich (Figura 9) e esfero-cônicos (Figura 10) [46], os quais foram associados com o mecanismo de densificação dos nanotubos sob compressão. Os mecanismos de deformação das matrizes de nanotubos de TiO_2 dependem da forma do penetrador. Com um penetrador Berkovich a deformação ocorre inicialmente pela fratura dos nanotubos, sob forças de flexão, através da interação com tubos vizinhos, seguido de densificação. Para penetradores cônicos ocorre uma fratura frágil e discreta, pois uma maior quantidade de tubos é submetida a carga de compressão. Na Figura 9-a há regiões que mostram fragmentos devidos à fratura dos nanotubos de TiO_2 e a regiões que contém alguns nanotubos amassados e colapsados [46]. No entanto, os resultados também revelaram que para indentações com profundidades de até ~ 220 nm (corresponde a 2,5% da altura total da matriz de nanotubos), o módulo de elasticidade (2 GPa) e a dureza (15 MPa) foram aproximadamente constantes e não dependem da forma do penetrador, esses valores obtidos foram atribuídos as propriedades do TiO_2 que compõe os nanotubos. Já para profundidade de penetração maior que 220 nm, E e H aumentam com a profundidade de indentação, devido ao efeito do substrato e ao processo de densificação do filme. Portanto, com o aumento da profundidade de penetração da indentação, influências de substrato e densificação não podem ser ignoradas. E ainda, para nanotubos de TiO_2 , a área de contato real entre o penetrador e os tubos pode ser muito menor do que a avaliada com base na forma do indentador e na profundidade de penetração. Considerando a área do indentador obtém-se valores maiores para E e H, sendo 5,1 GPa e 93,8 MPa, respectivamente [46].

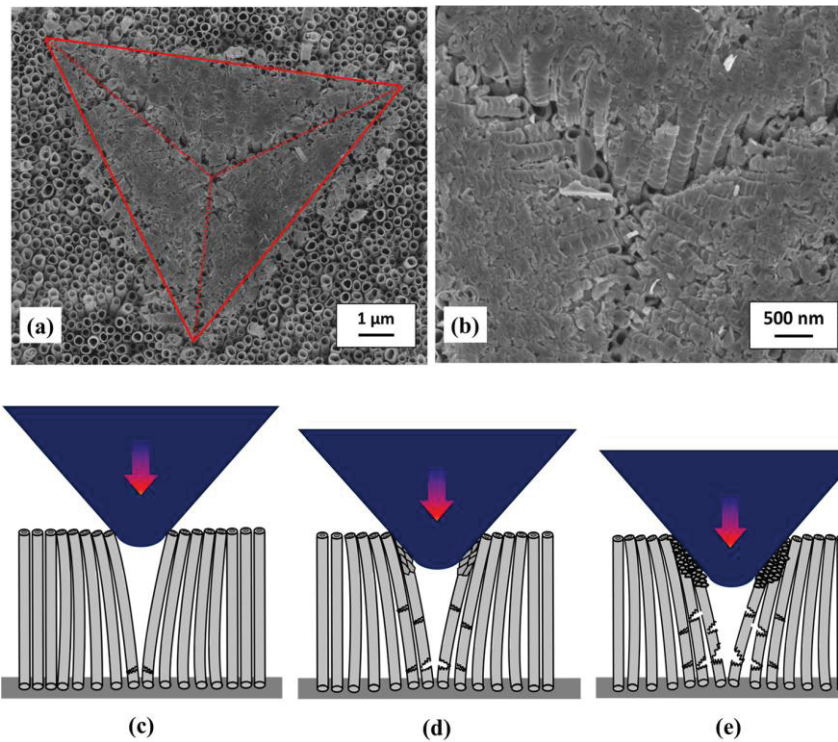


Figura 9 - (a) e (b) Matriz de nanotubos de TiO₂ em diferentes magnificações após teste de nanoindentação com penetrador Berkovich (c)-(e) Esquema do penetrador Berkovich em uma matriz de nanotubos de TiO₂ [46].

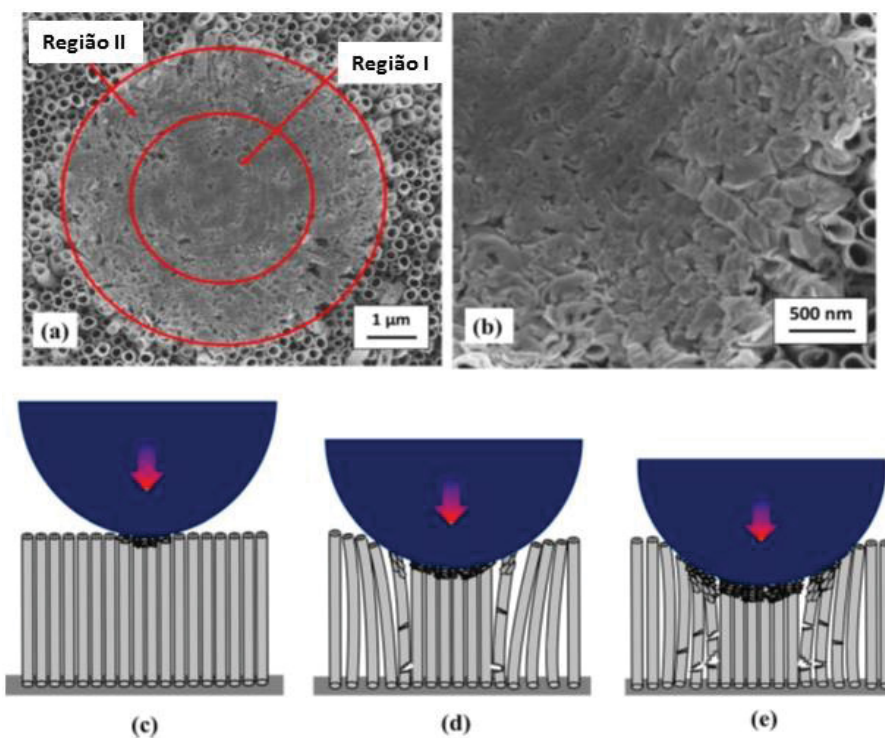


Figura 10 - (a) e (b) Matriz de nanotubos de TiO₂ em diferentes magnificações após teste de nanoindentação com penetrador esfero-cônico ($R_0 = 5 \mu\text{m}$) (c)-(e) Esquema do penetrador esfero-cônico em uma matriz de nanotubos de TiO₂ [46].

CRAWFORD et al., 2007 [63] utilizaram um penetrador Berkovich para avaliar H e E, e os mecanismos de densificação de matrizes de nanotubos crescidos sobre o Ti-CP, sob tensão de 20 V no eletrólito composto de uma mistura de fluoreto de sódio, ácido sulfúrico e ácido acético. A partir da análise das imagens de MEV foi proposto o modelo para a deformação dos nanotubos (Figura 11). Sendo que a fratura dos nanotubos acompanha a densificação dos mesmos, conforme está representado no processo de deformação (Figura 11). Este modelo se assemelha ao proposto anteriormente para o penetrador cônico (Figura 10) [46]. Inicialmente a parte central da ponta Berkovich comprime os nanotubos e os nanotubos vizinhos ficam sob tensão de cisalhamento (Figura 11.a), para profundidades maiores de penetração; a lateral da ponta Berkovich (Figura 11.b) passa também a comprimir os nanotubos. Os resultados para H e E tiveram influência do substrato, sendo que na região correspondente ao filme os valores obtidos foram significativamente menores do que o substrato de Ti. Os valores de H para os diferentes filmes analisados foram $\sim 0,75 - 1,75$ GPa, e para E $\sim 50 - 100$ GPa [63]. Como a densificação foi determinante no processo de deformação dos nanotubos de TiO_2 , foram relacionadas a espessura dos filmes e resposta mecânica. Assim, valores maiores para E foram obtidos para os filmes de menor espessura, sugerindo um maior efeito do substrato nesses resultados [63].

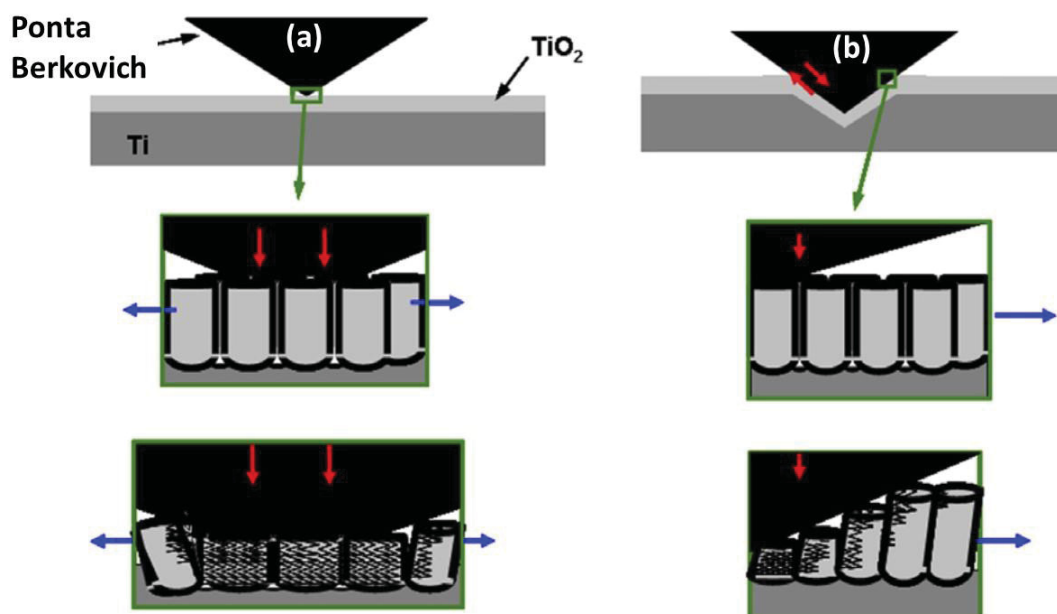


Figura 11 - Esquema que ilustra o processo de deformação de nanotubos de titânio (a) centro da ponta Berkovich, (b) lateral da ponta Berkovich [63]

Para avaliar o módulo de elasticidade de nanotubos crescidos sobre o Ti-cp por anodização, CRAWFORD & CHAWLA, 2009 [93] utilizaram as técnicas de nanoindentação e microscopia de Força Interfacial (MFI). A técnica MFI foi empregada pois possibilita avaliar o comportamento elástico e inelástico dos nanotubos de maneira precisa e com pouca contribuição do substrato. A partir das curvas de carregamento e descarregamento (Figura 12) verificou-se que para os primeiros 5 ciclos da carga máxima aplicada de 2 μN , as curvas de carga e descarga foram muito similares. No entanto, a largura das curvas de carga e descarga diminui do 1º ciclo para o 5º ciclo. Indicando que ocorreu uma pequena deformação inelástica da estrutura dos nanotubos. Porém, aumentando o número de ciclos, o comportamento tornou-se mais elástico. Um comportamento similar foi observado para as curvas de carregamento e descarregamento obtidas com carga máxima aplicada de 20 μN , sendo que o tamanho da histerese diminui com o aumento do número de ciclos e um comportamento quase perfeitamente elástico foi observado. Quando aplicada a carga máxima de 40 μN verificou-se a deformação inelástica e uma grande histerese na curva de carregamento/descarregamento. Entretanto, o tamanho da histerese diminui com ciclos crescentes, possivelmente a deformação inelástica ocorreu devido ao esmagamento da matriz de nanotubos sob a ponta Berkovich do indentador. A tabela 4 mostra os resultados do módulo de elasticidade para os filmes crescidos em diferentes tempos de oxidação e com diferentes espessuras, os quais foram determinados para os ciclos finais (elásticos) obtidos com cargas máximas de 2 μN , 20 μN e 40 μN .

Tabela 4 - Medidas do módulo de elasticidade determinado para ciclos elásticos para as cargas máximas de 2 μN , 20 μN e 40 μN (adaptado [93])

Tempo de oxidação (h)	Espessura (nm)	Módulo de elasticidade (GPa)		
		2 μN	20 μN	40 μN
4	625 \pm 23	4,6 \pm 1,8	21,3 \pm 3,4	30,6 \pm 5,5
0,25	234 \pm 6	7,2 \pm 2,8	20,3 \pm 4,3	31,0 \pm 3,5

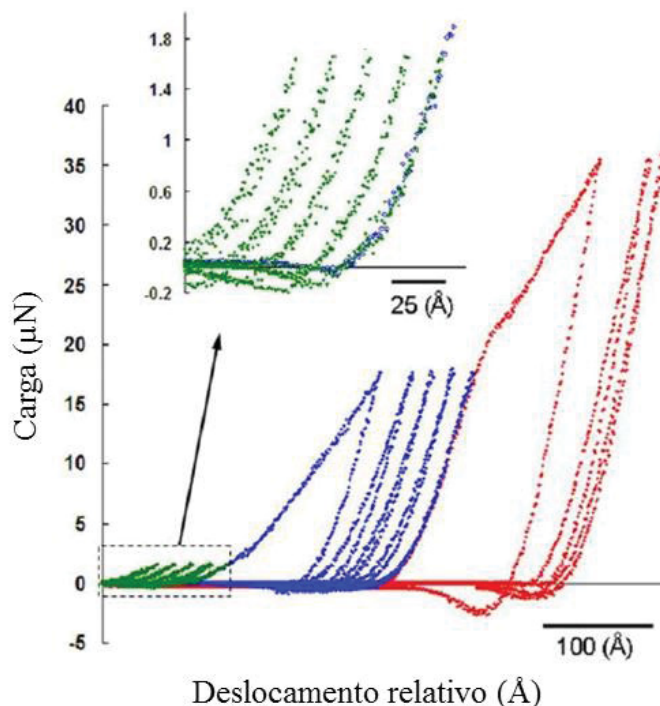


Figura 12 - Perfis de força MFI para um experimento de nanoindentação em uma matriz de TiO_2 de nanotubos com espessura de 625 nm [93].

Assim como observa no trabalho anterior CRAWFORD & CHAWLA, 2007 [63], CRAWFORD & CHAWLA, 2009 [93] também constataram que os valores de E medido aumenta com o aumento da carga máxima de indentação. Este comportamento foi associado ao comportamento de materiais cerâmicos, para os quais o valor de E aumenta drasticamente com a redução da porosidade, tal como observado nas impressões das indentações nas matrizes de nanotubos. Assim, foi proposto que o aumento do E está relacionado ao aumento da densidade local da matriz de nanotubos. Devido à metodologia utilizada para realizar as medidas, verificou-se que os resultados podem ter tido uma pequena contribuição do substrato, porém parece não ter afetado drasticamente os resultados.

ZALNEZHAD et al., 2014 [94] depositaram Ti puro via *Magnetron Sputtering* sobre a liga Ti-4Al-6V sob diferentes condições experimentais, e sobre esse filme foram crescidos nanotubos sob tensão constante de 20 V em anodizações em diferentes intervalos de tempo (20, 60 e 90 minutos), com o eletrólito contendo etileno glicol, água e fluoreto de amônia. Tratamento térmico foi realizado a 480 °C e 650 °C durante 2 h, o qual promoveu a formação de óxido cristalino com predominância de anatásio e

contribuição de rutilo. Através da indentação instrumentada verificou-se, devido às alterações de fase ocasionadas pelo tratamento térmico, que diferentes valores foram obtidos para o módulo de elasticidade (53,81 e 149,36 GPa) e para a dureza (1,861 e 3,654 GPa). Os resultados são diversos já que as propriedades mecânicas podem ser determinadas em função da profundidade de penetração do indentedor devido ao efeito do substrato sobre filme. A análise do processo de indentação mostrou que as áreas sob a ponta do penetrador foram densificadas, sendo que as regiões do filme em contato com o penetrador foram submetidas a tensões de cisalhamento que induziram sua densificação e desgaste. Foi observado que à medida que aumenta a profundidade de penetração no filme de nanotubos, o módulo de elasticidade aumentou devido a uma maior contribuição do substrato que propicia a resistência à penetração no sistema filme/substrato. A densificação da área em torno da impressão da indentação contribuiu para a resistência do material e favoreceu o processo de deformação e fratura entre a superfície do penetrador e a região do filme densificada. Assim, quando a matriz de nanotubos é altamente densificada o módulo de elasticidade aumenta. A análise das curvas de carregamento e descarregamento foi realizada, nas quais a tensão residual (ciclo de histerese) mostra que a superfície da matriz de nanotubos sofre dissipação de energia elástica, gerando maiores rigidez, resposta elástica, energia de atrito e deformação plástica devido à compressão do filme [94].

ALVES et al., 2018 [17] através da técnica de indentação instrumentada analisaram os valores de H e de E de nanotubos de TiO₂, os quais estavam bem aderidos ao substrato de Ti. Assim, foi observada uma boa resistência ao desgaste mecânico nos ensaios de tribocorrosão. Esses resultados foram correlacionados com a dureza dos filmes (~ 0,58 – 0,89 GPa), pois esses estando bem aderidos ao substrato limitarão a deformação plástica, tendo uma maior resistência à indentação. Devido à estrutura porosa das matrizes de nanotubos foi observada a redução nos valores do E (~46 GPa), em comparação com o Ti puro (~ 128 GPa). Portanto, os nanotubos de TiO₂ podem melhorar a compatibilidade biomecânica devido à aproximação do E do osso humano.

Utilizando indentação instrumentada com uma ponta Berkovich, carga máxima de 100 mN, foi analisado o módulo de elasticidade de nanotubos obtidos no Ti-cp com o eletrólito 1 mol.L⁻¹ H₃PO₄ + 0,3 wt % HF, sob 15 V e 25 V. Através da espectroscopia Raman verificou-se uma maior quantidade de anatásio no filme produzido a 25 V, porém

não foram observadas diferenças significativas dos valores do módulo de elasticidade; obteve-se, para ambas as tensões, aproximadamente 80 GPa [47] possivelmente pelo fato da carga utilizada ter sido muito elevada. Por outro lado, nanotubos obtidos tendo como eletrólito uma mistura de glicerol + água + NH_4F e tratados termicamente em diferentes temperaturas (300, 400 e 500 °C), devido ao aumento da temperatura de tratamento térmico, mostraram maior contribuição de anatásio e rutilo e, conseqüentemente, maiores valores de H e E foram observados [95]. Do mesmo modo, ZALNEZHAD et al., 2014 [94] verificaram que as propriedades mecânicas de nanotubos dependem significativamente das condições de tratamento térmico.

SCHMIDT-STEIN et al., 2010 [96] analisaram a dureza de nanotubos crescidos sobre o Ti-cp e tratados termicamente em diferentes temperaturas (300 – 900 °C). Os nanotubos foram obtidos usando como eletrólito uma mistura de glicerol + água (1:1) com 0,27 M NH_4F , sob tensão 20 V por 2 h. As diferentes temperaturas de tratamento térmico aumentaram o diâmetro dos nanotubos (8 nm - 16 nm), devido às transformações de fases dos óxidos. Conseqüentemente os filmes mostraram diferentes valores de H. Para o tratamento térmico a 800 °C a dureza atinge valores de até 2,5 GPa, enquanto que a temperaturas inferiores a 800 °C a dureza permanece constante (~1,2 GPa). Tais resultados foram atribuídos à presença de carboneto nos filmes tratados a temperaturas mais elevadas, pois endurecem o filme, portanto, levam a uma melhor estabilidade mecânica da camada nanoestruturada.

3.5.1 Ensaio de nanorisco

Ensaio de nanorisco podem ser utilizados para analisar a adesão do filme ao substrato, o mecanismo de falha de materiais e deformações elásticas e plásticas podem avaliadas com este teste.

A resistência ao risco de filmes finos e revestimentos de proteção é geralmente é relacionada com a sua capacidade de resistir à abrasão sem fraturar. Em um teste de risco típico uma carga crescente pode ser aplicada e se obtém um perfil de força aplicada vs deslocamento da ponta do indentedor, e então é possível determinar a carga crítica em que a superfície falha. Se a superfície é um filme fino, a delaminação eventualmente pode

ocorrer. Quando o ensaio de risco é realizado em materiais muito macios, a forma do penetrador pode afetar a visibilidade do risco devido a um aumento empilhamento (pile-up) de material ao longo do comprimento do risco. E ainda, no caso de filmes a avaliar a adesão ao substrato os testes de risco avaliam integridade, a qual está relacionada ao desempenho e confiabilidade desse sistema para a finalidade para qual foi desenvolvido [97].

Nanotubos obtidos por anodização, conforme descrito na seção 3.4.2, são amorfos e não possuem uma boa adesão ao substrato, limitando significativamente suas aplicações biomédicas [98,99]. Para sanar esta limitação, nanotubos crescidos em mais de uma etapa ou tratamentos térmicos tem sido empregados a fim de melhorar a adesão superficial e a integridade mecânica dos filmes nanoestruturados ao substrato [62]. Alguns trabalhos avaliaram a adesão de filmes nanoestruturados utilizando ensaios de nanoindentação, sendo que a literatura ainda é escassa nesse tema [98,99].

Através ensaios de nanorisco foi analisada a adesão de nanotubos crescidos na liga Ti-36Nb-6Ta por anodização em duas etapas, a primeira sob polarização potenciodinâmica e a segunda potencioestática. O eletrólito utilizado foi 1 mol/L H_3PO_4 e 0,6 wt.% NaF. Para o teste de riscamento, aumentou-se uniformemente a carga de 1 N a 50 N em uma linha de 10 cm (1 mm/s). Devido à presença da camada de óxido compacto entre o metal e os nanotubos, o filme mostrou melhor adesão nos testes de nano risco em comparação com nanotubos crescidos por anodização convencional [48].

ZHANG et al., 2015 [98] cresceram nanotubos sobre o Ti-cp por anodização simples, e com sucessivas anodizações sob diferentes tensões e diferentes eletrólito, sendo obtido filmes ricos em flúor e outros com baixa presença de íons F^- . Todos os filmes são amorfos, sendo que nos filmes crescidos em várias etapas e com baixa concentrações de íons F^- obteve-se o crescimento dos nanotubos e uma camada compacta de óxido de titânio amorfo livre de íons de flúor entre substrato/ nanotubos. Através do ensaio de risco foi verificado que esse filme compacto melhorou a adesão dos nanotubos no substrato de Ti.

WESZL et al., 2017 [99] avaliaram a integridade e falha de filmes anódicos através de ensaios de risco. O preparo e oxidação das amostras de Ti-cp consistiu em etapas de polimento eletroquímico, ataque químico e uma etapa de oxidação para o

crescimento de nanotubos, e duas etapas de oxidação para o crescimento de um filme com nano-pite. Os filmes crescidos com apenas umas etapas de oxidação não se desprenderam do substrato sob uma força lateral de 2 N aplicada nas superfícies durante os ensaios de risco, enquanto que os filmes crescidos em uma etapa de oxidação foram removidos ao redor do risco produzido. Neste estudo não foi investigada a razão da baixa resistência mecânica dos filmes anódicos nanotubulares, mas foi associada à formação de uma camada de fluoreto de titânio entre o filme de óxido e o substrato de metal, a qual é devido rápida migração dos íons fluoreto para dentro do filme durante o crescimento do filme anódico.

Com base nos resultados dos trabalhos acima, nanotubos obtidos por anodização possuem valores de H e E mais próximos ao do osso, portanto podem melhorar a resposta mecânica para aplicações biomédicas. Sendo as propriedades mecânicas dos filmes nanoestruturados depende da metodologia empregada para a sua obtenção. E quando empregada a técnica de nanoindentação os resultados do módulo de elasticidade e dureza podem ter influência da composição dos óxidos e da espessura do filme, do substrato e do processo de densificação do filme. Para melhorar a adesão dos nanotubos ao substrato procedimentos adicionais têm sido utilizados, tal como as anodizações em mais de uma etapa ou tratamento térmico. Quando matrizes de nanotubos são submetidas a tratamentos térmicos, não só melhoram a adesão ao substrato, mas devido à conversão do óxido amorfo em cristalino as propriedades mecânicas, a biocompatibilidade e biotividade revelam resultados satisfatórios para aplicações biomédicas.

3.6 TRIBOCORROSÃO: SINERGISMO ENTRE TRIBOLOGIA E CORROSÃO

3.6.1 Corrosão

Corrosão é definida como um ataque destrutivo e não intencional de um metal. Originariamente começa na superfície, o processo de corrosão é normalmente eletroquímico, isto é, uma reação química na qual existe a transferência de elétrons a partir de uma espécie química para outra, ocorrendo uma reação de oxidação [100].

A degradação de metais e suas ligas usadas como implantes é geralmente uma combinação de efeitos eletroquímicos e mecânicos, devido à liberação de íons metálicos

para o meio ambiente do corpo e à degradação do implante metálico. A extensa liberação de íons metálicos a partir de uma prótese pode resultar em reações biológicas adversas e pode levar a uma falha mecânica do dispositivo [11].

Assim, a avaliação da resistência à corrosão em fluidos humanos simulados representa uma das primeiras fases do processo para a avaliação de uma nova liga como material de implante [61]. Medições eletroquímicas *in vitro* podem ser realizadas em ambientes controlados, e proporcionam processos para determinar as reações básicas de corrosão necessárias para prever o comportamento da corrosão de materiais e para a caracterização de materiais destinados a serem utilizados em aplicações cirúrgicas [101,103]. Testes de corrosão também ajudar no desenvolvimento de novos materiais que podem ser mais econômicos, mais eficientes, mais duradouros, ou mais seguros do que os atualmente em uso [101].

A adição de elementos de liga no Ti pode melhorar o comportamento à corrosão. A passivação de ligas de Ti pode ser influenciada favoravelmente pelos elementos de liga (Nb, Zr, Ta), os quais podem participar com os seus óxidos para a formação de um filme passivo, que tem baixas taxas de corrosão e de libertação de íons; o que implica em uma toxicidade muito baixa [61,71,104,105].

As ligas Ti-Nb mostram maior resistência à corrosão quando em comparação com a liga Ti6Al4V e ao Ti-cp [104,106], pois a presença do Nb aumenta a sua passivação pela redução da concentração de vacâncias de ânions no filme TiO₂ [104,105]. Ligas titânio próximo-β (Ti-30Nb, Ti-30Nb-2Sn e Ti-30Nb-4Sn) obtidas por metalurgia do pó para aplicação biomédica foram caracterizadas eletroquimicamente. Na liga Ti-30Nb-2Sn observou-se uma discreta melhora na resistência à corrosão, em comparação com Ti-30Nb. Quando é adicionado 4% de Sn, a resistência à corrosão diminui consideravelmente devido ao aumento da taxa de dissolução passiva [104]. Os ensaios de polarização potenciodinâmica nas ligas Ti-12Mo, Ti-10Mo-8Nb, Ti-8Mo-16Nb, Ti-6Mo-24Nb e Ti-4Mo-32Nb mostraram uma significativa melhora na resistência à corrosão com o aumento do teor de Nb, pois o óxido passivo formado sobre as ligas contendo Nb é mais espesso lhes conferindo melhor resistência à corrosão [107].

Nanotubos crescidos sobre ligas binárias de Ti-xNb (x= 10, 20, 30 e 40%) apresentaram boa resistência à corrosão, porém menor do que as ligas não anodizadas.

Isto pode ser atribuído ao fato de quando os nanotubos são produzidos, defeitos na interface entre os nanotubos podem facilitar o transporte de corrente, sendo necessárias maiores investigações para esclarecer a resposta da polarização anódica dos nanotubos nas ligas Ti-Nb [71].

3.6.2 Tribologia

Tribologia é a ciência e tecnologia que estuda o atrito, lubrificação e desgaste [108]. O conceito de tribologia foi introduzido em 1960 para abranger o assunto da interação de superfícies em movimento relativo. É um campo multidisciplinar compreendendo diferentes áreas do conhecimento: engenharia, física, química e metalurgia [109].

A elevada resistência mecânica do Ti e sua excelente resistência à corrosão o tornam o primeiro material a ser escolhido para muitas aplicações industriais (biomateriais, aeroespacial e química). No entanto, as suas propriedades tribológicas insatisfatórias têm limitado a sua utilização em diferentes áreas da engenharia, pois quando uma superfície não tratada de Ti e suas ligas estão em atrito com outro material, mesmo quando lubrificadas, existe uma forte tendência a um desgaste severo e/ou adesão entre os materiais; podendo ocorrer a imobilização da peça móvel [109]. No caso dos implantes, a falha pode ocorrer devido à liberação e acúmulo de detritos em torno dos tecidos circundantes devido ao desgaste do metal, causando assim reações alérgicas adversas aos tecidos e uma redução na vida útil do implante [110,111].

A alta resistência à corrosão do Ti e suas ligas está relacionada com o filme de óxido protetor (2 – 10 nm de espessura), mas devido à baixa resistência ao desgaste, este pode ser facilmente danificado ou totalmente removido sob a ação de solicitações mecânicas. Consequentemente, a superfície desprotegida exposta ao ambiente corrosivo experimenta um aumento na taxa de corrosão, a qual também pode afetar o comportamento relativo ao atrito e desgaste, pois os produtos de corrosão podem se tornar parte da região de contato [5,16,112]. O óxido nativo também pode ser facilmente removido por fragmentação ou micro fragmentação e não protege as camadas da sub superfície contra o desgaste [113]. Além disso, os materiais à base de Ti apresentam um elevado coeficiente de atrito e uma baixa resistência ao desgaste, apresentando desgaste

de adesão severa e baixa resistência à abrasão, o que pode ser atribuído a sua baixa resistência ao cisalhamento plástico e baixa dureza de trabalho [85,114]. As articulações humanas têm baixo atrito e desgaste de próximo zero devido à lubrificação assegurada por vários mecanismos hidrodinâmicos e elasto-hidrodinâmicos [6,115]. No entanto, a resistência ao desgaste por atrito do Ti e suas ligas é mais baixa quando comparada com a das ligas biomédicas convencionais, tais como as ligas de cobalto-cromo [7].

A correlação das propriedades mecânicas, módulo de elasticidade e dureza, podem prever o comportamento de desgaste e integridade de novos materiais [111,116]. Por exemplo, uma proporção maior da razão H/E_r (E_r é o módulo de elasticidade reduzido) sugere uma melhor resistência ao desgaste, tal como obtido para ligas do tipo beta de Ti-Fe-Ta em comparação com o Ti-cp. Esse comportamento pode reduzir a liberação de detritos de desgaste que podem evitar o afrouxamento do implante e evitar uma cirurgia de revisão [60,111,117]. Além disso, o desgaste abrasivo pode ser previsto a partir dos valores de dureza. Por exemplo, ligas Ti-4Al-6V com diferentes microestruturas revelaram que o desgaste das superfícies foram inversamente proporcionais à dureza, indicando que materiais com elevada dureza terão um desgaste reduzido [118]. Entretanto, quando dois ou mais mecanismos de desgaste (abrasivo, desgaste oxidativo) estão presentes, apenas a medição da dureza não é suficiente para prever a resistência ao desgaste. Por exemplo, XU et al., 2009 [119] não encontraram uma correlação direta entre a dureza e o desgaste das ligas de Ti-Nb. Eles concluem que não apenas as propriedades mecânicas, mas também as condições de superfície, microestruturas de ligas Ti-Nb e partículas de desgaste afetam o comportamento de desgaste do sistema entre o contra corpo e a liga [119].

Alguns trabalhos correlacionaram a microestrutura e propriedades tribológicas de ligas de Ti. A análise da resistência ao desgaste de novas ligas compostas pelas fases $\alpha'' + \beta$ ou β , Ti-xNb-7Fe ($x = 0, 1, 4, 6, 9, 11$ wt.%), mostrou que com o aumento do teor de Nb ocorre a redução da resistência ao desgaste, devido à redução da fase ortorrômbica α'' e o aumento da fase β [120]. Do mesmo modo, o comportamento tribológico da liga convencional ($\alpha + \beta$) Ti-6Al-4V e da nova liga do tipo- β Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr revelaram uma alta taxa de desgaste da nova liga do tipo- β , devido à sua baixa resistência plástica em comparação com a liga convencional [113]. Assim como, OKULOV et al., 2017 [121] observaram que a presença da fase β causa uma intensa deformação plástica em ligas de

Ti do tipo β . A análise da seção transversal das trilhas de desgastes das ligas Ti-10V-2Fe-3Al (próximo- β) e Ti-6Al-4V ($\alpha+\beta$) mostrou que a deformação plástica ocorre através do alongamento de regiões ricas na fase β na direção do deslizamento [122]. Este comportamento pode estar associado com estrutura CCC presente na fase β , a qual possui um número maior de sistemas de deslizamento do que a fase α , levando a um maior deslocamento da sua estrutura cristalina [52], e conseqüentemente pode influenciar no coeficiente de atrito e mecanismos de desgaste.

As tecnologias de modificação de superfície do Ti e suas ligas utilizando técnicas como a oxidação anódica, implantação e deposição de íons, podem contribuir para que as superfícies modificadas apresentem um melhor desempenho tribológico para algumas aplicações na área de biomateriais [6]. A literatura ainda é limitada quanto aos estudos sobre tribologia de nanotubos [123], sendo descritos a seguir os trabalhos que trataram sobre este tema.

Durante a fase de testes preliminares da tese, visando otimizar os parâmetros experimentais dos ensaios de tribocorrosão, foram realizados os ensaios apenas de tribologia. Resultados satisfatórios foram obtidos, gerando a primeira publicação em período internacional de tribologia de nanotubos crescidos sobre novas ligas de Ti para aplicações biomédicas [123]. Os nanotubos foram crescidos sobre a liga Ti-35Nb, composta pelas fases $\alpha+\beta$, e os parâmetros para a obtenção do filme e condições dos ensaios de tribologia estão descritos na seção de materiais e métodos (seção 4.6.4.2). É importante ressaltar que o ensaio foi realizado a seco e não a úmido como descritos nos ensaios de tribocorrosão. Em comparação com a liga Ti-35Nb, os nanotubos obtidos sobre esta liga mostraram uma redução nos valores da taxa de desgaste e que o filme agiu como lubrificante [123]. As imagens de MEV e análise EDS mostraram que o filme não foi completamente removido do substrato, e foi compactado não relevando comportamento abrasivo ou adesivo [123].

LI et al., 2016 [124] obtiveram nano-estruturas sobre o Ti-cp anodizado com uma solução de etileno glicol com 0,4 wt% NH_4F . O coeficiente de atrito para o filme (0,2) foi inferior ao Ti-cp ($\sim 0,9$), possivelmente devido à alta dureza do filme, que também pode contribuir para a redução da taxa de desgaste, uma vez que filmes óxidos obtidos por anodização podem ter caráter lubrificante reduzindo o desgaste [124].

SARRAF et al., 2017 [125] utilizando a técnica de *Magnetron Sputtering* depositaram um revestimento de Ta sobre o Ti (grau 5), e por anodização em duas etapas foram obtidos nanotubos com o eletrólito de $H_2SO_4 : HF (99:1) + 5\%$ etileno glicol sob potencial constante de 15 V, seguido de tratamento térmico a 450 °C por 1 h em atmosfera aberta. Os ensaios tribológicos foram realizados com diferentes cargas (15, 20 e 25 N). O revestimento de nanotubos de Ta_2O_5 reduziu a ductilidade do substrato de Ti, prevenindo a deformação plástica e reduzindo a taxa de desgaste. Devido à presença do óxido de Ta, os valores do coeficiente de atrito para os nanotubos de Ta_2O_5 foram estáveis (~0,1). Além disso, o trabalho mostrou resultados satisfatórios nos ensaios de propriedades nanomecânicas, resistência à corrosão e bioatividade [125].

SARRAF et al., 2015 [89] analisaram a molhabilidade e comportamento tribológico dos nanotubos crescidos sobre a liga Ti-6Al-4V. Os nanotubos foram crescidos com o eletrólito contendo $NH_4F + H_3PO_4$ sob potenciais de 10 e 20 V por 4 h, seguido de tratamento térmico a 500 °C por 1,5 h. Devido à presença dos óxidos cristalinos de anatásio e rutilo os nanotubos mostraram um elevado dureza (435 HV) em comparação com o substrato (269 HV). A presença dos nanotubos contribuiu para a molhabilidade (ângulo de contato obtido para o substrato 72,8° e para os nanotubos 11,6°), resistência ao desgaste e reduziu o coeficiente de atrito (0,133- 0,168), em relação a liga sem tratamento superficial. Os diferentes valores para o coeficiente de atrito foram atribuídos a falhas/rompimento do filme, sendo estes resultados muito similares para as diferentes cargas aplicadas (15, 20 e 25 N) [89].

A análise apenas da tribologia de nanotubos já indica seu potencial para aplicações biomédicas, pois em todos os trabalhos acima descritos mostram a redução do desgaste e do coeficiente de atrito dos filmes nanotubulares em relação aos substratos em que foram crescidos. Tais resultados são promissores para algumas aplicações biomédicas.

Além disso, materiais com tratamento de superfície quando inseridos no corpo interagem com o líquido sinovial e seus componentes proteicos, pois a adsorção de proteínas está relacionada com as condições fisiológicas e afinidades da superfície com o meio fisiológico [126].

3.6.3 Tribocorrosão

Tribocorrosão é um termo geral que abrange todas as interações mecânicas (desgaste) e químicas (corrosão) que provocam a degradação de materiais em movimento relativo [127]. Tribocorrosão pode ser definida como um fenômeno de degradação superfícies do material (desgaste, rachaduras, corrosão, etc.) submetido à ação combinada de carga mecânica (atrito, abrasão, erosão, etc.) e aos efeitos da corrosão causado pelo ambiente (interação química e / ou eletroquímica) [114,127].

Nos processos de tribocorrosão ocorre a interação da corrosão com os seguintes mecanismos: erosão de partículas sólidas, abrasão, erosão por cavitação, *fretting* (movimento recíproco de pequena magnitude), soluções biológicas, desgaste por deslizamento e tribo-oxidação. Do ponto de vista físico, a tribocorrosão inclui fenômenos de degradação mecânicos e químicos, tais como: desgaste corrosivo, desgaste erosivo, corrosão acelerada pelo desgaste, corrosão por erosão, desgaste oxidativo, corrosão por atrito, corrosão sob tensão e fadiga por corrosão [127]. O comportamento da tribocorrosão depende das condições e das propriedades dos materiais que estão em contato e das condições/parâmetros experimentais, incluindo os mecanismos tribológicos e as propriedades físico-químico do meio [127].

Em sistemas de tribocorrosão os mecanismos de degradação química e mecânica não são independentes uns dos outros e os efeitos sinérgicos podem resultar na remoção acelerada do material [8,16,108]. Sob estas condições, a taxa de degradação de um contato tribológico não pode ser apenas avaliada a partir do conhecimento da resistência ao desgaste na ausência de resistência à corrosão ou atrito [108,114,128]. O ciclo contínuo de remoção de filme passivo seguido pelo crescimento espontâneo do filme geralmente acelera significativamente a corrosão. Por outro lado, reações químicas superficiais podem influenciar fenômenos tribológicos, por exemplo o desgaste pode ser influenciado pelo endurecimento na área da superfície próxima ao par de contato [114]. O processo de degradação do filme de óxido metálico devido à ação mecânica pode resultar na liberação de detritos de desgaste e na emissão acelerada de íons metálicos que podem atuar como partículas abrasivas aumentando o desgaste [112,114].

Os efeitos sinérgicos podem ter consequências positivas ou negativas dependendo das condições e características da superfície do material analisado, que pode proteger a superfície como no caso de camadas auto lubrificantes e/ou auto reparadoras ou pode agravar o processo de degradação do material, causando mais remoção de material [85,114,127]. As camadas adsorvidas podem atuar como lubrificantes modificando a ação mecânica do contra corpo sobre o material em análise [114]. Em condições de lubrificação, os filmes lubrificantes hidrodinâmicos formados pelo fluido corrosivo podem reduzir a carga real transmitida através das asperezas de contato e, conseqüentemente, o desgaste. As partículas desprendidas podem ficar presas no contra corpo (formando os terceiros corpos) onde eles modificam o campo de tensão aumentando a pressão de contato local, no caso de partículas soltas ou distribuindo uniformemente a carga no caso de partículas aglomeradas em forma de filmes [85,114,127].

Para descrever matematicamente a interação entre desgaste e corrosão em tribocorrosão uma abordagem sinérgica em que os mecanismos ocorrem simultaneamente; resultando na perda de volume de material. Considera-se o material removido da superfície durante o deslizamento devido ao desgaste mecânico (V_{mec}), o desgaste acelerado por corrosão (levando a uma perda de volume referida como V_{quim}) e a corrosão dentro e fora da trilha de desgaste (V_{corr}) [129]. Portanto, o a perda total de volume pode ser expressa de acordo com a Eq. (1):

$$V_{tot} = V_{mec} + V_{quim} + V_{corr} \quad (6)$$

O volume de corrosão (V_{corr}) é descrito pela equação 7, onde v_{corr} é a taxa de corrosão total no eletrodo (mm/s), A é a área (mm²) do eletrodo exposto ao eletrólito e t é a duração do experimento [129].

$$V_{corr} = v_{corr} \cdot A \cdot t \quad (7)$$

As ligas de titânio são favoráveis à passivação e apresentam uma taxa de dissolução passiva muito baixa. Portanto, a perda de volume causada pela corrosão fora da trilha de desgaste pode ser desconsiderada, e a perda total de material pode ser simplificada da seguinte forma [129]:

$$V_{\text{tot}} = V_{\text{mec}} + V_{\text{quim}} \quad (8)$$

O material removido por oxidação anódica na trilha de desgaste V_{quim} pode ser calculado a partir dos valores de corrente medidos e aplicando a Lei de Faraday:

$$V_{\text{quim}} = \frac{i_{\text{deslizamento}} \cdot t \cdot M}{n \cdot F \cdot \rho} \quad (9)$$

onde M é a massa atômica do metal, n o número da carga na reação de oxidação, F a constante de Faraday (96,487 C / mol), ρ a densidade do material, e t o tempo de duração do deslizamento [129].

Em testes típicos de tribocorrosão, superfícies planas são friccionadas contra um contra corpo menor formando uma trilha de desgaste. O volume da trilha de desgaste é geralmente quantificado por profilometria considerando a superfície não-desgastada em torno da trilha de desgaste como plano de referência. Assim, o volume da trilha de desgaste (V_{desgaste}) corresponde ao volume total de tribocorrosão ($V_{\text{tribocorr}}$) [129].

Na área biomédica, a ortopedia e odontologia são as duas principais áreas de estudos da tribocorrosão. Na área odontológica, o processo mastigatório pode ser considerado um ciclo de tribocorrosão, pois ocorre deslizamento entre o dente e as partículas de alimentos na presença de saliva corrosiva [18,85,127]. Enquanto que no caso de implantes dentários, as solicitações mecânicas durante a mastigação podem induzir micro movimentos cíclicos na interface implante/osso e consequentemente tensões de cisalhamento nessa interface podem ocasionar a remoção repetida dos filmes de óxido do metal e produzir desgaste. Consequentemente, pode ocorrer a falha do dispositivo e os detritos gerados devido ao desgaste e aos produtos de corrosão podem ser liberados para o ambiente corpóreo em torno do implante e induzir reações biológicas adversas [18,85,127]. Na área ortopédica, as articulações de joelho e substituição do quadril são compostas por um contato deslizante entre o componente femoral e a tíbia ou componente acetabular durante o movimento do corpo humano. Como resultado os componentes metálicos da articulação artificial são susceptíveis a tribocorrosão deslizante [9]. A figura 13 mostra um esquema de uma prótese de quadril com ênfase nos movimentos e tipos de degradação aos quais os componentes metálicos estão sujeitos.

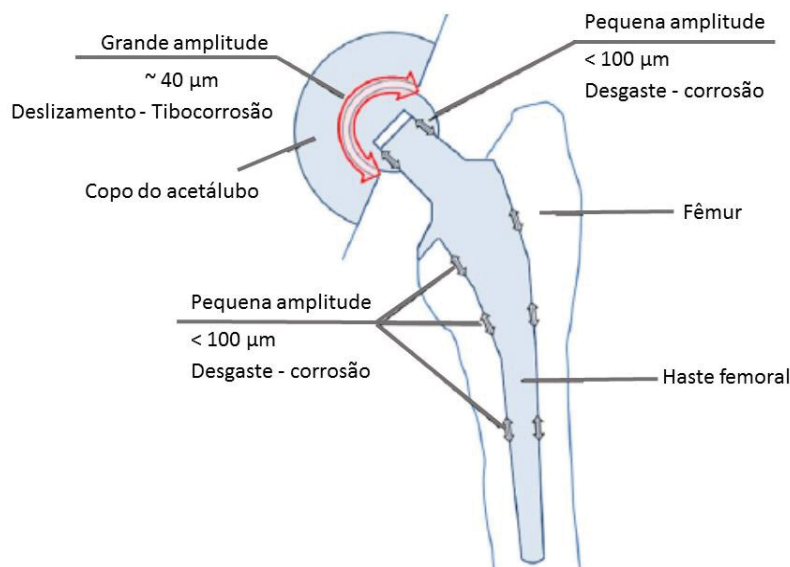


Figura 13 - Esquema de uma prótese de substituição da articulação total de quadril. Os tipos de mecanismos de movimento e degradação superficial dos componentes metálicos do implante são mostrados [9].

Os mecanismos de tribocorrosão têm uma alta relevância clínica, pois representam uma situação que é capaz de prever o desempenho e biocompatibilidade de novos materiais [9]. Assim, o mecanismo da interação entre a corrosão e desgaste deve ser analisado para desenvolver contramedidas em termos de seleção do material, tratamento de superfície, várias medidas de proteção e design da estrutura mecânica [16].

O estudo dos mecanismos de degradação de materiais à base de Ti e Ti por mecanismos de tribocorrosão vem sendo cada vez mais investigado nos últimos anos [18,85,127]. As publicações na área de tribocorrosão abordam predominantemente materiais convencionais (aço 316-L, CoCrMo, Ti-cp e Ti6Al4V), sendo muitos trabalhos com a superfície modificada. No artigo de revisão [128] foram sintetizadas as publicações entre os anos de 1.996 a 2006 que utilizaram técnicas triboeletroquímicas. Dos 42 artigos selecionados, 15 são estudos na área de biomateriais, sendo diferentes materiais avaliados (Ti6Al4V, Ti6Al4V – alumina-Ti, aço inoxidável 316 L e 304 L, Co-Cr, Ti), 5 artigos referem-se especificamente a materiais com algum revestimento (Ti6Al4V – nitretada, Ti6Al4V – nitretada/oxidada, CoCr, TiN - PVD).

Apesar de muitas pesquisas abordarem as novas ligas de Ti tipo-β como uma alternativa para os biomateriais metálicos, estudos sobre tribocorrosão destas novas ligas são limitados. E ainda, a falta de condições de teste padrão não possibilitam a comparação exata entre os resultados [105,127]. Algumas destas publicações estão brevemente

descritas a seguir, as quais tiveram foco de estudo em novas ligas de Ti. WANG et al. [130] analisaram o comportamento de tribocorrção da liga Ti-30Zr para aplicações dentárias. Os resultados indicaram que com o aumento da carga aplicada durante os ensaios (1,0 - 5,0 N) o volume de desgaste aumentou, sendo que quando o ensaio foi realizado em solução de Hank, o volume de desgaste foi maior do que o ensaio a seco. Portanto, os efeitos da corrosão aceleram o processo de desgaste da liga Ti-30Zr. A liga mostrou, sob 5,0 N de carga, predominantemente o desgaste abrasivo e a presença de partículas de desgaste. As curvas de polarização potenciodinâmica, obtidas durante o período de deslizamento, mostraram potenciais de corrosão menores em cargas aplicadas maiores, devido ao aumento do volume de desgaste.

UREÑA et al., 2018 [105] analisou o comportamento de tribocorrosão e corrosão do Ti-cp grau 4, sobre o qual, através de metalurgia do pó, foram obtidos revestimentos tipo β contendo Nb e Mo, sendo designadas como superfícies Ti-Nb e Ti-Mo, e em um grupo de amostras foi adicionado NH_4Cl como agente de ativação. As camadas passivas das superfícies de Ti-Nb e Ti-Mo, devido às suas propriedades dielétricas, revelaram melhores propriedades anticorrosivas em relação ao Ti-cp grau 4. As superfícies modificadas revelaram valores similares para o coeficiente de atrito (0,45). E a superfície composta pelo nitreto de molibdênio ($\text{Ti-Mo}_{\text{NH}_4\text{Cl}}$) apresentou a melhor resistência à tribocorrosão, com a menor tendência para a corrosão e o menor volume de desgaste ($1,29 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$). Os mecanismos de desgaste típicos de tribocorrosão observado para todas as amostras, ou seja, os mecanismos de desgaste sob interações sinérgicas entre desgaste e corrosão para todas as superfícies revelaram uma combinação de abrasão pela presença de ranhuras, regiões adesivas com óxido devido à acumulação de óxidos. No entanto, a abrasão foi mais suave na superfície do Ti-Nb, e altamente reduzida superfície $\text{Ti-Mo}_{\text{NH}_4\text{Cl}}$.

WANG et al., 2017 [131] analisaram o comportamento de tribocorrosão da liga Ti-25Nb-3Mo-3Zr-2Sn, a qual é composta pelas fases $\alpha+\beta$. Os ensaios foram realizados em solução de Ringer contendo partículas de SiC com a média de $3.5 \pm 0.5 \mu\text{m}$. Diferentes cargas foram aplicadas (0,25 - 2,0 N) e diferentes concentrações (0,025 - 0,25 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) de partículas de SiC foram adicionadas no eletrólito. As curvas de polarização potenciodinâmica revelaram que a repassivação da liga Ti-25Nb-3Mo-3Zr-2Sn é reduzida com o aumento da concentração de partículas de SiC. A redução da taxa de

desgaste foi observada com o aumento da carga aplicada, e um aumento na taxa de desgaste foi observado com o aumento da concentração de partícula. O coeficiente de atrito foi mais estável quando a concentração de partículas foi maior que $0,05 \text{ g.cm}^{-3}$ ($\mu \approx 0.3$), pois o mecanismo de desgaste muda de "*grooving*" para "*rolling*"; o que alterou a pressão de contato. Os mapas de sinergia de desgaste e micro-abrasão-corrosão associados às concentrações de partículas e às cargas aplicadas indicaram as transições e interações entre os regimes de desgaste e corrosão que dependem dos parâmetros de teste [131].

PINA et al., 2015 [13] analisaram a influência de composição química nas propriedades de tribocorrosão de novas ligas titânio β (Ti-30Nb, Ti-30Nb-2Sn e Ti-30Nb-4Sn) obtidas por metalurgia do pó. Na região de deslizamento, as curvas de potencial de circuito aberto (Eca) revelaram uma tendência na redução nos valores com o aumento do teor de Sn nas ligas. Os valores dos coeficientes de atrito, obtidos contra uma esfera de Al_2O_3 e medidos simultaneamente com o Eca, foram $0,59 \pm 0,01$, $0,61 \pm 0,04$ e $0,71 \pm 0,01$ para as ligas Ti-30Nb, Ti-30Nb-2Sn e Ti-30Nb-4Sn, respectivamente. As trilhas de desgaste de todas as ligas mostraram sulcos e riscos. A partir da análise do desgaste acelerado por corrosão e remoção mecânica de partículas, verificou-se que liga Ti-30Nb-4Sn teve a maior taxa de desgaste. Por outro lado, a liga Ti-30Nb-2Sn mostrou melhores resultados de corrosão e tribocorrosão dentre os demais materiais analisados.

3.6.3.1 Tribocorrosão em filmes nanoestruturados

A literatura ainda é muito limitada quanto ao estudo de tribocorrosão de filmes nanoestruturados, ainda que muitas pesquisas mostrem a melhora no processo de osseointegração dos nanotubos de TiO_2 [115]. Neste escopo, e dentro do nosso conhecimento, há apenas a dissertação de mestrado [132] que analisou em nanotubos crescido sobre o Ti-cp, e os artigos na literatura internacional que foram publicados recentemente e estão descritos a seguir.

RODRIGUES et al., 2018 [49] avaliaram a tribocorrosão de nanotubos crescidos sobre a liga Ti-6Al-4V com o eletrólito $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.08 \text{ M HF}$ durante 5 e 60 minutos, sob tensão constante de 20 V. A liga lixada exibiu a estrutura típica das fases ($\alpha+\beta$). Após

a oxidação de 5 minutos possibilitou o crescimento de um filme com diâmetros pequenos (< 45 nm) sobre a fase α , enquanto que não foram observados nanotubos na fase β . Após oxidação de 60 minutos, foi obtida uma estrutura auto-organizada com nanotubos de diâmetros de ~ 90 nm. A liga sem tratamento superficial revelou desgaste abrasivo e partículas de desgaste devido ao processo oxidativo. Estas características foram menos pronunciadas para as amostras oxidadas, as quais também mostraram uma severa deformação plástica. Os valores obtidos para o Eca (potencial de circuito aberto) das amostras oxidadas foram superior ao da liga pura, sendo que a liga com os nanotubos crescidos durante 60 minutos exibiram uma menor tendência à corrosão. Devido ao caráter lubrificante dos filmes anódicos os valores do coeficiente de atrito foram menores do que da liga pura.

ALVES et al., 2017/ 2018 [18,115] analisaram o comportamento de tribocorrosão de nanotubos de TiO_2 bio-funcionalizados crescidos sobre o Ti-cp. Os nanotubos foram crescidos em duas etapas, utilizando eletrólito composto de etileno glicol + 0,3 wt. % NH_4F + 3 vol.% de água destilada, sob 60 V por 1 h na primeira etapa. Após a obtenção do primeiro filme, este foi removido em ultrassom (15 min em isopropanol, 5 min água destilada), com o objetivo de obter uma superfície com a marca inferior dos nanotubos, e sobre esta superfície obteve-se um filme nanoestruturado, sob as mesmas condições anteriores de oxidação em um tempo de 30 min. O filme obtido foi nano-funcionalizado por polarização reversa com elementos bioativos (Ca e P) e com Zn, como agente antimicrobiano [18]. Os resultados mostraram que o comportamento triboeletroquímico dos nanotubos TiO_2 melhorou significativamente após os tratamentos de bio-funcionalização. A alta estabilidade eletroquímica e a menor degradação mecânica desses filmes foram correlacionadas com a adesão do filme ao substrato de Ti, que está relacionado com filme de óxido com nano-espessura de 230-250 nm formado na região da interface filme/substrato, durante o processo de bio-funcionalização [18]. Neste estudo foi proposto um esquema (Figura 14) representando os principais mecanismos de degradação de filmes nanotubulares de TiO_2 que dependem do esmagamento e densificação de tubos, acompanhados por delaminação e descolamento dos tubos, embora formação e propagação de fissuras da superfície para sub-superfície das regiões do filme [18].

O esquema da Figura 14 evidencia que as características das áreas superficiais e próximas da superfície podem ser alteradas durante o processo de desgaste, onde os

materiais que dividem duas superfícies deslizantes podem atuar como um "terceiro corpo" separado, com sua própria história e propriedades evolutivas. Também a topografia da superfície pode ser alterada devida à remoção ou deslocamento do material durante o desgaste. A análise e interpretação dos mecanismos de desgaste devem ser considerados diferentes aspectos que envolvem uma combinação de processos químicos e mecânicos [125].

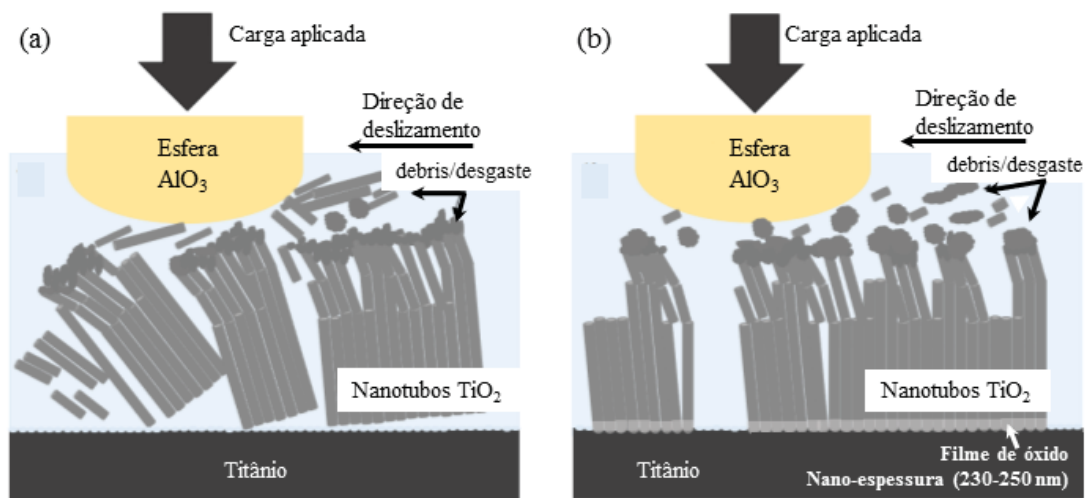


Figura 14 - Ilustração dos mecanismos de degradação tribo-eletroquímicos de nanotubos de TiO₂ em (a) convencionais (b) nano-funcionalizado. Adaptado [18].

Sendo assim, os filmes nanoestruturados apresentam melhor desempenho em ensaios de tribocorrosão, ou seja, exibindo uma melhor resistência à corrosão, menor coeficiente de atrito e menor taxa de desgaste em relação aos diferentes substratos. O comportamento de lubrificante dos nanotubos protege o substrato, evitando desgaste por abrasão e/ou adesão, pois em acordo com a Figura 14 os filmes de óxidos de nanotubos podem ser compactados sobre o substrato.

4 METODOLOGIA

Neste trabalho os materiais utilizados foram ligas Ti-Nb com porcentagens em peso de 10 e 35% de Nb. O fluxograma da Figura 15 mostra as etapas desenvolvidas para caracterização de todas as ligas Ti-Nb e do Ti-cp sem tratamento de superfície, e para os filmes crescidos sobre as ligas Ti-10Nb e Ti-35Nb.

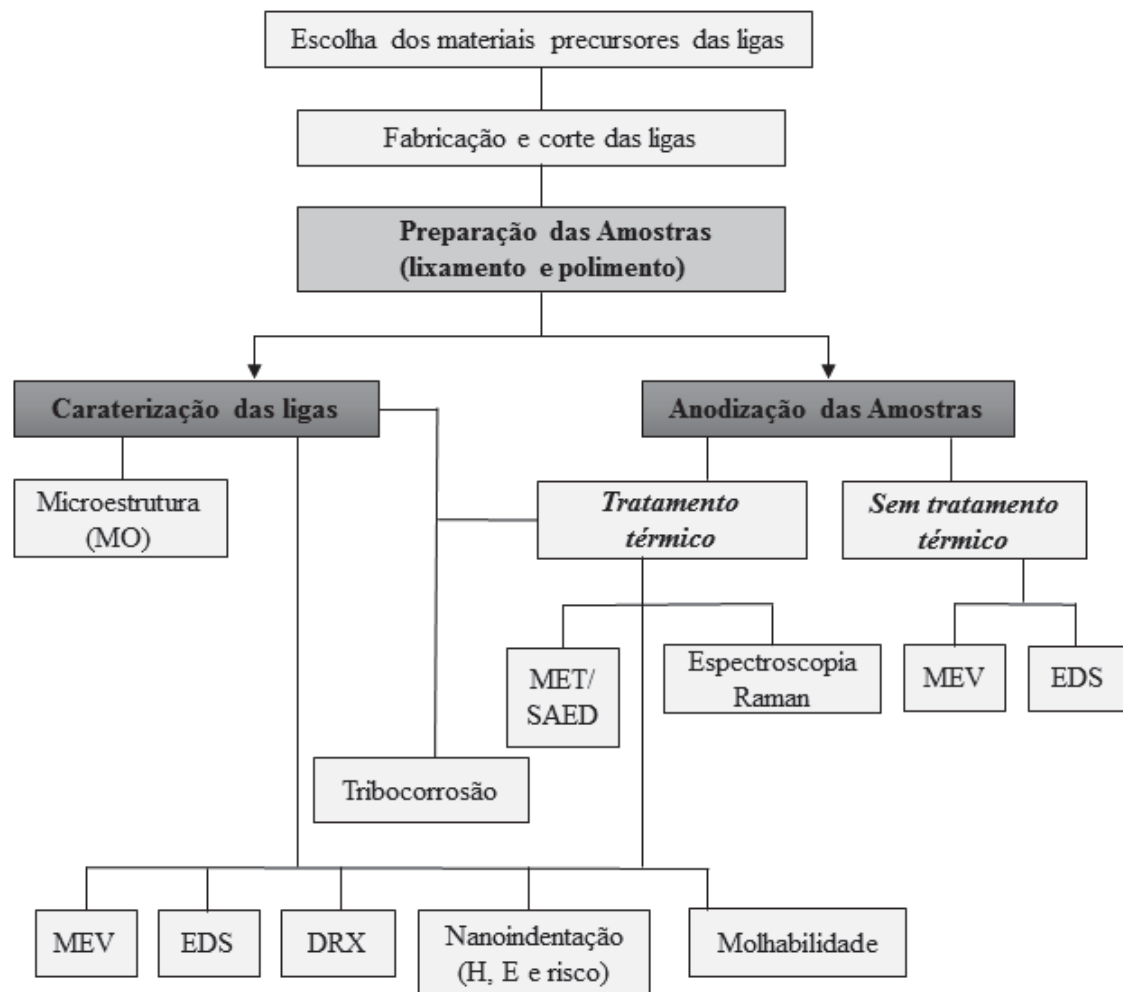


Figura 15 - Fluxograma do processo experimental.

4.1 FABRICAÇÃO DAS LIGAS Ti-Nb

As ligas Ti-Nb foram produzidas na UNESP/SP, sob a supervisão do professor Dr. Carlos Grandini e da professora Dr^a. Ana Paula Rosifini Alves Claro. Os materiais utilizados para a confecção das ligas foram o titânio comercialmente puro, grau 2, F67, com pureza de 99,7%, proveniente da Ti Brasil e o nióbio com grau de pureza de 99,8%, fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração. Os materiais tiveram suas massas medidas com o auxílio de uma balança analítica para a obtenção das ligas⁵ com 10% e 35% em peso de Nb. A partir deste ponto a nomenclatura para as amostras identificar as amostras serão: Ti-10Nb e Ti-35Nb, sendo os valores numéricos indicados correspondentes aos teores de Nb presente em cada liga.

A fusão foi realizada no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais (LAB-UNESP/Bauru), em um forno arco-voltaico, com cadinho de cobre refrigerado a água, eletrodo não-consumível de tungstênio e atmosfera controlada de argônio. Os materiais precursores, Ti e Nb, foram derretidos pelo arco-voltaico 5 vezes para garantir uma boa homogeneidade. Para eliminar impurezas da atmosfera o procedimento de fusão foi em um vácuo de 10^{-2} mbar. Após a fusão foi feito um tratamento térmico de homogeneização para aliviar as tensões internas residuais da fusão. As amostras foram tratadas termicamente em ultra-alto vácuo durante 24 horas num patamar de 1000 °C.

Posteriormente a liga Ti-10Nb foi trabalhada termomecanicamente por meio de forjamento rotativo, à quente, para a obtenção de barras cilíndricas com aproximadamente 60 g e com 8,8 mm de diâmetro. A liga Ti-35Nb passou pelo processo de laminação a quente para a obtenção de lâminas, pois devido à manutenção do equipamento de forjamento rotativo não foi possível obter barra cilíndricas para a liga Ti-35Nb. A laminação foi realizada em uma máquina FENN, consistindo no aquecimento da amostra até a temperatura aproximada de 1000 °C, e em seguida a redução de suas dimensões iniciais e resfriamento ao ar, sendo finalizadas com aproximadamente 60 g.

⁵ Uma liga com 25% em peso de Nb foi produzida para o desenvolvimento deste trabalho. Para todos os ensaios, descritos na seção materiais e métodos, foram executadas todas as medidas e análises. Tais resultados não foram apresentados na tese por questão de brevidade, devido à seleção dos resultados mais relevantes.

Após a conformação mecânica, em todas as ligas, foi realizado novamente o tratamento térmico em um período de 24 horas na temperatura de 1000 °C, com a taxa de aquecimento de 10 °C/ min e resfriamento lento -5 °C/ min. Essa etapa tem como objetivo recristalizar a microestrutura do material modificado pelo forjamento e pela laminação.

Os lingotes/barras obtidos foram cortados por eletroerosão. Para a liga Ti-10Nb obteve-se discos com aproximadamente 2,0 mm de espessura e diâmetro de 8,8 mm. Para a liga Ti-35Nb foram obtidas amostras retangulares de aproximadamente (12,0 x 10,0 x 1,0) mm.

4.2 CONDIÇÕES DE ANODIZAÇÃO

Os parâmetros da oxidação anódica para o processo de fabricação dos nanotubos foram determinados após testes com 12 diferentes eletrólitos e 26 diferentes condições relacionadas às variáveis do processo de oxidação (tempo, tensão, distância entre os eletrodos, agitação da solução - magnética ou mecânica). Todas as condições testadas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura a fim de confirmar a presença do filme nanoestruturado, avaliar qualitativamente a morfologia e verificar se ocorreu desprendimento do filme do substrato. Assim, após os extensivos testes, para o desenvolvimento desta tese foram selecionadas as melhores condições dos parâmetros de anodização das ligas Ti-Nb, conforme segue.

As anodizações foram realizadas em temperatura ambiente, sob modo potenciostático (20 V), no eletrólito contendo 1,0 mol.L⁻¹ H₃PO₄ + 0,8 % em peso de NH₄F. O tempo de anodização foram 40 minutos para a liga Ti-10Nb, e 2 horas e 40 minutos para a liga Ti-35Nb. A faixa de tensão e o eletrólito foram selecionados devido a bons resultados obtidos na fase de testes, e a resultados publicados por outros autores que obtiveram nanotubos auto-organizados utilizando eletrólitos contendo misturas de H₃PO₄ e íons de flúor (NH₄F, HF e NaF [82,88,133,134]).

O sucesso para crescer nanotubos com estes eletrólitos pode ser atribuído ao fato do ácido fosfórico atuar como uma solução tampão, regulando a acidez durante o crescimento dos poros [34]. BAUER et al., 2006 [88] relataram que o eletrólito H₃PO₄/HF permite um alto grau de modificação de geometria de nanotubos crescidos sobre o Ti-cp.

ZHANG et al., 2015 [133] mostraram que o diâmetro dos nanotubos aumenta com a quantidade de H_3PO_4 nas soluções contendo NH_4F . Em contraste, o comprimento do nanotubo diminui com o aumento da quantidade de H_3PO_4 [133].

O tempo de anodização descrito acima foi empregado para se obter o crescimento dos filmes nanoestruturados sobre cada liga Ti-Nb. Devido às características de cada substrato, diferentes taxas de oxidação e dissolução ocorrem para se obter os filmes nanoestruturados, portanto diferentes tempos de anodização foram empregados.

A Figura 16.b mostra os equipamentos utilizados na oxidação: a cuba eletrolítica de acrílico, contra-eletródo de Pt, amostra de Ti-Nb, cabos para conectar a amostra de Ti-Nb ao polo positivo da fonte de tensão e a Pt ao polo negativo; agitador magnético; fonte conectada por um cabo USB no computador para registro dos dados de tempo, corrente e tensão através do programa Excel. A Figura 16.a mostra os detalhes da cuba eletrolítica.

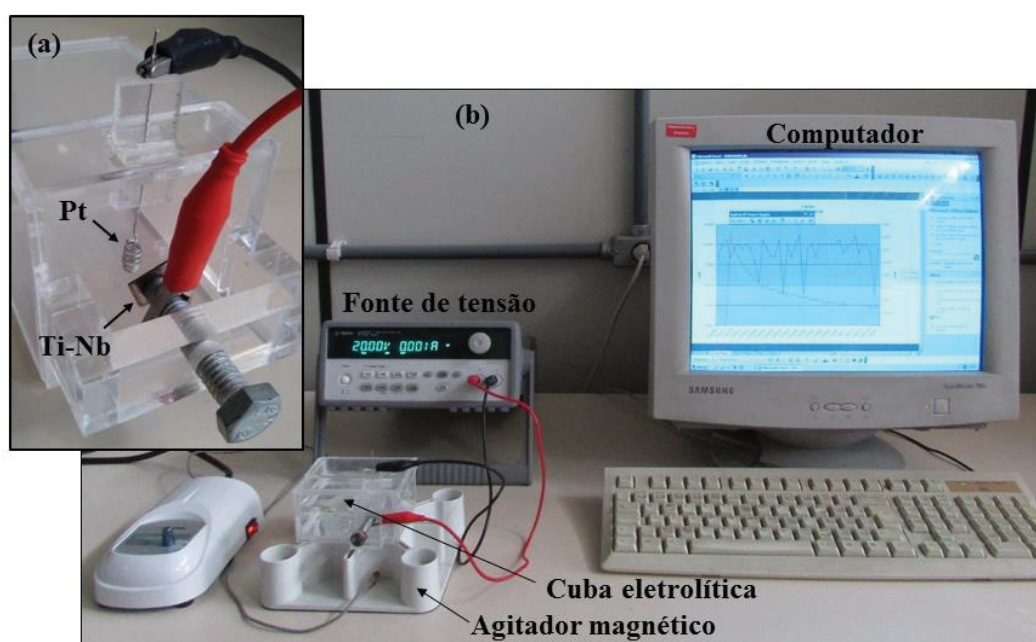


Figura 16 (a) Equipamentos utilizados para anodização das ligas Ti-xNb (b) detalhes da cuba eletrolítica.

Previamente ao processo de oxidação, para proporcionar uniformidade nas superfícies das amostras de Ti-Nb, foi realizado lixamento com lixas de SiC nas granulometrias 220, 320, 360, 600, 800, 1200 e 2000, polimento com alumina $0,5 \mu m$ e o polimento final com sílica coloidal diluída em peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com concentração de 85%.

Depois de lixadas, as amostras foram lavadas em banhos de ultrassom em três etapas para evitar a presença de contaminantes que possam interferir nos processos de anodização. Primeiramente as amostras foram lavadas com acetona, depois com álcool isopropílico e em seguida com água destilada. O tempo de cada etapa de lavagem foi de 15 minutos. Após a lavagem as amostras foram secas em uma estufa a 40 °C por 24 horas.

Na seção de resultados e discussões as amostras oxidadas serão designadas como: 10NT e 35NT, sendo que os números (10 e 35) correspondem à porcentagem em peso de Nb na composição da liga, e NT é a abreviação para nanoestruturado. Assim a abreviação 10NT indica que se trata da liga Ti-10Nb anodizada, e 35NT a liga Ti-35Nb anodizada.

4.3 CONDIÇÕES DE TRATAMENTO TÉRMICO

O objetivo do tratamento térmico foi para reduzir o teor de flúor nos filmes e melhorar a adesão desses ao substrato. É estabelecido na literatura que o tratamento térmico pode levar à formação de um filme entre os nanotubos e substrato, e assim ancorando os nanotubos e melhorando a adesão ao substrato [62].

Após a oxidação, as amostras com nanotubos crescidos sobre a liga Ti-35Nb foram submetidas ao TT em forno tipo mufla em atmosfera aberta a uma taxa de 1 °C/min até 530 °C/ 3h. As amostras foram resfriadas no forno até atingir a temperatura ambiente. Enquanto que as amostras com filme nanoestruturado sobre a liga Ti-10Nb foram tratadas termicamente a uma taxa de 1 °C/min até 230 °C/ 3 h e também foram resfriadas no forno até atingir a temperatura ambiente.

A temperatura de 530 °C para o TT foi escolhida com base nos trabalhos publicados sobre nanotubos em titânio e suas ligas que mostram que nesta temperatura a estrutura nanotubular mantém a integridade da morfologia com uma estrutura cristalina, e apresentaram bons resultados nesta temperatura de TT em testes *in vitro* [135–137] e *in vivo* [138]. A temperatura de 230 °C foi selecionada para o filme obtido sobre a liga Ti-10Nb porque o filme manteve a integridade da morfologia, conforme apresentado em resultados e discussões. Também são apresentados os resultados para condições de tratamento térmico em que o filme crescido sobre a liga Ti-10Nb foi danificado após

tratamento térmico. Tais condições foram a uma taxa de 1 °C/ min, nas temperaturas de 295 °C, 430 °C e 530 °C e com resfriamento em forno.

Na seção de resultados e discussões as amostras oxidadas e tratadas termicamente serão designadas como: 10NT-TT e 35NT-TT, portanto adicionada à sigla TT em relação as amostras apenas oxidadas, sendo que a sigla TT corresponde às condições de tratamento térmico descrito nesta seção para cada um dos filmes.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS

4.4.1 Mapeamento Químico e análise EDS das ligas Ti-Nb

Para verificar se as ligas obtidas foram totalmente homogeneizadas, e se os teores de Ti e Nb estavam de acordo com o esperado foi realizado mapeamento químico e análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura FEI Quanta 450 FEG do Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR (CME - UFPR). Foram selecionadas regiões correspondentes a ampliações de 1000 x para obter o mapa químico e a análise quantitativa por EDS na área selecionada.

4.4.2 Caracterização Microestrutural

4.4.2.1 Microscopia Óptica

Para realizar a análise metalográfica as amostras foram lixadas com lixas de SiC (220–1200) e polidas com alumina (1 μm). As amostras foram atacadas com reagente Kroll, consistindo em uma solução de 1.5 mL HF + 4 mL HNO₃ + 94 mL H₂O. As microestruturas foram analisadas com um microscópio óptico (FV10i—Olympus) do Departamento de Engenharia Mecânica - UFPR.

A microestrutura da liga Ti-10Nb foi revelada mergulhando as amostras em um recipiente com reagente Kroll, por 60 s e 30 s, respectivamente. Utilizando este procedimento os contornos de grão da liga Ti-35Nb eram atacados em demasia, não revelando as microestruturas. Isto ocorre porque os átomos dos contornos de grão possuem um maior estado de energia causado pelo empacotamento menos eficiente.

Como resultado, o ataque produz minúsculos canais ao longo do contorno de grão, oxidando mais o contorno do que o interior do grão [54]. Para revelar a microestrutura da liga Ti-35Nb foi empregado o método de passagens, sendo que foi esfregado um algodão embebido com reagente Kroll nesta amostra por um tempo aproximado de 20 s.

4.4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS)

A microestrutura, composição química e distribuição de elementos das ligas Ti-Nb polidas e atacadas com reagente Kroll foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV – TESCAN VEGA3 LMU) e através espectroscopia de dispersão de energia (EDS - Oxford) no modo de linha, com software AZ Tech (Advanced) com detector tipo SDD de 80 mm². Essas análises foram feitas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR (CME-UFPR).

4.4.3 Estrutura Cristalina

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada para avaliar a estrutura das ligas do Ti e ligas Ti-Nb. As medições foram realizadas no equipamento XRD, Shimadzu XRD-7000, no LORXI – Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação do departamento de Física da UFPR. Os difratogramas são do tipo θ - 2θ na geometria Bragg-Brentano. A fonte de raios X operou sob 40 kV e 30 mA contra um alvo de cobre (radiação $\text{CuK}_\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$), entre 10° e 100° em *step scan* de $0,02^\circ$.

Para a realização das medidas de difração de raios X para as ligas Ti-Nb foram adotados procedimentos do método do pó. Antes de realizar o corte por eletroerosão, os lingotes de cada amostra foram limados para a retirada de pó, em seguida o pó obtido foi submetido à ação de um campo magnético para a eliminação de fragmentos da lima. O pó resultante foi colocado sobre o suporte de amostras de forma que cobriu toda a sua área, e então posicionado no difratômetro e executada a medida.

Os difratogramas de DRX do Ti-cp e das ligas Ti-Nb foram analisados em comparação com a base de dados JCPDS. As cartas utilizadas são de nº 44-1294 e nº 44-1288, correspondentes ao Ti- α (HC) e Ti- β (CCC), respectivamente. Os valores de referência nas cartas JCPDS são referentes ao Ti puro, portanto pequenos deslocamentos nos picos de difração podem ocorrer quando comparados às ligas. Isto é devido à adição do Nb como elementos de liga, o que pode causar possíveis distorções na rede cristalina alterando as distâncias interplanares (d) dos átomos do material de referência (Ti-cp) [54].

4.4.4 Propriedades Mecânicas – Carga máxima aplicada 300 mN

Os ensaios de propriedades mecânicas foram realizados no Laboratório de Propriedades Mecânicas e de Superfícies do Departamento de Física/UEPG, com o indentador instrumentado UNAT (Zwick-Roell/Asmec).

O método utilizado foi *Quasi Continuous Stiffness Measurement (QCSM)* e penetrador de diamante do tipo Berkovich. A carga máxima aplicada foi de 300 mN. Durante a evolução do teste, o sistema aplica periodicamente uma função senoidal à tensão que controla a carga aplicada. Nesses intervalos, obtém-se a rigidez de contato S em função da profundidade, por meio da qual infere-se a área de contato correspondente. O perfil de dureza e módulo de elasticidade obtido por este método totalizou 36 pontos. Os resultados correspondem a média de 15 ensaios.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES NANOESTRUTURADOS

Exceto as medidas e análise das propriedades de tribocorrosão, todas as demais análises descritas a seguir foram realizadas para os filmes antes e após o TT. São apresentados os resultados da caracterização da morfologia dos filmes antes e após TT, e para todos os demais ensaios apenas os resultados após TT.

4.5.1 Caracterização morfológica (MEV e EDS)

A análise da morfologia (antes e após TT) e espessura dos filmes nanoestruturados foram realizadas a partir de imagens de MEV (FEI Quanta 450 FEG e TESCAN VEGA3 LMU). As magnificações utilizadas foram de 1 kx, 10 kx, 30 kx e 60 kx, com diferença de potencial elétrico aplicado de 15 kV. Essas análises foram feitas no CME-UFPR. Para a análise da espessura dos filmes nanoestruturados as amostras foram cortadas mecanicamente. A partir das imagens MEV e utilizando o software Image J foi realizada a medida da espessura dos filmes nanoestruturados.

A composição química e a distribuição de elementos presentes nos filmes nanoestruturados crescidos sobre as ligas Ti-Nb (antes e após TT) foram analisadas por Espectroscopia por Dispersão em Energia de fótons de Raios X (EDS) em modo de linha, acessório acoplado ao MEV-TESCAN do CME-UFPR.

4.5.2 Estrutura Cristalina

4.5.2.1 Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada para identificar as fases dos óxidos obtidos nas superfícies das ligas por anodização. A análise foi feita nos filmes anódicos de acordo com as etapas de crescimento de filme nanoestruturado e após o tratamento térmico. As medidas foram realizadas no Laboratório de Difractometria e Espalhamento de Raios X do Departamento de Física da UFPR.

As medições foram realizadas no equipamento de difração de raios X (Bruker - D8 Advance, detector LYNXEYE-XE). Devido à presença do filme fino, utilizou-se a incidência rasante em $\theta = 3^\circ$, uma fenda de divergência de 1,0 mm e um filtro de níquel para cortar a radiação $k\beta$, a 40 kV e 20 mA, radiação $\text{Cu } K\alpha$.

Os difratogramas de DRX dos óxidos presentes nos filmes nanoestruturados foram analisados em comparação com a base de dados JCPDS. As cartas utilizadas para o filme crescido sobre a liga Ti-10Nb foram de nº 2-406 (anatásio) e nº 18-911 (Nb_2O_5). Para o filme obtido sobre a liga Ti-35Nb foram utilizadas as cartas de nº 4-477 (anatásio), nº 2-494 (rutilo), nº 9-235 (NbO_2), e nº 18-911. (Nb_2O_5).

4.5.2.2 Espectroscopia Raman

A técnica de Espectroscopia Raman foi utilizada para identificar as fases dos óxidos obtidos nas superfícies das ligas por oxidação anódica. A análise foi feita nos filmes anódicos de acordo com as etapas de crescimento de filme nanoestruturado e após o tratamento térmico. As medidas foram realizadas com o Microscópio Raman Confocal Witec alpha 300R do CME – UFPR. Os espectros foram obtidos com laser verde, He-Ne, de 532 nm fixo, potência de 20,1 mW com 10 acumulações por segundo.

4.5.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Difração de Elétron em Área Seleccionada (SAED)

A morfologia e o padrão de difração dos filmes nanoestruturados e tratados termicamente foram investigados por MET e SAED. O equipamento utilizado foi o JEOL JEM 1200EX-II, operado a 120 kV no CME-UFPR.

Para as análises MET e SAED, os filmes nanoestruturados foram removidos mecanicamente das placas das ligas Ti-10Nb e Ti-35Nb usando um estilete para papel e depositado sobre a grade de cobre. Em seguida, com uma pipeta foi gotejada uma gota de água destilada na grade de cobre com o filme nanoestruturado; e a amostra permaneceu em uma incubadora a 40 °C por 24 h.

4.6 CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS E FILMES NANOESTRUTURADOS

4.6.1 Avaliação da Molhabilidade

O ângulo de contato das amostras foi avaliado através de um goniômetro *Krüss easy drop* pelo método da gota séssil, utilizando 1 µL de solução salina fosfato (pH 7,2) e tempo de aquisição de imagem de 60 s. O valor do ângulo de contato foi calculado como a média dos ângulos de contato de ambos os lados da gota, considerando os ângulos após 60 segundos de contato com as amostras. Os valores finais correspondem à média dos valores obtidos de três diferentes amostras de cada condição.

As medidas dos substratos foram obtidas 24 horas após o processo de polimento, e as medidas dos filmes nanoestruturados foram realizadas após 7 dias anodização (amostras 10NT e 35NT) e 7 dias após execução do tratamento térmico (amostras 10NT-TT, e 35NT-TT). As medidas do ângulo de contato foram realizadas antes e após o tratamento térmico com o intuito de analisar possíveis influências da morfologia e das condições de recozimento entre os filmes nanoestruturados. Estas foram realizadas no LACEM - Laboratório de Caracterização e Engenharia de Materiais PUC- PR.

4.6.2 Propriedades Mecânicas dos filmes nanoestruturados e substratos polidos

Para minimizar o efeito do substrato nos resultados de dureza (H) e o módulo de elasticidade (E) foram realizados ensaios utilizando cargas de 10 mN e 200 mN, com o objetivo de se obter mais informações referente aos filmes. Para comparar e analisar os dados (H e E) referentes aos filmes, os parâmetros de ensaio também foram aplicados aos substratos polidos.

Utilizou-se o método QCSM e penetrador esférico com raio de 20 μm para a determinação das propriedades do filme. As cargas máximas aplicadas foram de 10 e 200 mN. A carga de 200 mN causou compactação da estrutura tubular do filme de óxidos, conforme a análise de das imagens de MEV realizada das impressões das indentações.

Os resultados correspondem à média de 15 ensaios/indentações. Através do software do equipamento (InspectorX, versão 3116) foi realizado o ajuste do ponto inicial de contato do indentador com a superfície, ajustando-se os primeiros pontos da curva para deformações elásticas que obedecem às equações de Hertz.

Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Propriedades Mecânicas e de Superfícies do Departamento de Física/UEPG, com o indentador instrumentado UNAT (Zwick-Roell/Asmec).

4.6.3 Ensaio de Nanorisco

Riscos com carga crescente foram feitos para avaliar o comportamento plástico/elástico dos substratos, e a adesão dos filmes nanoestruturados aos substratos.

Foram feitos riscos de 200 μm com carga crescente até 200 mN e até 500 mN em velocidade constante com um penetrador esférico ($\text{Ø} = 6 \mu\text{m}$).

Os perfis dos riscos feitos no Ti-cp e das ligas polidas foram analisados juntamente com as imagens de MEV (TESCAN VEGA3 LMU) dos seus respectivos riscos. Enquanto que os perfis dos riscos dos filmes nanoestruturados foram analisados juntamente com as imagens de MEV e análise EDS no modo linha (TESCAN VEGA3 LMU) dos seus respectivos riscos. A carga crítica para rompimento dos filmes foi determinada a partir das análises dos perfis dos riscos, imagens MEV e análise EDS.

Os ensaios de nanorisco das ligas foram realizadas no LabNano - Laboratório de Propriedades Nanomecânicas de Superfície e Filmes Finos da UFPR. Enquanto que os ensaios de MEV e EDS foram realizados no CME da UFPR.

4.6.4 Tribocorrosão

4.6.4.1 Montagem experimental

Os ensaios de tribocorrosão foram realizados com um potenciostato InviuStat (Inviu), um tribômetro universal (Anton Paar) no modo de deslizamento linear-recíproco e com uma cuba fabricada em poliacetal (Delrin®) adaptada no tribômetro. Todos os testes foram realizados no LACEM - Laboratório de Caracterização e Engenharia de Materiais PUC- PR.

As Figura 17.a e b mostram as faces superior e inferior da cuba, respectivamente. Na face inferior foi utilização um *o-ring* de *viton* para vedação (Figura 17.b). A face inferior foi feita sob medida para que encaixasse exatamente a amostra embutida. A Figura 17.c mostra a amostra embutida em baquelite condutora e a amostra pintada com esmalte preto para unhas para limitar a área exposta ao eletrólito, ou seja, a região do filme obtido por anodização. As amostras dos substratos polidos também foram embutidas e pintadas com esmalte; limitando uma área similar à da amostra anodizada.

As Figura 17.d-e mostram a face superior e inferior da cuba montada, respectivamente. Na Figura 17.e é possível observar a fita de cobre na parte de trás da amostra embutida, que é utilizada para fixar o cabo de contato elétrico; que estabelece a ligação da amostra (eletrodo de trabalho) e o potenciostato. Por cima da fita de cobre e

em toda a região inferior da cuba foram coladas tiras de papel adesivo (setas em verde), para evitar o contato elétrico com a plataforma do tribômetro.

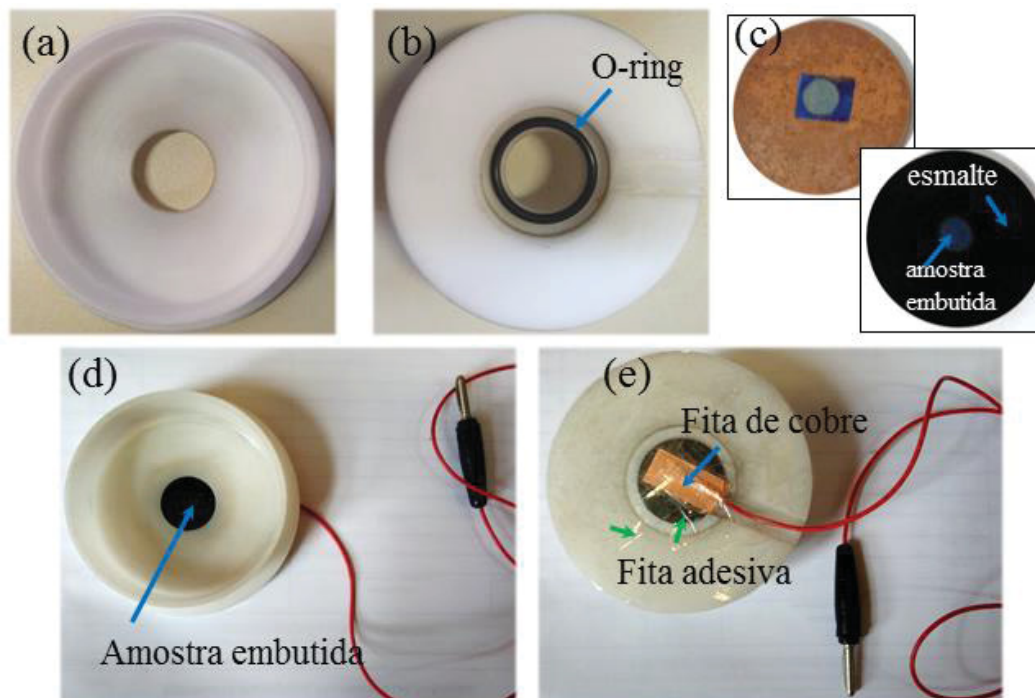


Figura 17 - Montagem da cuba para testes de tribocorrosão: (a) vista superior da cuba, (b) vista inferior da cuba e *o-ring* posicionado para vedação da cuba, (c) amostra embutida em baquelite condutora e posteriormente pintada com esmalte preto para unhas, (d) vista superior da cuba com a amostra, (e) vista inferior da cuba com a amostra e contato elétrico.

A cuba foi fixada na plataforma do tribômetro com 4 peças de fixação em forma de “L” e 4 parafusos *allen* de aço inoxidável, como indicado na Figura 18.a. Estes parafusos não só fixam a cuba no tribômetro, mas também pressionam o *o-ring* vedando da cuba. A Figura 18.a. mostra o eletrodo de referência (Ag/AgCl) e o contra eletrodo de platina imersos no eletrólito. Para o ensaio de cada amostra foram utilizados 60 mL de solução tampão salina fosfato (pH 7,2).

A Figura 18.b mostra o arranjo experimental preparado para o início do ensaio de tribocorrosão, com a cuba devidamente posicionada no tribômetro, cabos dos eletrodos (trabalho, contra-eletrodo e referência) conectados no potenciostato, e os computadores que executam a aquisição de dados do tribômetro e do potenciostato.

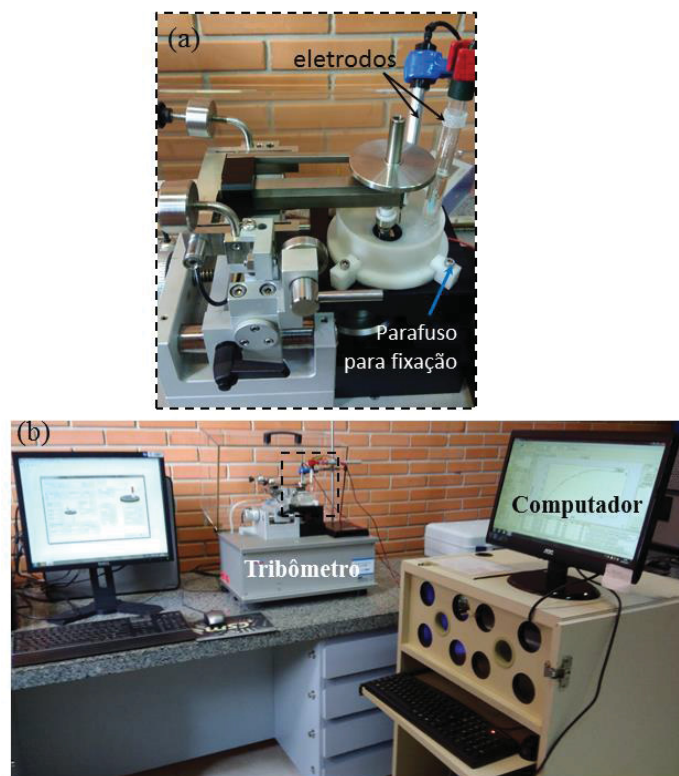


Figura 18 - (a) Detalhe da cuba fixada no tribômetro, com os eletrodos imersos no eletrólito e (b) arranjo experimental preparado para o início do ensaio de tribocorrosão.

4.6.4.2 Parâmetros experimentais de tribocorrosão

Após a montagem do sistema da Figura 18, o potenciostato foi programado para monitorar o potencial de circuito aberto (Eca) da amostra imersa no eletrólito durante 2 h. Após este período, o tribômetro foi acionado iniciando-se o deslizamento da esfera de alumina (Al_2O_3) de 6 mm contra a amostra (Ti-cp, ligas Ti-Nb polidas e filmes nanoestruturados).

Os ensaios foram realizados com carga normal de 1 N, $\frac{1}{2}$ amplitude de 1 mm, velocidade de deslizamento 1 cm/s, taxa de aquisição 40 Hz, 2.500 ciclos (corresponde à distância total de deslizamento de 10 m). Sob estas condições experimentais, a duração de deslizamento corresponde a 26 min e 12 s, no qual foi monitorado o Eca. Finalizado o deslizamento o Eca foi monitorado por mais 35 minutos, e assim encerrando o ensaio. Os ensaios de tribocorrosão foram feitos em duplicata, ou seja, foram feitas duas trilhas de desgaste em cada amostra.

Para investigar o mecanismo de desgaste das amostras estudadas, imagens MEV e análise EDS das trilhas de desgaste foram realizadas.

As imagens MEV (TESCAN VEGA3 LMU do CME-UFPR) foram realizadas: na trilhas inteiras de desgaste (magnificação 90 x), no centro das trilhas de desgaste (magnificações de 300 x e 8 kx), e em duas diferentes regiões que evidenciaram o tipo de desgaste das amostras (magnificações de 2 kx, 4 kx, 8 kx, 10 kx). A diferença de potencial elétrico aplicado no foi de 15 kV. Nas regiões que evidenciaram o tipo de desgaste tribológico foram realizados 4 EDS pontuais no Ti-cp e nas ligas polidas, enquanto que nas trilhas de desgaste dos filmes nanoestruturados foram feitos EDS no modo linha.

4.6.4.3 Cálculo da Taxa de desgaste

O volume da trilha de desgaste é foi quantificado por profilometria considerando a superfície não-desgastada em torno da trilha de desgaste como plano de referência. Assim, o volume da trilha de desgaste (V_{desgaste}) corresponde ao volume total de tribocorrosão ($V_{\text{tribocorr}}$) [129], sendo a taxa de desgaste calculada de acordo com a equação 10:

$$T_d = V_d / F \cdot d \quad (10)$$

onde T_d representa a taxa de desgaste em ($\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$), V_d representa o volume de desgaste em mm^3 , F representa a força normal aplicada em N e d corresponde a distância total de deslizamento em m.

Para calcular o volume de desgaste foram realizados 3 perfis no centro de cada uma das trilhas de desgaste de tribocorrosão. A área de desgaste foi calculada a partir do gráfico (largura da trilha de desgaste x profundidade) feito no programa Origin, conforme apresentado na seção 5.1.5.4. O volume de desgaste foi calculado multiplicando-se a área da seção calculada no Origin pelo comprimento da trilha. O valor final de desgaste apresentado corresponde à média de três perfis de desgaste para 2 trilhas de desgaste.

Os perfis das trilhas de desgaste foram obtidos no perfilômetro mecânico Dektak XT – Burkert com uma ponta de diâmetro de 2 μm e força de contato entre ponta/superfície

de 3 mg. As medidas foram realizadas no laboratório do Grupo de Dispositivos Ópticos Eletrônicos Orgânicos - UFPR.

5 RESULTADOS

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS

5.1.1 Mapeamento Químico e análise EDS das ligas Ti-Nb

Foram realizadas análises de MEV/EDS em várias regiões de uma mesma amostra para a verificação da distribuição dos elementos de liga. A Figura 19 exemplifica uma dessas regiões. Através dos mapas químicos (Figura 19), em baixa magnificação, verifica-se que todas as ligas obtidas estão totalmente homogeneizadas. A TABELA 5 mostra as porcentagens em peso dos elementos Ti e Nb obtidos por análise EDS, os quais estão de acordo com o esperado.

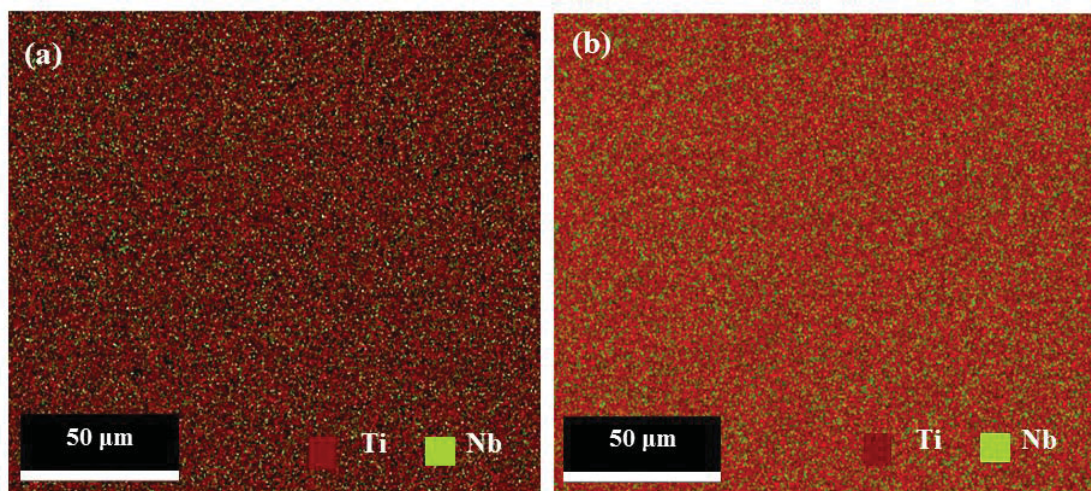


Figura 19 - Mapa químico das ligas: Ti-10Nb (a) e Ti-35Nb (b).

TABELA 5 - PORCENTAGEM EM PESO DOS ELEMENTOS OBTIDOS ATRAVÉS DA ANÁLISE EDS PARA AS LIGAS Ti-Nb

Liga	Peso Ti (%)	Peso Nb (%)
Ti-10Nb	91 ± 4	9 ± 3
Ti-35Nb	66 ± 2	34 ± 1

5.1.2 Caracterização Microestrutural

5.1.2.1 Microscopia Óptica

A avaliação da microestrutura das ligas Ti-Nb é mostrada nas figuras 20 e 21. Conforme descrito na seção 4.4.2.1, durante a preparação metalográfica foram utilizados diferentes procedimentos e intervalos de tempo para realizar o ataque químico nas ligas Ti-Nb. Desta forma, dependendo da composição das fases de cada material, diferentes tonalidades foram obtidas. Todas as ligas apresentaram microestruturas compostas pelas fases α e β , as quais são características de ligas que foram submetidas a resfriamento lento a partir da temperatura da fase β para $(\alpha+\beta)$. No caso das ligas estudadas neste trabalho, as ligas foram tratadas termicamente a 1.000 °C durante 24 horas, com resfriamento no forno até atingir a temperatura ambiente.

A figura 20 mostra em diferentes magnificações a microestrutura da liga Ti-10Nb, a qual corresponde a uma microestrutura típica das ligas do tipo $\alpha+\beta$. Devido ao resfriamento lento, é possível observar a fase α primária próxima aos contornos de grãos [52]. O tamanho da fase α acicular depende principalmente da temperatura de tratamento térmico da liga [52,55].

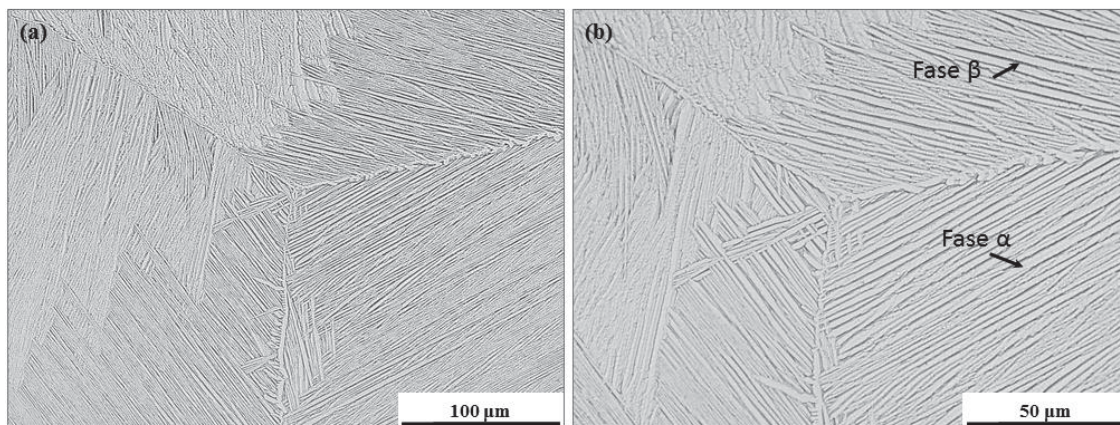


Figura 20 - Microscopia Óptica da liga Ti-10Nb em diferentes magnificações (a) 500 x e (b) 1000 x obtidas após ataque químico com reagente Kroll.

A Figura 21 mostra a microestrutura da liga Ti-35Nb em diferentes regiões (a-c), o retângulo em (c) corresponde à região ampliada em (d). Na Figura 21.a é possível observar grãos grandes e de diferentes tamanhos da fase β . É possível observar que ocorreu a precipitação de fase α acicular e globular no contorno de grão e no interior dos grãos, conforme indicado pelas setas. A microestrutura da liga Ti-35Nb, grãos grandes e

precipitação da fase α , é devida ao resfriamento lento após a homogeneização da liga a partir da fase β para $(\alpha+\beta)$. Estes resultados são esperados, pois para se obter uma liga do tipo β estável somente composta pela fase β estável é necessário no mínimo 36% de Nb [52,55].

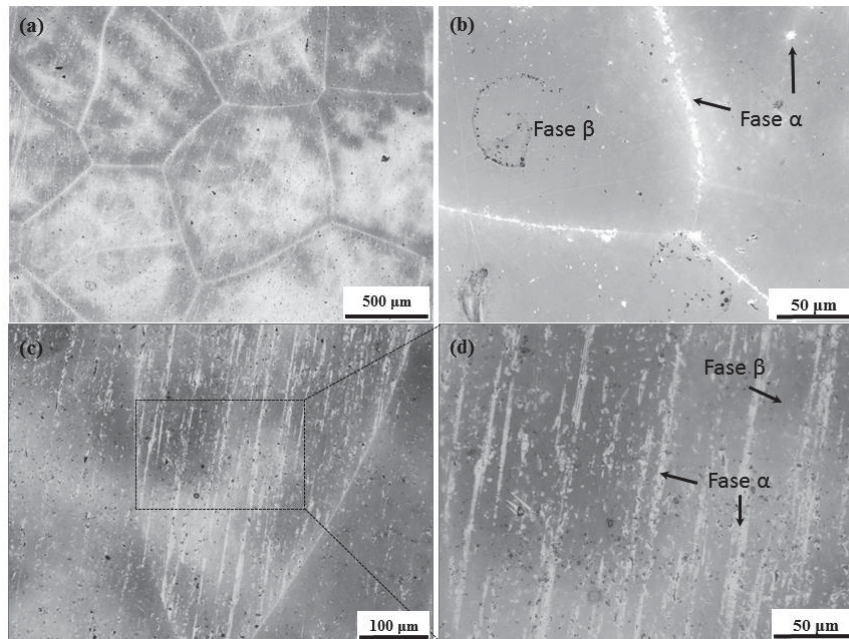


Figura 21 - Microscopia Óptica da liga Ti-35Nb em diferentes regiões e magnificações obtidas após ataque químico em reagente Kroll (a) 50 x, (b) 500 x, (c) 200 x e (d) 500 x. O retângulo em (c) correspondem a região ampliada em (d).

5.1.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de dispersão de energia (EDS)

A figura 22 mostra as imagens MEV (elétrons secundários) das liga Ti-10Nb polida e atacada com reagente Kroll. A inserção corresponde à análise por EDS, obtido no modo de linha, que foi feito para investigar a composição química das ligas Ti-10Nb. A região sob a linha branca pontilhada corresponde à exata região analisada.

A figura 22 mostra uma típica estrutura lamelar característica de uma microestrutura composta pelas fases $(\alpha + \beta)$ [52,55]. Devido a diferença de peso atômico dos elementos Ti e Nb, as regiões cinza-claro apresentam maior concentração de Nb do que regiões cinza escuro. Portanto, as regiões escuras são ricas em fase α e as regiões mais claras são ricas em fase β , uma vez que o Nb é um elemento estabilizador beta [52,55].

O perfil composicional de EDS na figura 22 também confirma a composição da liga Ti-10Nb, a concentração de Ti e Nb está em acordo com o esperado, 90% em peso para Ti e 10% em peso para Nb. Portanto, a liga de Ti-10Nb foi bem homogeneizada, uma vez que não foram observados aglomerados Nb na liga.

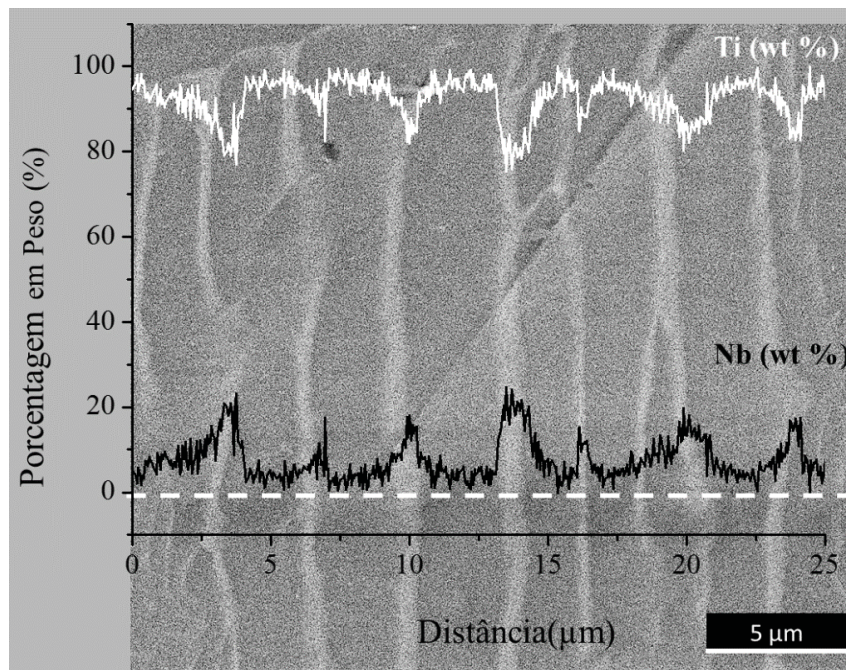


Figura 22 - Imagens MEV da liga Ti-10Nb polida e atacada com reagente Krol. A inserção é a análise EDS para Ti e Nb em linha, medida na região da linha pontilhada branca. A linha preta corresponde ao Nb e a linha branca ao Ti

A figura 23 mostra as imagens MEV (elétrons secundários) da liga Ti-35Nb polida e atacada com reagente Kroll. A liga Ti-35Nb revelou a precipitação da fase α no grão β , sendo observada nas regiões cinza claro. O perfil composicional de EDS em linha mostra uma maior contribuição de Ti nas regiões claras, e do Nb nas regiões cinza escuro, em acordo com a distribuição de fases desta liga. O perfil composicional de EDS na figura 23 também confirma a composição da liga Ti-35Nb, a concentração de Ti e Nb está em acordo com o esperado, 65% em peso para Ti e 35% em peso para Nb.

Os resultados da análise MEV/EDS corroboram o mapeamento químico e análise metalográfica, confirmando a composição da liga quanto aos teores de Ti e Nb, e a presença das fases α e β em todas ligas Ti-Nb.

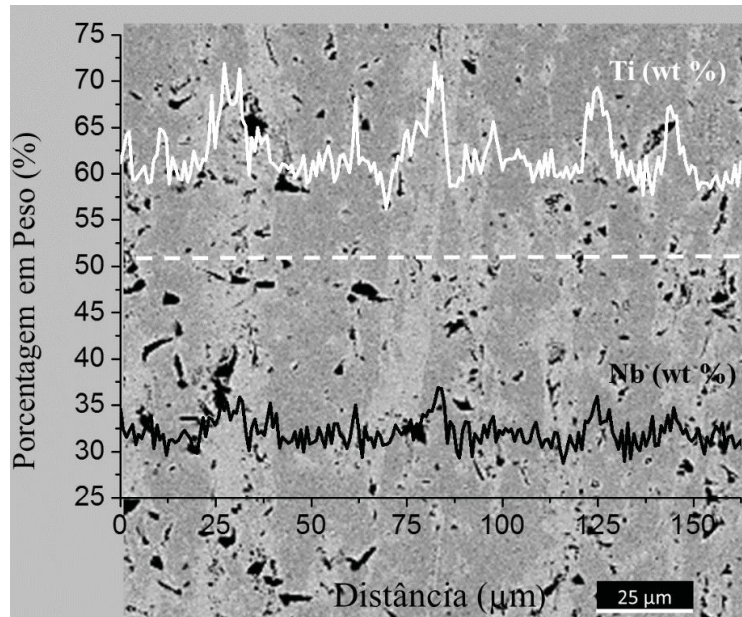


Figura 23 - Imagens MEV da liga Ti-35Nb polida e atacada com reagente Kroll. A inserção é a análise EDS para Ti e Nb em linha, medida na região da linha pontilhada branca. A linha preta corresponde ao Nb e a linha branca ao Ti.

5.1.2 Estrutura Cristalina

A Figura 24 mostra os difratogramas de raios X do Ti-cp e das ligas Ti-Nb. O difratograma do Ti-cp mostra picos da fase α (HC), enquanto que os difratogramas de todas as ligas Ti-Nb mostram que a contribuição da fase β (CCC) ocorre com sobreposição de picos da fase α (HC), uma vez que as ligas são compostas de elementos de estrutura cristalina distintas.

Para todas as ligas observa-se em $38,3^\circ$ a fase α (HC)/ plano (102) e em $38,7^\circ$ fase β (CCC)/ plano (110). Para a liga Ti-35Nb este pico é bem definido, indicando uma maior contribuição da fase β (CCC). Esta observação é clara quando se compara este pico em relação a todos os substratos analisados (Ti-cp e ligas Ti-Nb).

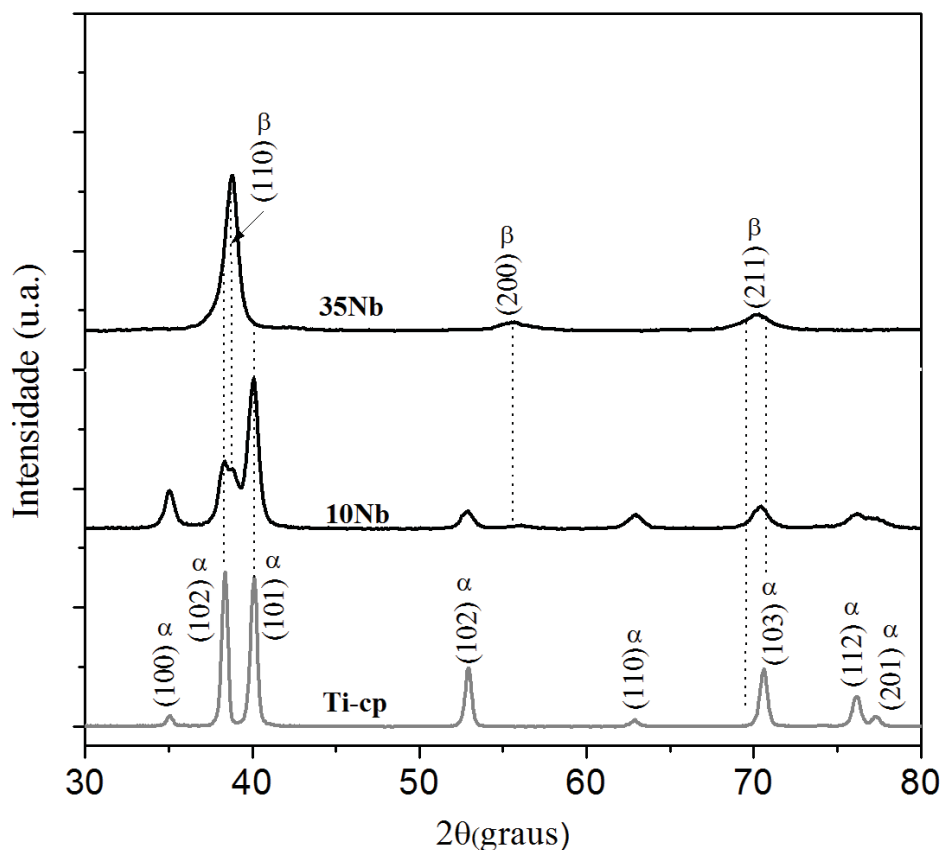


Figura 24 - Difratogramas de Raios X para Ti-cp e ligas Ti-Nb.

Na liga Ti-35Nb é evidente uma pequena contribuição da fase β (CCC) em $55,6^\circ$ /plano (200). Para a liga Ti-35Nb no pico em $69,7^\circ$ há a contribuição da fase β (CCC), possivelmente uma pequena contribuição deste pico para a liga Ti-10Nb. Isto se dá devido à adição de elementos de liga e podem ocorrer pequenos deslocamentos nos picos em relação ao padrão de difração [54].

A liga Ti-10Nb apresentou uma maior contribuição de picos da fase α (HC), devido ao elevado teor de Ti, enquanto que a liga Ti-35Nb apresenta uma contribuição majoritária da fase β (CCC), sendo observadas sobreposições da fase α (HC). Uma vez que, a partir da fase β ocorre a precipitação da fase α no interior dos grãos β [52,53,55], como observado na análise metalográfica desta liga, o resultado é um sobreposição de picos no difratograma de DRX. ZHOU et al., 2011 [139] também observaram a sobreposição de picos das fases da liga Ti-35,4 Nb através de DRX, que era composta pelas fases beta, martensitas hexagonal (α') e ortorrômbica (α'').

Os resultados de DRX corroboram a análise realizada com as microscopias óptica e eletrônica de varredura; as diferentes técnicas de caracterização confirmam que

a as ligas Ti-Nb são compostas pelas fases α e β . Também concordam com a literatura com o diagrama de fase binária Ti-Nb [52], o qual mostra que a quantidade de fase α diminui e a da fase β aumenta com o aumento da concentração de elementos beta estabilizadores. Nas ligas binárias de Ti-Nb é necessária uma concentração de 36 % em peso de Nb para reter totalmente a fase β .

5.1.3 Propriedades Mecânicas – Carga máxima aplicada 300 mN

A figura 25 apresenta os perfis do módulo de elasticidade e dureza para as ligas Ti-Nb em comparação com o Ti-cp, obtidos a partir de ensaios realizados com uma ponta Berkovich e carga máxima de 300 mN. A dureza e o módulo de elasticidade são maiores na superfície devido ao encruamento ocasionado pelo polimento mecânico.

Na profundidade máxima todas as ligas mostram valores maiores de dureza (figura 25.a) do que o Ti-cp. Sendo os valores obtidos em GPa de 2,1, 2,5 e 3,7 para Ti-cp, Ti-10Nb e Ti-35Nb, respectivamente. Os valores de dureza das ligas são maiores que o Ti-cp devido a mecanismos de endurecimento de solução sólida e precipitação de fase. A adição de elementos de liga pode provocar um aumento da resistência mecânica de um material devido à formação de uma solução sólida⁶. Quando os átomos substitucionais (soluto) se misturam, no estado sólido, com os átomos do outro metal (solvente), criam-se campos de tensão em torno dos átomos do soluto. Esses campos de tensão interatuam com as discordâncias e tornam mais difícil o seu movimento, assim a solução sólida é mais resistente do que o metal puro [54]. E conforme observado nos resultados de DRX e na análise metalográfica, as ligas Ti-Nb são compostas por duas fases ($\alpha + \beta$) dispersas na matriz, portanto há regiões com composição e características distintas, que podem provocar distorções na rede cristalina, portanto as discordâncias terão dificuldade em se movimentar e conseqüentemente há um aumento da resistência do material [54,140].

⁶ Solução sólida: é um sólido constituído por dois ou mais elementos dispersos atômicamente em uma única fase. Existem dois tipos de soluções sólidas: (i) substitucionais, são formadas por dois elementos, os átomos do soluto podem substituir os átomos do solvente na rede cristalina deste, (ii) intersticiais, podem se formar quando os átomos de um determinado tipo são maiores do que os de outro [54].

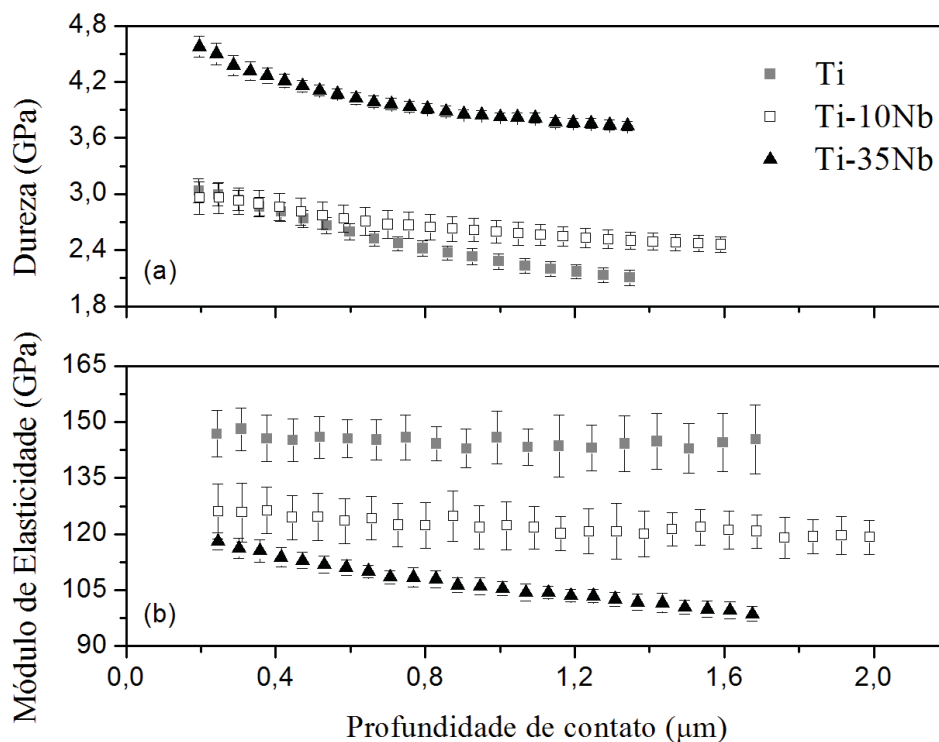


Figura 25 - (a) dureza e (b) módulo de elasticidade para Ti-cp e ligas Ti-Nb. Ensaio realizado com uma ponta Berkovich e carga máxima de 300 mN.

Na profundidade máxima todas as ligas mostram valores menores de módulo de elasticidade (figura 25.b) do que o Ti-cp. Sendo os valores obtidos em GPa de (145 ± 7) , (119 ± 3) e (99 ± 1) para Ti-cp, Ti-10Nb e Ti-35Nb, respectivamente. Estes resultados são atribuídos a adição de Nb nas ligas que promove a sua redução devido à presença da fase β . A redução do módulo de elasticidade pode reduzir o efeito *stress shielding* que pode ocasionar a reabsorção óssea ao redor do implante, perda e eventuais cirurgias de reparação [117,141].

Portanto, as propriedades mecânicas das ligas Ti-Nb foram otimizadas em relação ao Ti-cp, devido à adição de elemento beta estabilizador (Nb) que aumentou a dureza e reduziu o módulo elástico [117,141].

As propriedades mecânicas das ligas do tipo $(\alpha+\beta)$ são muito sensíveis ao tipo de processamento para se obter a liga, à microestrutura (arranjo geométrico das duas fases) e, em muitos casos, também da textura cristalográfica da fase hexagonal [65,117,141]. A mostra que uma maior adição de Nb (aumento da fase beta) promove

maior dureza e menor módulo elástico nas ligas Ti-Nb [52,55,65,117,141]. Portanto, os resultados das propriedades mecânicas estão em acordo com as análises DRX, microscopias óptica e eletrônica de varredura, os quais mostraram as alterações na composição e microestrutura das ligas devido à adição de Nb.

Apesar da adição de 35% de Nb em peso, o módulo de elasticidade da liga Ti-35Nb não foi significativamente reduzido. Este resultado é atribuído à precipitação da fase α nos grãos β , devido ao resfriamento lento. Para a liga Ti-38Nb composta pelas fases ($\beta + \omega$) GUO et al. [142] obtiveram um baixo módulo de elasticidade (56 GPa), esta liga foi tratada termicamente a 946 °C por 40 min e resfriada em água. Assim, verifica-se que a quantidade de elemento beta estabilizador e rota de processamento de uma liga é determinante para se obter diferentes fases e conseqüentemente diferentes propriedades mecânicas (H e E).

No entanto, para todas as ligas, os valores do E ainda são maiores do que o osso humano, o que indica a necessidade de tratamento de superfície nas ligas Ti-Nb para otimizar as propriedades mecânicas, conforme proposto nos objetivos deste trabalho.

5.1.4 Ensaio de nanorisco

A Figura 26 mostra as imagens de MEV dos riscos produzidos com a ponta esférica sobre a superfície do Ti polido com cargas crescentes de: 0- 200 mN (Figura 26.a - d) e 0-500 mN (Figura 26.e-h). Verifica-se o típico comportamento mecânico do Ti polido quando submetido à ensaio de nanorisco, dúctil e ocorre a deposição do material removido em ambos os lados do risco (*pile-up*) produzido pelo indentador [143]. Também há a presença de ranhuras na direção de produção do risco devido a abrasão entre a ponta e a superfície do Ti [143,144].

A Figura 27 mostra as imagens de MEV dos riscos produzidos com a ponta esférica sobre a superfície da liga Ti-10Nb polida com cargas crescentes de: 0- 200 mN (Figura 27.a-d) e 0-500 mN (Figura 27.e-h). Para a liga Ti-10Nb, sob as diferentes cargas aplicadas, foi observado um comportamento similar ao do Ti-cp. Sendo que no final do risco (Figura 27.d) ocorre o acúmulo do material que foi arrastado pela ponta do indentador. Devido ao aumento da carga, um maior acúmulo de material é levado para o

final do risco e mais material se acumula nas bordas do risco produzido com a carga máxima crescente de até 500 mN.

A Figura 28 mostra as imagens de MEV dos riscos produzidos sobre a superfície da liga Ti-35Nb polida com cargas crescentes de: 0- 200 mN (Figura 28.a - d) e 0-500 mN (Figura 28.e-h). Em comparação com os riscos produzidos sobre o Ti-cp e a liga Ti-10Nb sob carga crescentes até 200 mN, é evidente que o risco produzido sobre a liga Ti-35Nb é mais estreito (Figura 28. a), ou seja, uma menor deformação plástica ocorreu, devido ao maior valor de dureza desta liga, em relação ao outros materiais analisados [144]. Ainda há *pile-up* nas bordas (Figura 28.a-d), mas não no final do risco (Figura 28.d.), tal como observado para a liga Ti-10Nb (Figura 27.e). Este comportamento da liga Ti-35Nb é evidenciado no risco produzido sob cargas crescentes até 500 mN.

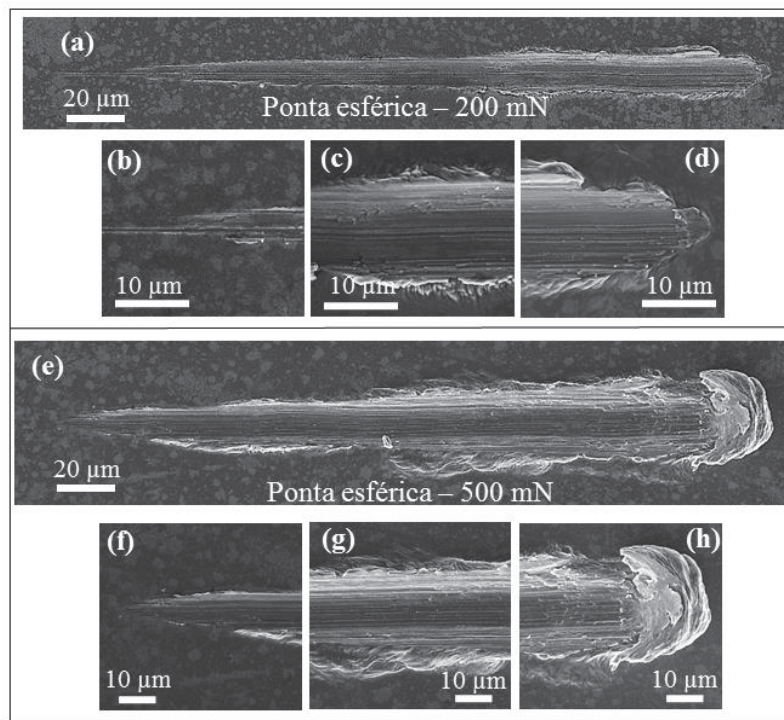


Figura 26 - Ensaio de nano risco realizado na liga Ti-cp polido com cargas crescentes de: 0- 200 mN (a) e 0-500 mN (e). As imagens (b-d) e (f-h) são ampliações do começo/meio/fim das imagens (a) e (e), respectivamente.

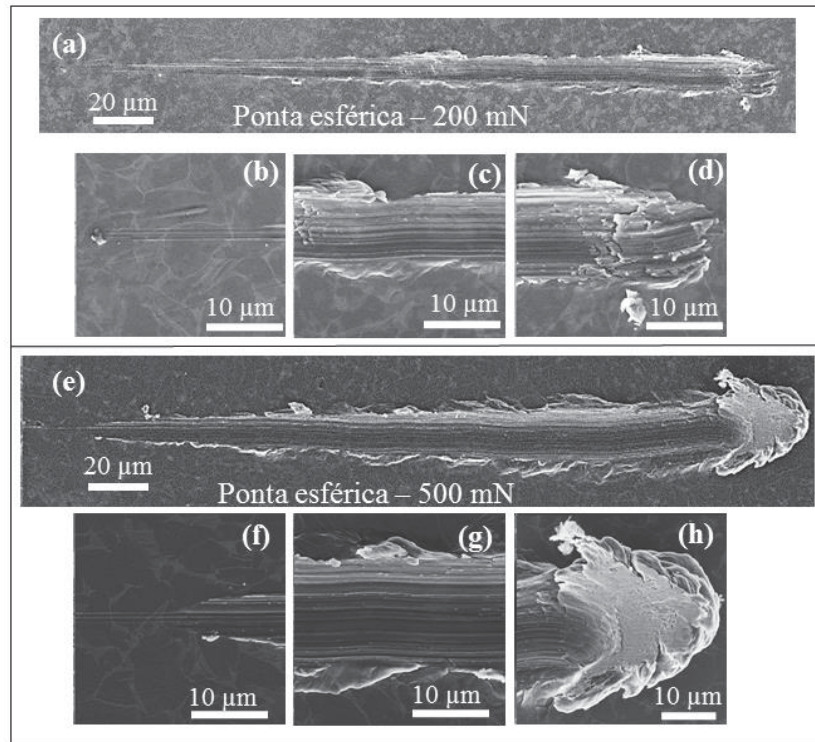


Figura 27 - Ensaio de nano risco realizado na liga Ti-10Nb polida com cargas crescentes de: 0- 200 mN (a) e 0-500 mN (e). As imagens (b-d) e (f-h) são ampliações do começo/meio/fim das imagens (a) e (e), respectivamente

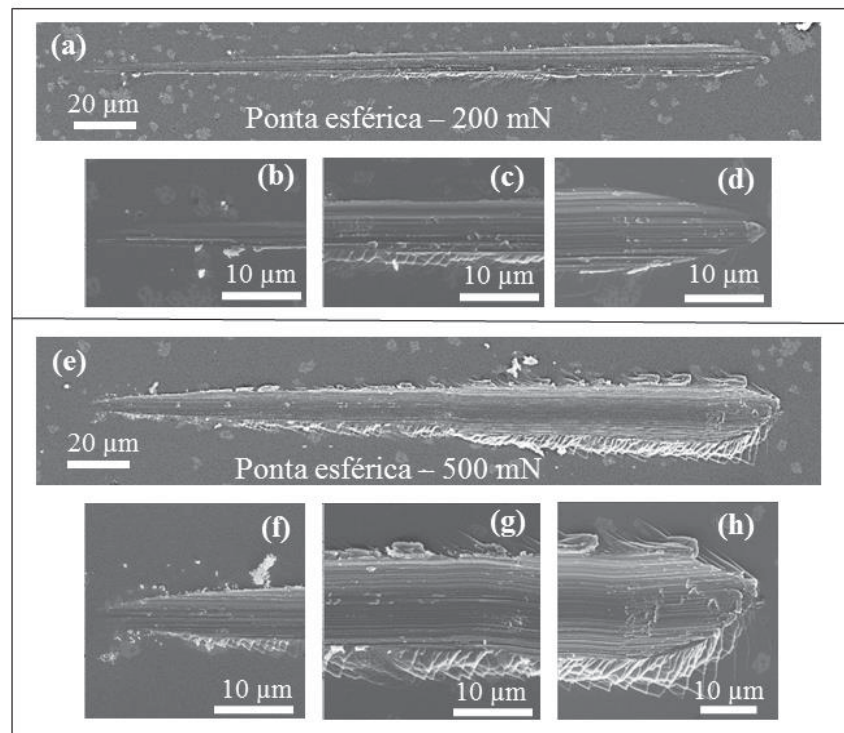


Figura 28 - Ensaio de nano risco realizado na liga Ti-35Nb polida com cargas crescentes de: 0- 200 mN (a) e 0-500 mN (e). As imagens (b-d) e (f-h) são ampliações do começo/meio/fim das imagens (a) e (e), respectivamente.

O comportamento da deformação plástica observado nos resultados dos ensaios de nanorisco estão relacionados com as diferentes microestruturas dos materiais [54,144]. A análise metalográfica revelou que a microestrutura das ligas Ti-Nb é grosseira, e com grãos grandes. Entretanto, para aplicações onde é desejável uma boa resistência, a microestrutura refinada e com tamanho de grão fino mais favorável para o material a fim de evitar a deformação plástica. Estas características da microestrutura podem contribuir para limitar os movimentos das discordâncias, conseqüentemente metais com grãos refinados são mais duros e mais resistentes [54]. Portanto, embora a presença da fase beta aumentou a dureza das ligas Ti-Nb, a microestrutura grosseira favorece a deformação plástica, sendo que com o aumento da carga máxima aplicada a deformação plástica é maior. Assim como, parece que o aumento da fase β nas ligas contribui para uma maior deformação plástica, comparando-se a quantidade de material arrastado no final dos riscos das imagens do Ti-cp e da liga Ti-10Nb. Por outro lado, que é evidente que ocorre outro mecanismo de escorregamento preferencial na borda lateral inferior do risco produzido na liga Ti-35Nb (Figura 28) devido a predominância da fase β (estrutura CCC), e uma menor quantidade de material foi arrastado para o final do risco, comparando-se com os outros metais analisados. O deslocamento preferencial de material na borda lateral superior do risco produzido na liga Ti-35Nb se assemelha com as características dos riscos produzidos no Ti-cp e na liga Ti-10Nb. Tais resultados podem ser relacionados com as diferentes orientações cristalográficas dos grãos nas regiões analisadas, pois as contribuições relativas dos sistemas diferentes sistemas de deslizamento podem gerar diferentes mecanismos de deformação.

A figura 29 mostra os perfis dos riscos produzidos sobre o Ti e sobre as ligas Ti-Nb polidas utilizados para analisar a deformação elástica e plástica dessas superfícies, e como padrão para comparar com as superfícies anodizadas. Para todas as condições analisadas, o perfil original, antes do carregamento obtenção dos riscos, corresponde às superfícies sem asperidades, ou seja; polidas. A diferença entre os perfis obtidos durante o carregamento e os perfis obtidos após o carregamento corresponde à recuperação elástica [92], assim a redução da profundidade do risco (perfil após o carregamento) é devido à recuperação elástica após a retirada da carga normal [145,146], sendo difícil analisar e comparar a recuperação elástica entre as diferentes cargas aplicadas e/ou substratos, devido às flutuações nos perfis. A profundidade do risco depois do carregamento está relacionada com a deformação plástica permanente [147]. Para todas

as amostras analisadas, verifica-se que com o aumento da carga crescente uma maior profundidade é atingida, sendo que quando comparado todos os substratos não há diferenças significativas entre os perfis obtidos com a carga máxima de 200 mN. Apesar do efeito do material acumulado no final dos riscos, é possível verificar que nos ensaios com carga máxima de 500 mN as ligas Ti-Nb mostraram maior resistência à deformação plástica em relação ao Ti-cp, pois a profundidade máxima atingida no perfil após o carregamento foi menor. Dentre todos os substratos, a liga Ti-35Nb mostrou maior resistência à deformação plástica. Estes resultados podem ser relacionados com a dureza dos materiais, uma vez que fase β aumenta a dureza das ligas; conseqüentemente contribui para a resistência à deformação plástica.

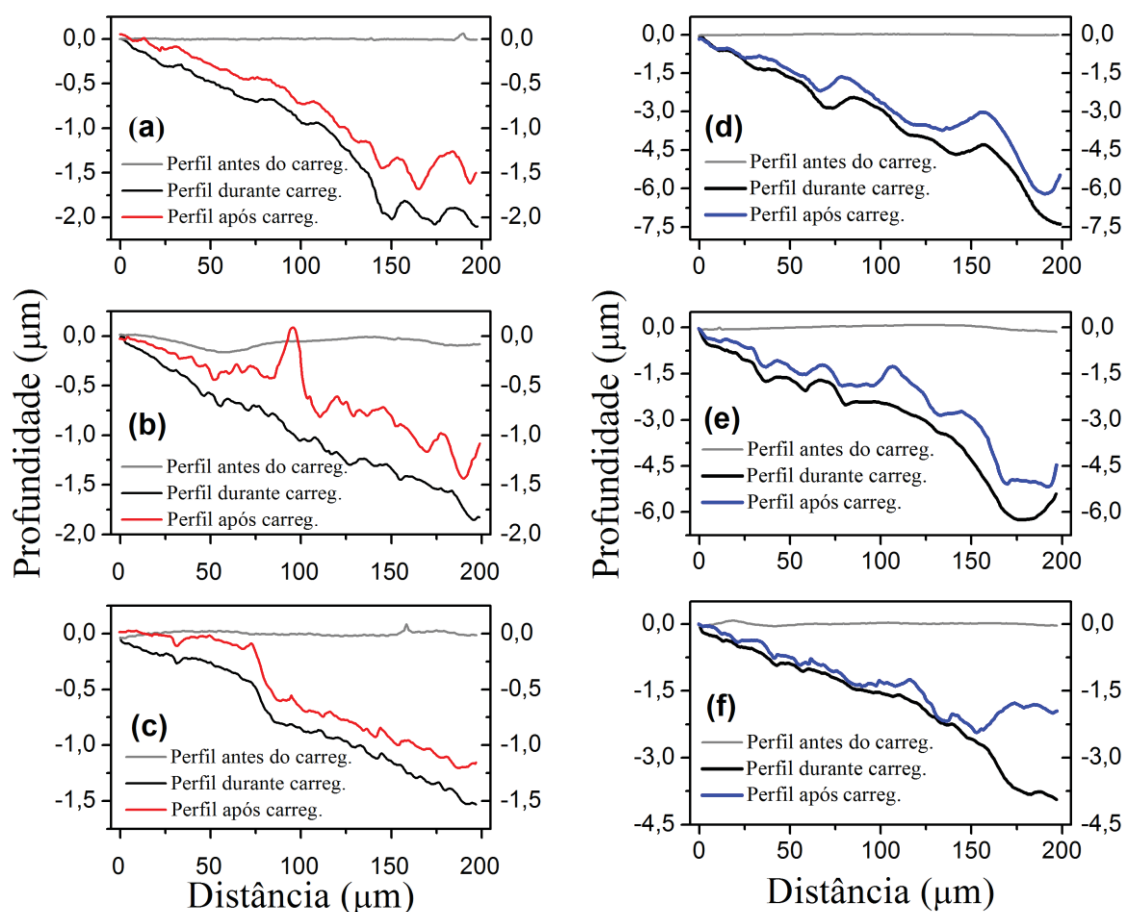


Figura 29 - Perfis dos riscos produzidos com ponta esférica sobre superfícies polidas com cargas crescentes de 0- 200 mN (a- c) e 0- 500 mN (d-f), sendo (a/ d) Ti- cp, (b/ e) Ti-10Nb e (c/ f) Ti-35Nb.

A orientação cristalográfica dos grãos dos substratos metálicos interfere na formação de *pile-up*, no mecanismo de abrasão e na profundidade residual dos riscos.

Portanto, ao analisar a deformação plástica e o desgaste de materiais policristalinos submetidos aos ensaios de nanorisco, é necessário considerar a anisotropia local de suas propriedades mecânicas associadas a diferentes orientações cristalográficas dos grãos [144].

5.1.5 Tribocorrosão - Substratos

5.1.5.1 Potencial de Circuito Aberto (Eca) e Coeficiente de Atrito

A figura 30 mostra a evolução do Eca apenas durante o período de deslizamento mostra, e o detalhe superior na Figura 30.a mostra a evolução do Eca antes, durante e após o período de deslizamento. A Figura 30.b mostra coeficiente de atrito obtido durante o período de deslizamento dos ensaios de tribocorrosão para o Ti-cp e para as ligas Ti-Nb.

Antes do deslizamento, os valores de Eca do Ti-cp e das ligas Ti-Nb se estabilizaram em diferentes valores de potencial, indicando diferentes tendências à corrosão, o que possivelmente está relacionado com a composição e microestrutura dos metais analisados [12,115]. Comparando-se as ligas Ti-Nb com o Ti-cp, a liga Ti-10Nb exibiu valores de potencial menos nobre que o Ti-cp indicando uma maior tendência à corrosão, e a liga Ti-35Nb revelou valores mais nobre de Eca indicando ser mais resistente à corrosão em relação ao Ti-cp.

Assim que se inicia o deslizamento da esfera de Al_2O_3 contra os substratos, observa-se uma rápida queda do potencial, indicando que ocorreu a depassivação das superfícies devido à remoção total ou parcial da camada dos óxidos nativos de Ti e Nb em consequência da ação de fricção da esfera de alumina [12,105,115]. Desta forma, as superfícies dos metais entraram em contato com o eletrólito e sendo expostos aos seus efeitos corrosivos, conseqüentemente, observa-se uma redução nos valores do Eca [12,115]. Contudo, sob deslizamento as ligas de Ti-Nb exibiram valores de potencial mais positivos que o Ti-cp, indicando menor tendência à corrosão das ligas Ti-Nb [105]. As oscilações nos valores do Eca durante o período de deslizamento são devido as sucessivas depassivações/repassivações pelos movimentos de ida/volta da esfera de alumina nas trilhas de desgastes. Este comportamento é típico do Ti e suas ligas, já observado em

diversas pesquisas [12,105,115]. No entanto, comparações entre os resultados de diferentes trabalhos não são adequadas, pois o comportamento da corrosão depende de vários fatores, por exemplo, da composição e microestrutura dos materiais, e das condições experimentais [105].

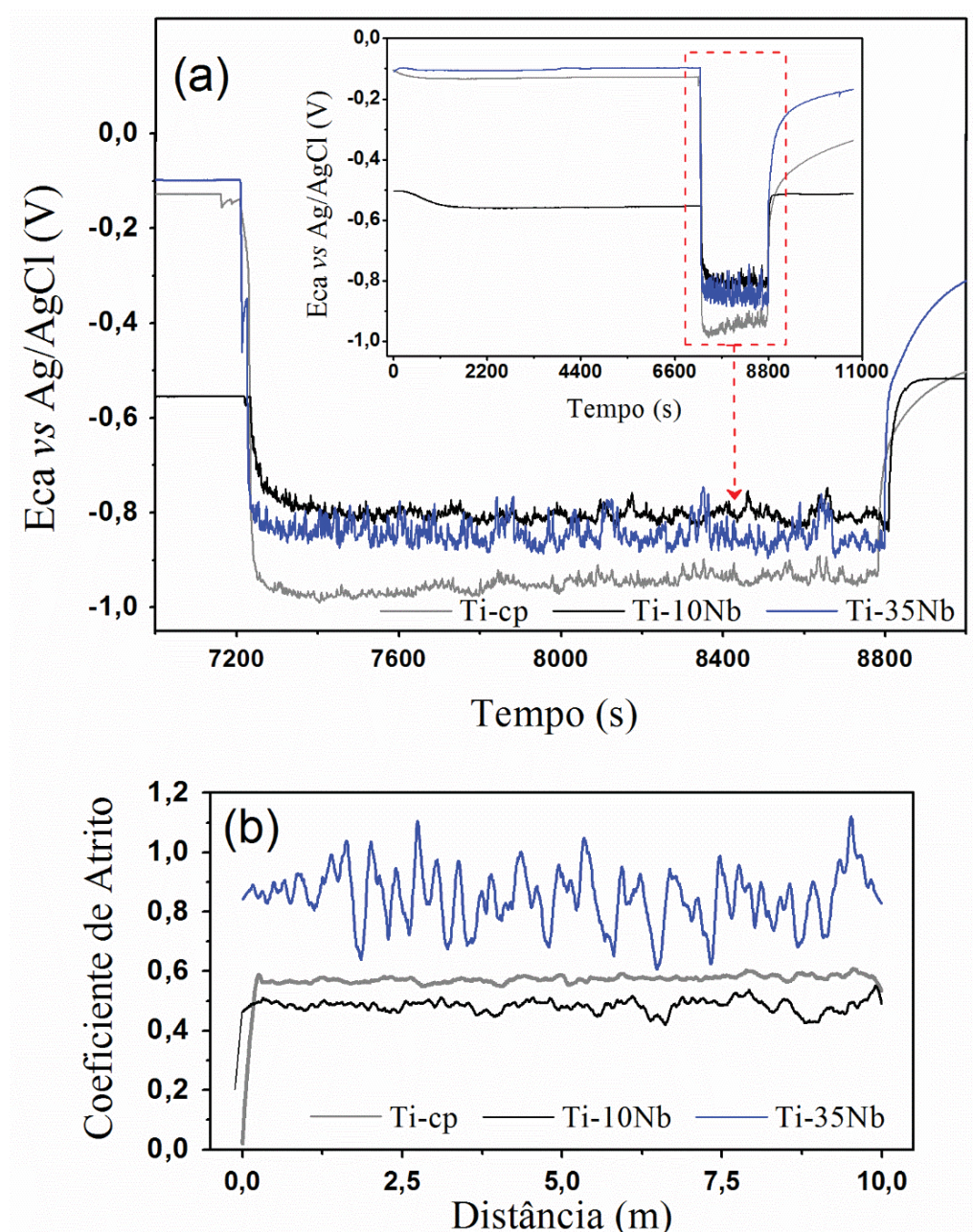


Figura 30 - Dados do ensaio de tribocorrosão durante o período de deslizamento para Ti-cp e ligas Ti-Nb: (a) Potencial de circuito aberto durante o deslizamento, detalhe em (a) Potencial de circuito aberto antes, durante e após o deslizamento, (b) Coeficiente de atrito.

Os valores do Eca durante o deslizamento depende, em princípio, do equilíbrio entre as taxas de depassivação e repassivação. A depassivação depende da pressão de contato, velocidade de deslizamento, do contra-corpo e das propriedades mecânicas do filme passivo, por exemplo, da resistência ao risco, enquanto que a taxa de repassivação depende da composição química da superfície e das condições eletroquímicas prevalentes no contato esfera/amostra [12]. Uma vez que as condições experimentais foram as mesmas para todos os substratos, a composição e microestrutura de cada metal analisado podem influenciar o comportamento de tribocorrosão [12,105]. Por exemplo, a taxa de corrosão em ligas de Ti bifásica em solução fisiológica é maior do que em ligas monofásicas [12]. Portanto, sob o deslizamento, assim como antes e após o deslizamento, os valores obtidos para o Eca (Figura 30.a), possivelmente, estão relacionados com a composição das fases das ligas. Por exemplo, MARTIN et al., 2010 [148], observaram para diferentes ligas Ti-6Al-4V que a liga com microestrutura ($\alpha+\beta$) composta de grãos α equiaxiais e distribuição aleatória da fase β foi mais resistente à corrosão do que as ligas com microestrutura martensita e lamelar.

Assim que o deslizamento é concluído, os valores do Eca evoluem imediatamente para valores mais elevados, tendendo para valores próximos aos valores estabilizados anteriormente ao deslizamento como consequência da repassivação dos filmes nativos nas superfícies dos substratos na região da trilha de desgaste [12,115]. Entretanto, apenas a liga Ti-10 Nb atingiu o valor de Eca semelhante ao observado antes do deslizamento, sendo que o Ti-cp e a liga Ti-35 Nb não estabilizaram os valores de Eca após o deslizamento. Tais resultados podem ser atribuídos a composição microestrutural e química de cada metal analisado. Geralmente, as ligas Ti contendo elementos beta estabilizadores apresentam grande capacidade de recuperação da camada de óxido passiva [105], tal como descrito na revisão bibliográfica sobre tribologia e tribocorrosão.

A Figura 30.b mostra as variações do coeficiente de atrito *versus* distância para os substratos polidos (Ti e ligas Ti-Nb). Todas as curvas mostraram um estado relativamente estacionário, no qual observam-se flutuações nos valores dos coeficientes de atrito. Estas podem ser atribuídas às sucessivas depassivações/repassivações, uma vez que as oscilações também são observadas nos valores do Eca (Figura 30.a). As oscilações do coeficiente de atrito também podem ser associadas a presença de partículas de desgaste

da esfera de Al_2O_3 , ao desgaste plástico e a formação de *debris*, as quais são a presença de partículas de desgaste do próprio substrato misturadas com a camada de óxido nativo removido do material. As partículas de desgaste também podem atuar como terceiro corpo contribuindo para as variações do coeficiente de atrito [122,123,149,150].

Os valores médios dos coeficientes de atrito obtidos para os substratos Ti, Ti-10Nb e Ti-35Nb foram aproximadamente 0,56, 0,49, 0,90, respectivamente. O valor do coeficiente de atrito para o Ti e para as ligas Ti-Nb estão em acordo com MOGONYE et al., 2017 [151] e XU et al., 2009 [119], que obtiveram valor semelhante para superfícies de Ti e ligas TiNb, respectivamente.

Os valores de coeficiente de atrito obtidos para o Ti e a liga Ti-10Nb foram próximos, possivelmente devido à predominância da fase α na liga Ti-10Nb. Há uma pequena redução do coeficiente de atrito da liga Ti-10Nb em relação ao Ti- α , que possivelmente pode ser atribuída à presença dos óxidos nativos de Nb que podem atuar como lubrificante juntamente com os óxidos nativos de Ti [105,122]. Resultados similares foram obtidos por LEE et al., 2013 [113], que observaram que a liga do tipo- β Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr revelou menor coeficiente de atrito do que a liga convencional Ti-4Al-6V ($\alpha+\beta$), devido à presença das camadas de óxido nativas mais espessas compostas pelos óxidos dos elementos que compõem a liga.

A liga Ti-35Nb mostrou valores elevados para o coeficiente de atrito, devido ao aumento da fase β , em acordo com o observado por EHEMAM-HAGHIGHI et al., 2016 [111] para ligas de Ti ($\alpha+\beta$ e β). Além disso a elevada dureza da ligas Ti-35Nb, em relação aos outros metais, pode levar à uma maior formação de detritos de desgaste e sua acumulação na superfície, aumentando a rugosidade e os valores do coeficiente de atrito [105]. O coeficiente de atrito também pode ser relacionado com a atividade de oxidação do metal [122]. Sob deslizamento, em comparação com a liga Ti-10Nb, a liga Ti-35Nb mostrou valores de Eca mais negativos e uma intensa flutuação em seus valores (Figura 30.a), indicando sucessivas depassivações/repassivações, as quais foram menos pronunciadas na liga Ti-10Nb. Sendo o teor de Nb maior na liga Ti-35Nb do que na liga Ti-10Nb, há uma maior contribuição de óxido de Nb presentes na camada passiva que têm capacidade de rápida repassivação e podem atuar como lubrificante [105]. No entanto, detritos de óxido duro danificados na camada de óxido atuam como um terceiro corpo abrasivo, resultando em maiores danos na superfície [148]. E ainda, deve-se

considerar uma maior formação de terceiro corpo para a liga Ti-35Nb, visto que a deformação plástica ocorre através do alongamento de regiões ricas na fase β na direção do deslizamento [122].

5.1.5.2 Caracterização Morfológica das Trilhas de Desgaste

As Figuras 31-33 mostram as imagens de MEV das trilhas de tribocorrosão para o Ti-cp e para as ligas Ti-10Nb e Ti-35Nb, respectivamente. Em todas as imagens de MEV (Figura 31-33) a direção de deslizamento é sempre considerada horizontal, e os pontos (1-4) nas imagens de MEV (Figura 31-33) são as regiões analisadas pela técnica EDS, cujos resultados estão na tabela 6. Conforme indicado nas imagens de MEV (Figura 31-33) os substratos revelaram:

- (i) Desgaste abrasivo devido à presença de sulcos na direção do deslizamento,
- (ii) Desgaste adesivo devido à presença de regiões com deformação plástica em razão de movimento linear alternativo que pode arrastar material desagregado e, então ocorre a compactação/aglomeração destas tribocamadas aderidas às superfícies;
- (iii) Partículas devido ao processo de oxidação oriundas da destruição do filme protetor na superfície dos substratos. Nas imagens de MEV a presença dos óxidos é evidenciada pelas regiões mais claras.
- (iv) A presença de *debris*, as quais são partículas de desgaste do próprio substrato misturadas com a camada de óxido nativo removido do material.

Pode-se considerar que os deslizamentos dos substratos ocorreram contra um material de elevada dureza (esfera de Al_2O_3) o que pode contribuir para o desgaste por abrasão.

A degradação do material quando submetido aos ensaios de tribocorrosão consiste de dois processos: o desgaste mecânico (adesão/abrasão) e o desgaste acelerado devido aos processos corrosivos. O desgaste em razão da corrosão acelerada de metais passivos é resultante da remoção periódica do filme passivo por abrasão seguido por oxidação do metal até que ocorra a repassivação. E o desgaste mecânico consiste no

descolamento e eliminação de partículas metálicas durante o deslizamento [12,85,105]. Portanto, o típico mecanismo de desgaste em processos de tribocorrosão, i.e., perda de material devido ao desgaste corrosão acelerada e ao desgaste mecânico, foram os responsáveis de desgaste do Ti-cp e das ligas Ti-Nb analisadas.

Comparando-se o mecanismo de desgaste entre os substratos, a análise morfológica das trilhas de desgastes mostraram que o Ti-cp e a liga Ti-10Nb possuem um comportamento semelhante de desgaste (abrasão, adesão e formação de *debris*), enquanto que a liga Ti-35Nb mostrou sulcos de abrasão pouco profundos, indicando que não ocorreu um desgaste intenso por abrasão como observado para o Ti-cp e a liga Ti-10Nb. Por outro lado, na liga Ti-35Nb são evidentes regiões com tribocamada aderida à superfície como consequência de aglomeração de material durante o teste tribológico e o processo oxidativo. Estes resultados podem estar relacionados com a elevada dureza da liga Ti-35Nb, em relação aos outros materiais, que contribuiu para uma maior resistência à abrasão [105], porém não impossibilitou a deformação plástica, devido a presença da fase β .

As análises das trilhas de desgaste corroboram os valores obtidos para o coeficiente de atrito, uma vez que Ti-cp e a liga Ti-10Nb mostraram similares coeficientes de atrito e características morfológicas das trilhas de desgaste. Já a liga Ti-35Nb revelou uma intensa flutuação nos valores coeficientes de atritos, os quais foram elevados; e a trilha de desgaste mostrou a formação de *debris*, os quais justificam os elevados valores do coeficiente de atrito. A análise morfológica das trilhas de desgastes de tribocorrosão também está em acordo com a análise morfológica dos ensaios de nanorisco, em ambas as técnicas; verificou-se um comportamento similar para o Ti-cp e a liga Ti-10Nb, enquanto que a presença majoritária da fase β na liga Ti-35Nb determinou as suas características de desgaste.

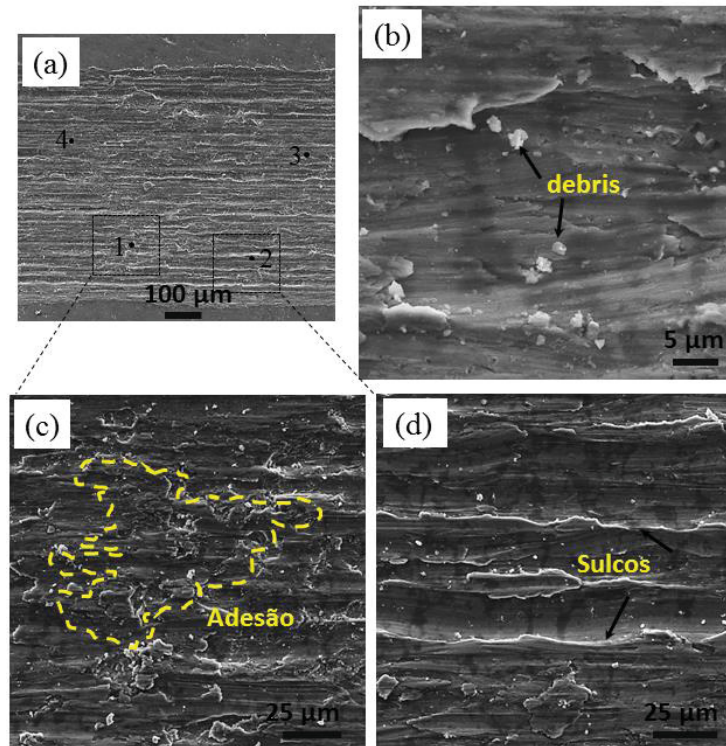


Figura 31 - Imagens de MEV da trilha de tribocorrosão para o Ti-cp: (a) e (b) são ampliações no centro da trilha, (c-d) ampliações nas regiões indicadas na figura (a). Os pontos 1-4 em (a) correspondem à análise EDS na tabela 6.

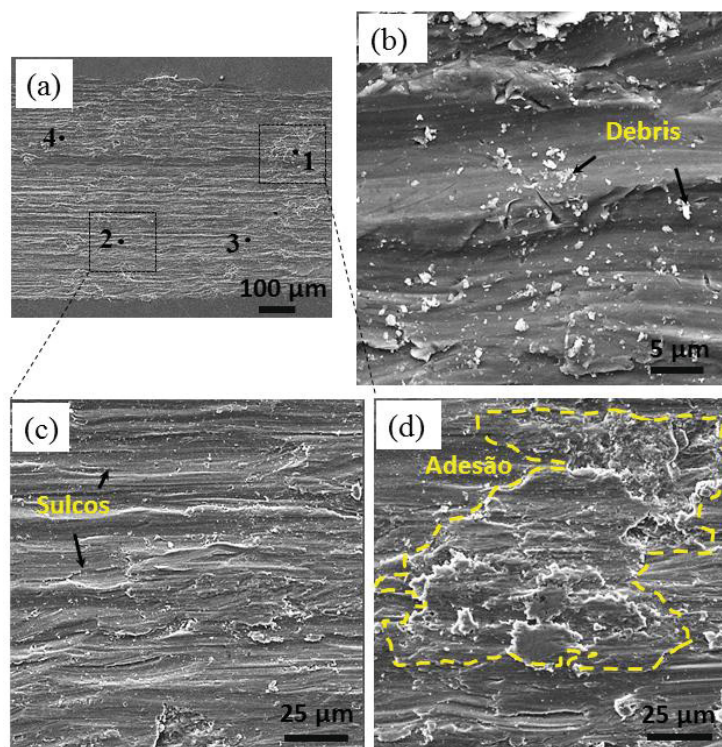


Figura 32 - Imagens de MEV da trilha de tribocorrosão para a liga Ti-10Nb: (a) e (b) são ampliações no centro da trilha, (c-d) ampliações nas regiões indicadas na figura (a). Os pontos 1-4 em (a) correspondem à análise EDS na tabela 6.

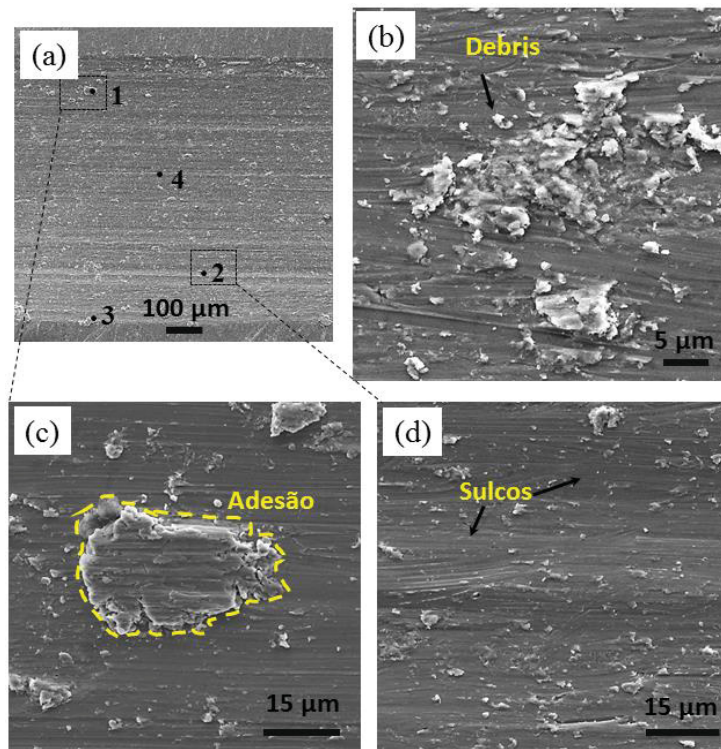


Figura 33 - Imagens de MEV da trilha de tribocorrosão para a liga Ti-35Nb: (a) e (b) são ampliações no centro da trilha, (c-d) ampliações nas regiões indicadas na figura (a). Os pontos 1-4 em (a) correspondem à análise EDS na tabela 6.

5.1.5.3 Análise EDS das Trilhas de Desgaste

A tabela 6 mostra os dados das regiões analisadas pela técnica EDS-pontual, conforme os pontos indicados nas imagens de MEV (Figura 31-33). As regiões de desgaste adesivo e abrasivo de todas as amostras mostraram contagens dos elementos do substrato e de oxigênio (O) que pode ser devido as contribuições da oxidação induzida pela fricção da esfera de alumina e ação do eletrólito quando o metal foi exposto ao meio corrosivo devido à remoção dos filmes nativos dos substratos. A presença dos elementos dos substratos e O podem estar relacionadas com a contribuição dos óxidos de Ti e Nb nas trilhas de desgaste [105]. A contribuição de C é possivelmente devido à contaminação da atmosfera ou à fita de carbono empregada nas análises de MEV. As contagens de P e/ou Cl observadas para o Ti-cp e para a liga Ti-10Nb podem ser atribuídas a resíduos do eletrólito. A contribuição de Al foi detectada apenas a liga Ti-10Nb, indicando a transferência de detritos gerados a partir da esfera de Al_2O_3 devido ao seu desgaste contra a liga Ti-10Nb [113]. Este resultado pode estar relacionado com a menor resistência ao desgaste e à corrosão da liga Ti-10Nb. Os valores do Eca antes e após o deslizamento

para essa liga foram mais negativos em comparação com os outros metais, embora sob delizamento o Eca da liga Ti-10Nb tenha sido o mais positivo dentre todos os materiais. Assim, a camada de óxido nativa da liga Ti-10Nb é danificada e não se repassa imediatamente, promovendo o desgaste do metal exposto e da esfera de Al_2O_3 . O desgaste por oxidação da liga Ti-10Nb é evidente devido, dentro de todos os dados da tabela, à maior contagem de O [(46,2 ± 0,5) % at.] no ponto 1 da análise EDS.

TABELA 6 - ANÁLISE EDS PARA TRILHA DE TRIBOCORROSÃO PARA O Ti-cp E AS LIGAS Ti-Nb CORRESPONDENTE AOS PONTOS INDICADOS NAS IMAGENS DE MEV

Ponto – EDS		1	2	3	4
Tipo de Desgaste		Adesivo	Abrasivo	Adesivo	Abrasivo
Ti-cp					
Elemento (% at.)	Ti	57,5 ± 0,2	73,56 ± 0,2	51,0 ± 0,2	62,86 ± 0,2
	O	27,3 ± 0,6	8,9 ± 0,7	23,5 ± 0,5	19,21 ± 0,7
	C	14,4 ± 0,4	17,5 ± 0,4	24,5 ± 0,4	17,15 ± 0,4
	P	0,40 ± 0,03	---*	0,60 ± 0,03	0,41 ± 0,03
	Cl	0,38 ± 0,03	---	0,40 ± 0,03	0,37 ± 0,03
Ti-10Nb					
Elemento (% at.)	Ti	44,8 ± 0,2	74,8 ± 0,3	68,5 ± 0,3	64,6 ± 0,2
	Nb	2,60 ± 0,05	3,8 ± 0,2	3,50 ± 0,06	3,50 ± 0,06
	Al	1,70 ± 0,05	---	0,90 ± 0,05	0,50 ± 0,04
	O	46,2 ± 0,5	13,3 ± 0,7	22,5 ± 0,6	25,0 ± 0,6
	C	4,8 ± 0,3	8,1 ± 0,5	4,1 ± 0,4	6,4 ± 0,4
	Cl	---	---	0,50 ± 0,03	---
Ti-35Nb					
Elemento (% at.)	Ti	37,4 ± 0,2	36,4 ± 0,2	31,7 ± 0,2	40,4 ± 0,2
	Nb	10,60 ± 0,07	10,30 ± 0,06	9,00 ± 0,06	11,7 ± 0,07
	O	7,5 ± 0,4	4,0 ± 0,4	21,8 ± 0,4	---
	C	44,5 ± 0,6	49,3 ± 0,6	37,5 ± 0,6	47,9 ± 0,6

*--- elemento não detectado.

Os dados da tabela 6 mostram que as contagens de oxigênio foram significativas em regiões de desgaste abrasivo e adesivo de todos os materiais analisados. Em comparação com regiões de desgaste abrasivo (pontos 1 e 3), as regiões de desgaste do adesivo (pontos 2 e 4) mostraram um aumento das contagens de O devido ao material acumulado nestas regiões.

Portanto, a análise EDS está em acordo com a análise das trilhas de desgaste, pois confirmam que houve a transferência repetitiva dos elementos dos substratos entre as superfícies de deslizamento, e que ocorreu a sua oxidação levando à formação de detritos de desgaste oxidados e, em algumas regiões sua adesão à superfície sob a influência da carga. Assim, os mecanismos de desgaste sob interações sinérgicas entre desgaste e corrosão para todas as superfícies foram mostrados como uma combinação de abrasão devido à presença de ranhuras, com algum adesivo áreas de óxido devido à acumulação de óxidos [85,105].

5.1.5.4 Cálculo da Taxa de Desgaste

A tabela 7 mostra a taxa de desgaste para o Ti-cp e para as ligas Ti-Nb. Comparando-se, e considerando o desvio padrão, o Ti-cp e a liga Ti-10Nb mostraram uma similar taxa de desgaste, enquanto que a resistência ao desgaste da liga Ti-35Nb foi inferior ao demais substratos. A figura 34 mostra os perfis de desgaste volumétrico para Ti-cp e ligas Ti-Nb evidenciando este comportamento, pois ocorreu um aumento largura e da profundidade da trilha de desgaste da liga Ti-35Nb em comparação com os outros materiais.

TABELA 7 - TAXA DE DESGASTE PARA Ti-cp E LIGAS Ti-Nb

Substrato	Taxa de Desgaste	Desvio padrão
	($10^{-3} \cdot \text{mm}^3/\text{N.m}$)	($10^{-3} \cdot \text{mm}^3/\text{N.m}$)
Ti-cp	0,62	0,04
Ti-10Nb	0,69	0,06
Ti-35Nb	1,39	0,05

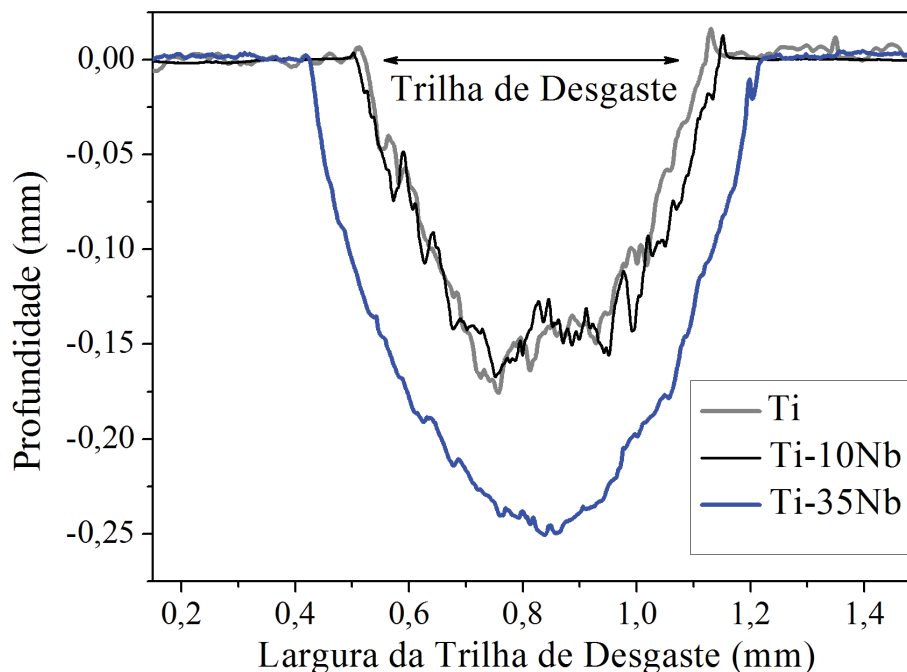


Figura 34 - Perfis de desgaste após ensaios de tribocorrosão para Ti-cp e ligas Ti-Nb.

A adição de elemento beta estabilizador pode levar a uma maior taxa de desgaste. Por exemplo, a adição de Nb nas ligas Ti-x-Nb-7Fe ($x=0,5, 3,5, 6, 9$ % em peso) diminuiu a proporção de fase α e aumentou a quantidade de fase β na microestrutura, reduzindo a resistência ao desgaste [111], tal como discutido na revisão bibliográfica. Portanto, a presença da fase β na liga Ti-35Nb levou a uma menor resistência ao desgaste, em comparação com o Ti-cp e a liga Ti-10Nb.

A análise da morfologia das trilhas de desgaste por MEV e do coeficiente de atrito corroboram os resultados obtidos para a taxa de desgaste. Ou seja, os mecanismos de desgates dos materiais estudados contribuem para os elevados valores do coeficiente de atrito e na taxa de desgaste nas condições usadas neste estudo [113].

Para aplicações ortopédicas que não requerem tratamento superficial do metal, considerando todos os resultados de tribocorrosão, a liga Ti-10Nb com predominância da estrutura martensita foi a mais adequada à tribocorrosão, uma vez que, mostrou melhor resistência à corrosão, menor coeficiente de atrito e menor taxa de desgaste.

Conforme proposto neste trabalho, nanotubos foram crescidos sobre a liga Ti-35Nb, os quais são hidrofílicos, portanto podem aumentar a lubrificação, diminuindo o

coeficiente de atrito e, posteriormente, reduzindo o desgaste [126]. Além disso os ensaios de nanorisco mostraram que o filme 35NT-TT está bem aderido à superfície do substrato [126]. Portanto, as propriedades tribológicas da liga Ti-35Nb poderão ser melhoradas após o tratamento superficial (será visto na seção 5.2.8).

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES NANOESTRUTURADOS

5.2.1 Curvas de Corrente versus Tempo e Morfologia

A Figura 35 mostra a curva típica de corrente versus tempo durante o crescimento dos filmes nanoestruturados sobre as superfícies das ligas Ti-10Nb e Ti-35Nb. Observa-se um aumento da corrente média para o filme crescido sobre a liga Ti-35Nb, possivelmente devido à formação de tubos em toda a superfície, enquanto que no filme crescido sobre a liga Ti-10Nb há regiões em que os poros são menores, como será explicado a seguir.

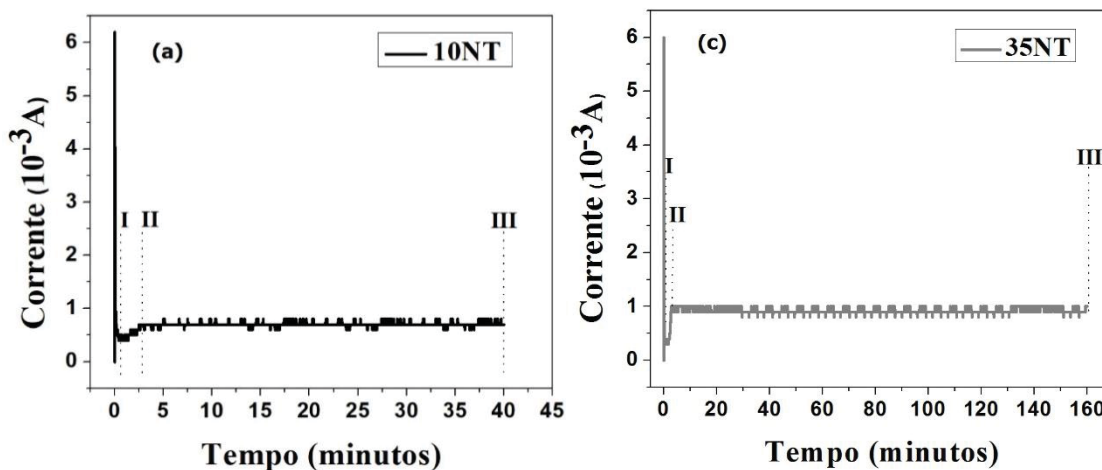


Figura 35 - Curva de anodização (corrente versus tempo) para os filmes crescidos sobre as ligas: Ti-10Nb (a), Ti-25Nb (b) e Ti-35Nb (c). I, II e III são as diferentes etapas de processo de crescimento de nanotubos.

A região I (Figura 35) corresponde à redução rápida da corrente devido à formação do óxido compacto homogêneo nas superfícies das ligas Ti-Nb [20,23,24,26,152]. A corrente na região II aumenta, atingindo um máximo, indicando o início da nucleação dos nanoporos irregulares no óxido compacto formado anteriormente.

A corrente atinge um patamar estável (região III), indicando que existe um equilíbrio entre o processo de oxidação e dissolução por ação dos íons de flúor; e conseqüentemente ocorre a formação dos filmes nanoestruturados [20,23,24,26,152]. No estágio III para todos os filmes foram observadas pequenas oscilações na curva corrente versus tempo. Os diferentes poros presentes nos filmes podem interferir uns com os outros, e pode ocorrer uma competição pela corrente disponível, conseqüentemente pode ocorrer variações na corrente [20,23,24,26,152].

As etapas I, II e III (Figura 35) do processo de crescimento dos filmes nanoestruturados sobre as ligas Ti-Nb são mostradas nas imagens de MEV (Figura 36 e Figura 37). A Figura 36.a mostra a formação do óxido compacto sobre liga Ti-10Nb anodizada, correspondendo ao estágio I do processo anódico.

No entanto, a formação dos nanoporos (estágio II) é influenciada pela microestrutura da liga Ti-10Nb (Figura 36.b). Quando se inicia a formação dos nanoporos, devido à presença dos íons de flúor no eletrólito a microestrutura da liga Ti-10Nb foi revelada [20,23,24,26,152]. Esta observação é evidente quando se compara os resultados das análises metalográficas (figura 20) e as imagens de MEV (figura 22), assim como através da análise EDS mostrada na próxima seção. Os quadrados ampliados na Figura 36.b mostram que na fase β os poros são muito menores do que na fase α , indicando uma dissolução preferencial de óxido formado sobre a fase α , provavelmente, devido a uma composição de óxido diferente crescido nas diferentes fases.

A Figura 36 (c-f) corresponde ao estágio III em diferentes ampliações e regiões, ou seja, o processo de anodização foi finalizado. Uma matriz auto-organizada de nanotubos com diâmetros aleatórios cresceu nas regiões ricas em fase α , similar à morfologia de nanotubos obtidos no Ti puro ou ligas monofásicas [20,23,24,26,152]. As regiões ricas em fase β revelaram uma estrutura lamelar. Desta forma os óxidos formados sobre a liga Ti-10Nb têm diferentes estruturas e morfologias. Diferentes morfologias também foram observadas em nanotubos crescidos em ligas bifásicas ($\alpha+\beta$) [30,153,154].

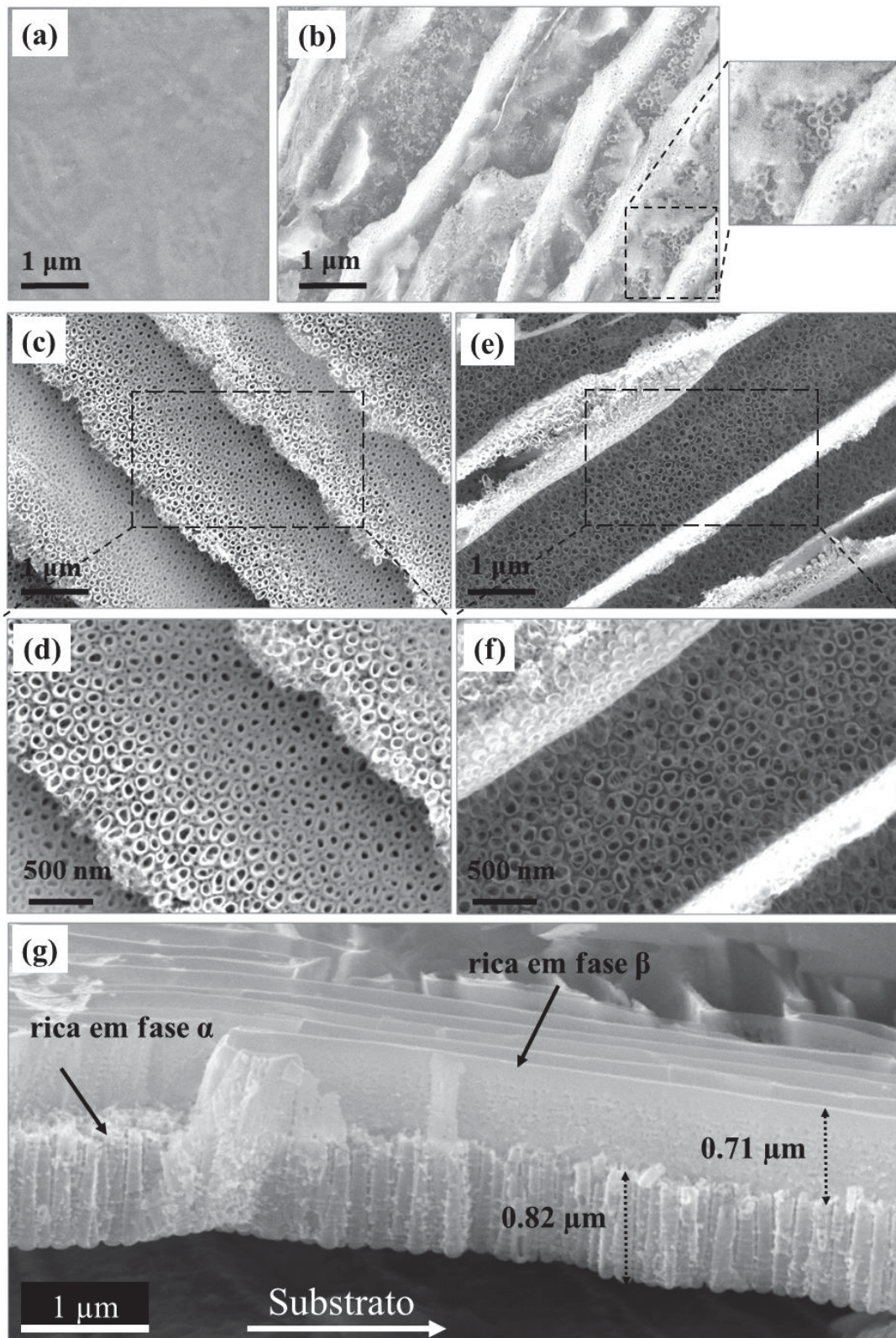


Figura 36 - Morfologia da liga Ti-10Nb anodizada em função do tempo de anodização, relacionado aos estádios de processo anódico na figura (curva i): (a) estágio I, (b) estágio II, com inserção de ampliação, (c-d) estágio III em diferentes ampliações, (e-f) em diferentes ampliações de outra região da amostra correspondendo ao estágio III e (g) vista da secção transversal.

Os mecanismos de formação e crescimento de nanotubos são descritos como a competição entre dois processos: a oxidação de metais válvulas para formar óxidos e dissolução química de óxidos na interface óxido/ eletrólito [33,155]. Devido às diferenças químicas entre as fases das ligas de Ti, o eletrólito pode atacar uma das fases preferencialmente, então podem ocorrer taxas de dissolução diferentes [33,79–81,156]. Como resultado, pode-se observar uma morfologia não uniforme do filme nanoestruturado em ligas bifásicas.

Desta forma, as regiões ricas em fase α na liga Ti-10Nb (Figura 36) foram atacadas preferencialmente em relação a regiões ricas em fase β , explicando a presença de nanotubos uniformemente distribuídos e auto-organizados crescidos nas regiões ricas em α -fase.

A Figura 36.g mostra a seção transversal das camadas de óxido crescidas sobre as fases α e β da liga Ti-10Nb. Na região rica em fase α cresceram nanotubos auto-organizados com comprimento médio de aproximadamente $0,82 \mu\text{m}$ e uma estrutura lamelar cresceu na região rica em fase β , como observado na Figura 36.g.

Na região rica em fase β , devido à presença de maior concentração de Nb, o filme nanoestruturado não foi formado com uma estrutura de tubos, como observado na fase α [28]. As lamelas de óxido observadas na fase β (Figura 36) foram significativamente menos atacadas do que o óxido na região da fase α . Este processo resulta em uma camada de óxido na fase β que é $0,71 \mu\text{m}$ maior que os nanotubos de óxido crescidos na fase α . Diferentemente do óxido na fase alfa, as paredes de óxido na fase β são atacadas transversalmente pelos íons de flúor formando "poros semelhantes aos nanotubos", assim são formadas as paredes nanoestruturadas perpendiculares aos nanotubos crescidos na fase α .

Além disso, os nanotubos crescidos sobre a fase α da liga Ti-10Nb (Figura 36.g) mostraram o crescimento de nervuras ao longo das paredes dos tubos, as quais podem ser formadas em eletrólito aquoso devido às oscilações da corrente (Figura 35), associadas a variações de pH na base do filme [21]. A presença de NH_4F em eletrólito aquoso pode contribuir para a formação de nervuras ao longo das paredes dos tubos [156], e utilizando uma menor concentração de NH_4F leva ao crescimento nanotubos auto-organizados,

enquanto que em eletrólitos concentrados com NH_4F a estrutura do tubo é rugosa e com a presença de nervuras [82].

As etapas I-III do processo de crescimento dos filmes nanoestruturados sobre a liga Ti-35Nb são mostradas de imagens MEV (Figura 37 a-c), sendo observada a formação do óxido compacto sobre liga anodizada (Figura 37.a) e a formação dos nanoporos (Figura 37.b). As Figura 37 c-f mostram as morfologias que correspondem ao final estágio III, em diferentes ampliações e regiões.

Na ampliação da Figura 37.b foram observados apenas poros, indicando que não há influência das fases desta liga no crescimento dos nanotubos. Portanto, a fase α precipitada nos grãos da fase β não interferiu na morfologia; resultando na formação de nanotubos auto-organizados. Isto ocorre, possivelmente porque a fase α foi quase que totalmente suprimida na liga Ti-35Nb, pois quando a quantidade de Nb é 38% em peso pode ser obtida unicamente a fase β [52,59].

As Figura 37 f-g mostram que o filme 35NT foi formado por nanotubos auto organizados, com diâmetros aleatórios e comprimento de aproximadamente $2,3 \mu\text{m}$. Também ocorreu a presença de nervuras nos tubos formados no filme 35NT, como observado para o filme 10NT.

As setas na Figura 37.b mostram início da formação de pites no óxido compacto crescido sobre a liga Ti-35Nb. Após finalizado o crescimento do filme, em baixas magnificações (1 kx – Figura 38.a) foi verificada a formação de pites e aglomerados devido à influência dos planos cristalográficos da liga Ti-35Nb. Este comportamento está em acordo com o descrito por CRAWFORD & CHAWLA, 2009 [32,33], i.e., diferentes reações de oxidação/dissolução do filme ocorreram em planos com diferentes orientações cristalográficas, conseqüentemente há diferentes morfologias no filme nanoestruturado. Devido a este fenômeno, o filme 35NT mostrou três diferentes morfologias: nanotubos, conforme descrito acima, regiões com aglomerados de óxidos (I-Figura 38.b, e ampliação desta região em Figura 38.c) e a formação de pites compostos por nanotubos (II-Figura 38.b, e ampliação desta região na Figura 38.d).

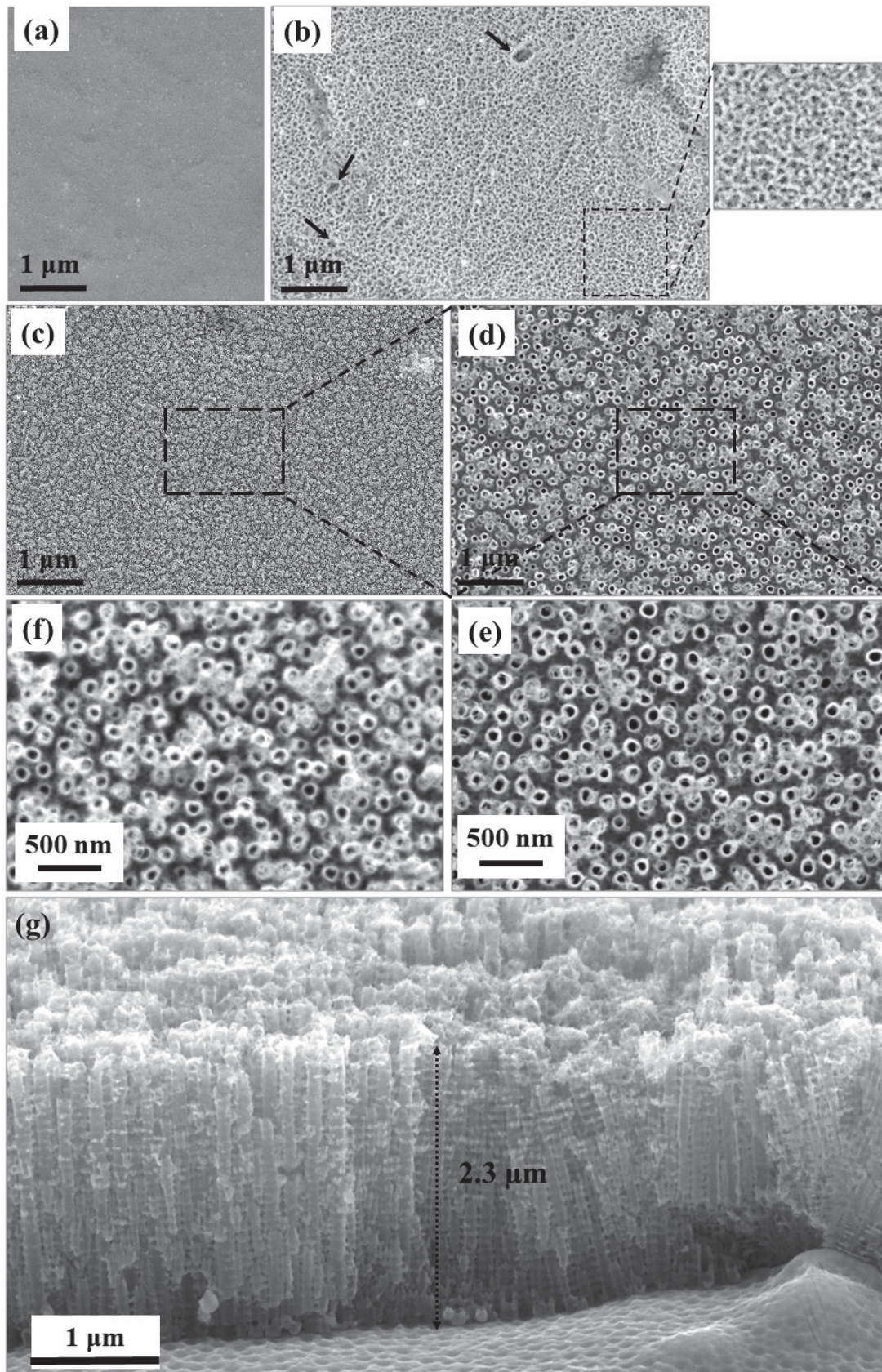


Figura 37 - Morfologia da liga Ti-35Nb anodizada em função do tempo de anodização, relacionado aos estádios de processo anódico na figura (curva i): (a) estágio I, (b) estágio II, com inserção de ampliação, (c-f) estágio III em diferentes ampliações, (c-f) em diferentes ampliações de outra região da amostra correspondendo ao estágio III e (g) vista da secção transversal.

Os resultados da análise de MEV estão em concordância com a literatura a qual prevê que uma microestrutura monofásica é mais favorável à formação de matrizes de nanotubos uniformes, assim como filmes obtidos sobre ligas bifásicas podem formar nanotubos auto organizados, quando estes são crescidos com eletrólito orgânico [20].

Durante a fase de escolha do eletrólito para serem produzidos os nanotubos sobre as diferentes ligas Ti-Nb, diferentes eletrólitos orgânicos foram testados. No anexo I é mostrado o filme crescido sobre a liga Ti-10Nb com eletrólito etileno glicol + 10% vol. H₂O + 0,8 % em peso NH₄F, sob 60 V durante 1 h, à temperatura ambiente. A influência das fases no crescimento do filme foi menos pronunciada que no eletrólito aquoso. Porém verificou-se a formação de grandes trincas no filme, o que implica a não viabilidade para aplicações biomédicas, por isto não sendo o eletrólito utilizado no desenvolvimento desta tese.

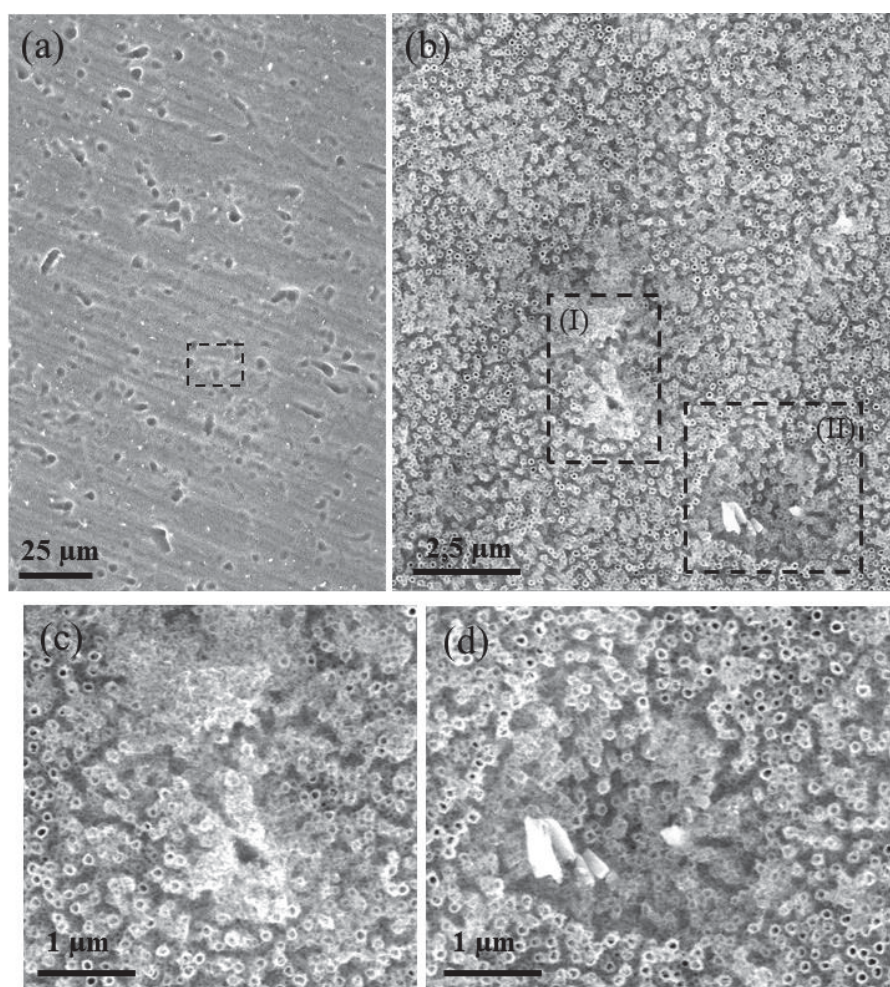


Figura 38 - Imagens de MEV mostrando a formação de pites no filme anodizado sobre a liga Ti-35Nb (a-d), o retângulo pontilhado em (a) corresponde à imagem da figura (b). Regiões b-I e b-II estão ampliadas em (c) e (d), respectivamente.

5.2.2 Análise EDS dos filmes nanoestruturados sobre as ligas Ti-Nb

A Figura 39 corresponde aos perfis composicionais obtidos por espectros EDS realizados para investigar a composição química dos filmes nanoestruturados crescidos sobre as ligas Ti-Nb. As linhas pontilhadas indicam as regiões analisadas em cada amostra. Para todos os filmes, os dados revelam a contribuição dos elementos do substrato (Ti e Nb), os íons F e P do eletrólito foram incorporados nos filmes, e a presença de O devido à formação de óxidos por anodização [26].

A Figura 39.a mostra os resultados para o filme nano estruturado crescido sobre a liga Ti-10Nb. As regiões cinza claro apresentam uma maior concentração de Nb do que regiões cinza escuro. Ao contrário, a concentração de Ti diminui nas regiões cinza claro e aumenta nas regiões cinza escuro. Portanto, as regiões escuras são ricas em fase α e as regiões claras são ricas em fase β , de acordo com a figura 16; uma vez que o Nb é um elemento beta estabilizador [52,66].

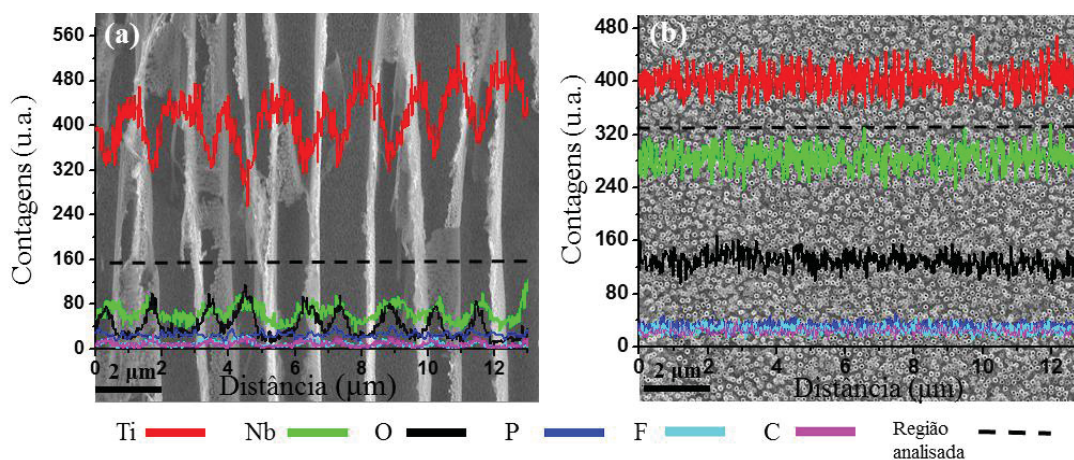


Figura 39 - Espectro EDS dos elementos (Ti, Nb, O, P, F, C) dos filmes nanoestruturados no modo de linha, obtidos na região da linha pontilhada preta: (a) 10-NT, (b) 35-NT.

Além disso, as contagens de fósforo, oxigênio e flúor das regiões ricas em fase β são maiores do que em regiões ricas em fase α . A estrutura lamelar é estreita e, embaixo, existem as matrizes de nanotubos da fase α , assim os resultados da análise por EDS podem ser influenciados para ambas as fases.

A Figura 39.b mostra os resultados para o filme nano estruturado crescido sobre a liga Ti-35Nb. Apesar desta liga ser bifásica e a análise MEV da liga polida ter mostrado

pequenas variações das contagens de Ti e Nb na análise EDS, para o filme nanoestruturado todos elementos (Ti, Nb, O, P, F e C) mostraram pequenas oscilações, não sendo evidente a influencia das fases no crescimento deste filme. Este comportamento pode ser atribuído ao fato da fase α ter sido quase que integralmente suprimida, e devido à presença do filme de óxido, pois a grande maioria da informação obtida pela técnica de EDS é correspondente à superfície da amostra analisada.

Para os filmes, considerando as oscilações nas contagens dos elementos para os filmes 10NT, a contagem de todos os elementos obtida pela análise EDS no modo linha são similares. O que pode ser atribuído ao fato de que todos os filmes possuem espessura aproximadamente de 2 μm , e novamente porque as informações obtidas corresponde à superfície das amostras.

A presença de fósforo em todos os filmes nanoestruturados, oriundo do eletrólito, é devida ao fato de que íons PO_4^{3-} podem ser adsorvidos em filmes anódicos de TiO_2 obtidos com eletrólito contendo ácido fosfórico [88]. Através de análise XPS foi observada a presença de $\approx 4\%$ at. de P na superfície filmes de TiO_2 crescido sobre o Ti puro com solução H_3PO_4 (sem fluoretos) [88]. Por outro lado, GHICOV et al. [134] observaram a incorporação de íons fosfato em nanotubos obtidos com 1 M $(NH_4) H_2PO_4$ + 0,5% em peso de NH_4F sobre Ti puro. O filme era composto por 2% de espécies de fósforo ($\sim 8\%$ de fosfatos), conforme a análise XPS (Espectrometria de fotoelétrons excitados por raios X).

Apesar da incorporação de fósforo nos filmes crescido sobre as ligas Ti-Nb ter sido detectada por análise EDS, é possível que esses dados estejam de acordo com a análise XPS relatada por BAUER et al., 2006 [88] e CHICOV et al., 205 [134], uma vez que foi obtida uma contagem baixa de fósforo (fig. 24).

Além disso, também é bem estabelecido na literatura que a incorporação de fosfatos em óxido de titânio sugere a presença de espécies carregadas negativamente [92,134], por exemplo, HPO_4^- e PO_4^- , as quais podem atuar como locais de nucleação preferenciais de fosfatos de cálcio devido à atração com íons Ca^{2+} presentes em fluidos biológicos [157]. Recentemente, SÁNCHEZ-ESCOBEDO et al., 2017 [158] mostraram que a adição de fósforo melhora a bioatividade em testes *in vitro* de cimentos de monoaluminato de cálcio contendo fósforo. Como já mostrado na revisão bibliográfica

e como será discutido os resultados da análise do ângulo de contato dos filmes obtidos neste trabalho, as superfícies de nanotubos crescidos utilizando eletrólito composto de íons flúor com H_3PO_4 podem ser hidrofílicas [88–90].

Todos os resultados das análises de MEV e EDS confirmaram que as fases α e β influenciam na formação dos filmes nanoestruturados crescidos sobre a liga Ti-10Nb. Embora a morfologia obtida não seja uniforme (Figura 36), essas superfícies podem ser adequadas para aplicações biomédicas, como já foi mostrado para o filme nanoestruturado com dependência das fases da liga Ti-xZr, o qual apresentou resultados satisfatórios para testes *in vitro* (com células) [154]. Para nanotubos obtidos sobre ligas do tipo β já é bem estabelecido que são adequados para aplicações biomédicas. Neste sentido, para nanotubos crescidos sobre a liga Ti-35Nb [78] observaram a nucleação de hidroxiapatita após 7 dias de imersão em SBF (*Simulated Body Fluid*), e após 24 horas a distribuição de células tronco sobre os nanotubos. Portanto, o filme nanoestruturado sobre a liga Ti-35Nb, deste trabalho, pode ser promissor para aplicação na área biomédica.

5.2.3 Tratamento Térmico dos filmes Nanoestruturados – Morfologia e Análise EDS

A Figura 40 mostra os resultados após diferentes condições de tratamento térmico do filme nanoestruturado crescido sobre a liga Ti-10Nb. Sob a temperatura de 230 °C por 3 horas, o filme nanoestruturado 10NT-230 (Figura 40.a) não mostrou trincas ou regiões colapsadas, ou seja, o filme nanoestruturado não foi danificado nesta condição. Portanto, esta condição de tratamento térmico foi selecionada para realizar a caracterização deste filme, conforme descrito em materiais e métodos.

O perfil composicional EDS inserido na Figura 40.b corresponde à análise de EDS obtida no modo de linha para investigar a composição química do filme 10NT-230. Os dados revelam que os íons flúor foram removidos do filme e os demais elementos (Ti, Nb, O e P) apresentaram as mesmas características do filme 10NT (Figura 36).

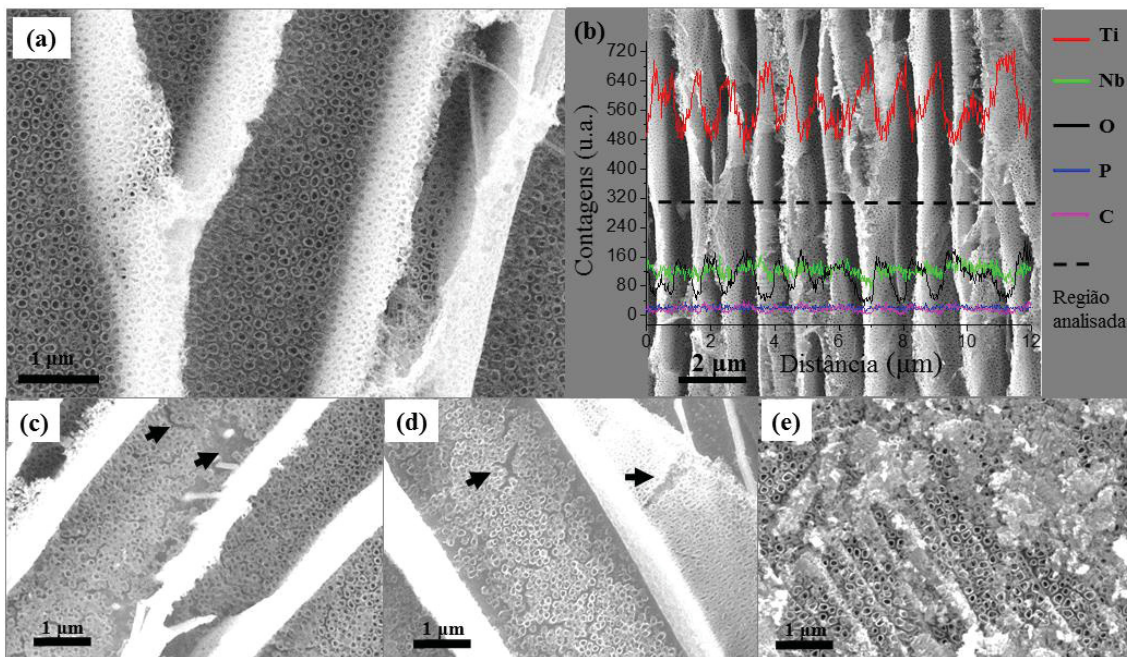


Figura 40 - Filme anodizado e tratado termicamente sobre a liga Ti-10Nb: 230 °C/ 3h (a-b), 295 °C/ 3h (c), 430 °C/ 3h (d) e 530 °C/3h (e). Detalhe em (b) corresponde a análise de EDS em linha da região analisada na linha preta pontilhada.

Com o objetivo de aumentar cristalinidade, o filme nanoestruturado foi tratado a 295 °C/ 3h (c), 430 °C/ 3h (d) e 530 °C/ 3h (e). Aumentando a temperatura de tratamento térmico para 295 °C/ 3h, foram observadas regiões com nanotubos colapsados na fase α próxima à estrutura lamelar (Figura 40.c, setas pretas). Este comportamento, e fissuras na estrutura lamelar, foi observado para o filme 10NT recozido à temperatura de 430 °C/ 3h (Figura 40.d, seta preta). A estrutura lamelar crescida na fase β da liga Ti-10Nb foi completamente destruída após o recozimento a 530 °C/3 h, mesmo sendo uma condição de recozimento utilizada frequentemente para converter estruturas nanotubular amorfa em cristalina rica em fase anatásio sem colapsar os nanotubos [20].

A figura 41 mostra os resultados após o tratamento térmico sob a temperatura de 530 °C/ 3 h do filme 35NT-TT. Não foram observadas alterações significativas nos diâmetros dos nanotubos, o que indica que a integridade dos nanotubos foi mantida após o tratamento térmico [159]. O perfil composicional EDS inserido na figura 41.b, obtido no modo linha, mostra a composição química após o recozimento a 530 °C/3 h do filme 35NT-TT. Os dados mostram que os íons flúor foram removidos do filme e os demais elementos (Ti, Nb, O e P) apresentaram as mesmas características do filme 35NT sem tratamento térmico (Figura 37).

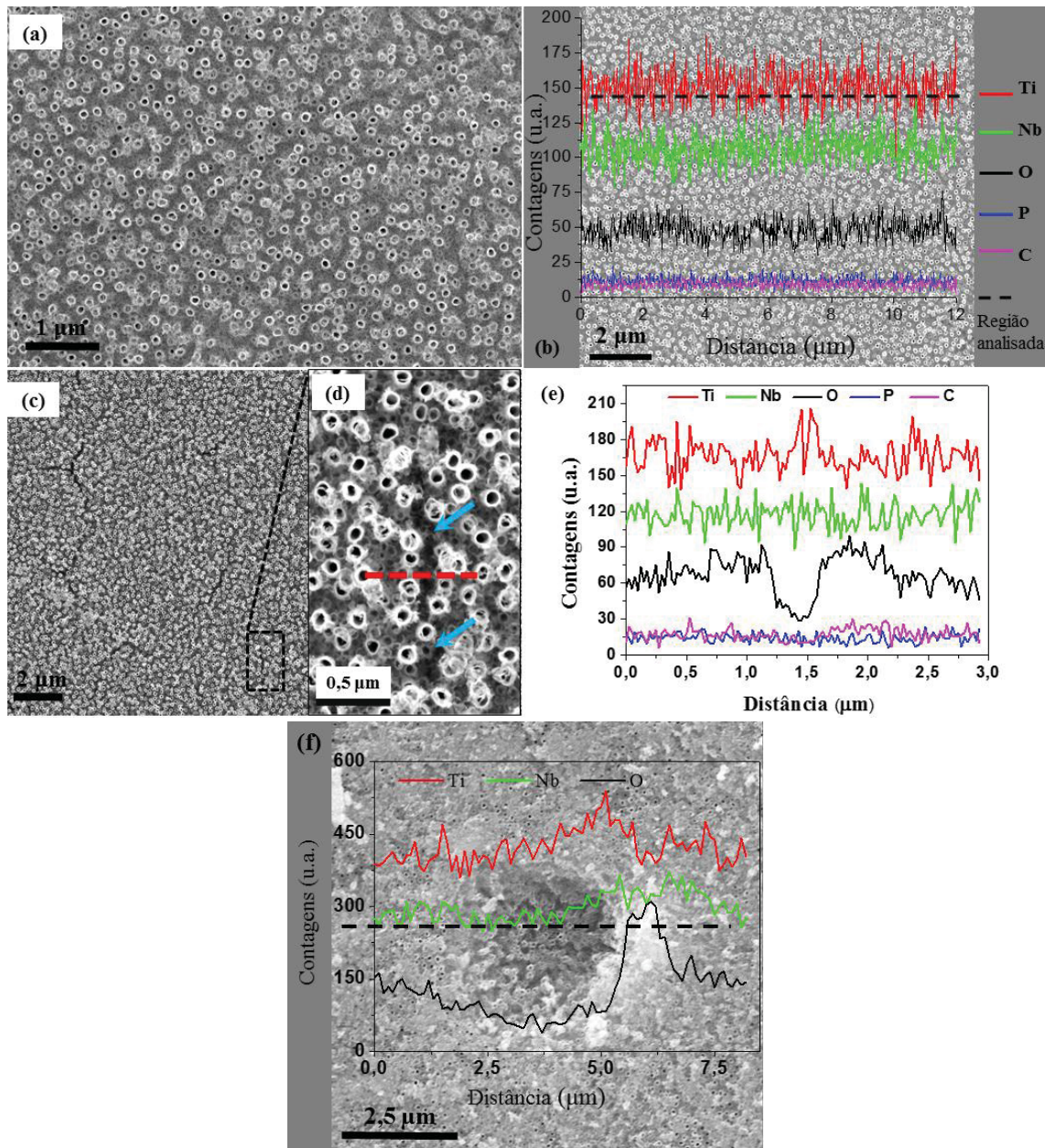


Figura 41 - Filme anodizado e tratado termicamente a 530 °C/ 3h sobre a liga Ti-35Nb (a-d). O espectro EDS em linha inserido em (b) corresponde à região analisada na linha pontilhada em (b). Formação de fissuras no filme 35NT-TT (c), a seta vermelha em (d) corresponde à região analisada por EDS em linha (f).

Analisando diferentes regiões da amostra 35NT-TT e em menores magnificações, é possível verificar regiões evidenciando trincas (figura 41.c). Na figura 41.d é possível verificar a presença de nanotubos com diâmetros menores no interior da trinca (setas azuis). A linha pontilhada vermelha na figura 41.d corresponde a análise por EDS no modo linha mostrada na figura 41.e. Próximo à distância de 1,5 μm , verifica-se uma redução da contagem de oxigênio, a qual corresponde a região da fissura, indicando a formação de um filme com menor espessura. Ainda próximo à distância de 1,5 μm , há oscilações significativas nas contagens de Ti e Nb, sendo maior a contribuição de Ti do

que Nb na região da fissura. Portanto, possivelmente, a região da fissura é rica em fase α , uma vez que esta se precipita na forma acicular no interior dos grãos β da liga Ti-35Nb.

Assim, a morfologia dos nanotubos 35NT-TT também mostrou uma discreta influência das fases do substrato; similar ao observado para o filme 10NT. Além disso, conforme relatado por Luz et al. [123] na região das fronteiras de grão o filme 35NT-TT mostrou diferentes características morfológicas; há regiões onde o filme: (i) cresce com a morfologia de nanotubos, (ii) não há a presença de tubos e (iii) cresceu desorganizado. Estas diferentes morfologias foram provavelmente obtidas devido a diferentes energias superficiais nos limites dos grãos. Consequentemente, devido às reações de oxidação e dissolução que ocorrem durante o crescimento do nanotubo, algumas regiões de contorno de grãos foram mais atacadas do que outras [37]. A formação de nanotubos é controlada por orientações cristalográficas de grãos no substrato [32,81]. O crescimento e a dissolução dos óxidos prevalecem em planos de baixa densidade, enquanto os planos de alta densidade favorecem as reações de transferência de elétrons [32,81]. Da mesma forma, a formação de pites (figura 41.f) está relacionada à microestrutura do material, enquanto que diferentes taxas de oxidação e dissolução química ocorrem devido a impurezas presentes na superfície, resultando em mudanças na espessura ou na estequiometria do filme [32].

A figura 41.f mostra um pite formado no filme 35NT-TT, e em sua borda à direita, a formação de um óxido aglomerado, como mostrado para o filme 35NT antes do tratamento térmico (Figura 37). Portanto, o recozimento sob temperatura de 530 °C/ 3 h não altera as regiões com formação de pite e aglomerados do filme 35NT-TT. O espectro de EDS no modo linha (figura 41.f) mostra que no interior do pite há uma redução na contagem de O, enquanto que na região com aglomerado de óxido ocorreu um aumento na contagem de O. E ainda na região da borda do pite, precedente ao aglomerado de óxido, verifica-se um aumento na contagem de Ti e Nb. Portanto, os resultados da estão em acordo com o discutido na revisão bibliográfica, há influência do substrato no crescimento dos nanotubos crescido sobre a liga Ti-35Nb, uma vez que diferentes morfologias e regiões com diferentes espessuras foram observadas.

A Figura 42 mostra a seção transversal do filme 35NT-TT⁷ em duas diferentes regiões (a-b), as quais mostram que o filme tem aproximadamente 2 μm de espessura.

⁷ A espessura do filme 10NT-TT não foi avaliada por MEV, sendo avaliada por MET (seção 5.2.4.3).

Sendo que na interface filme/substrato há um filme compacto, que cresceu durante o TT. No entanto, devido à ação mecânica para fraturar a amostra, os nanotubos se desprenderam desta camada de óxido compacto. Na Figura 42.b verifica-se regiões onde os nanotubos estão desprenderidos (1) e aderidos (2) ao óxido compacto. Portanto, em relação ao filme crescido sobre a liga Ti-35Nb não submetido ao tratamento térmico, não ocorreu mudança significativa na espessura dos nanotubos e foi observado o crescimento do óxido na interface nanotubos/substrato. Desta forma, a presença do óxido compacto entre a interface nanotubos/substrato durante o TT é um indicativo que o filme está aderido ao substrato [89,115]. Além disso esse óxido pode fornecer a maior resistência ao desgaste e à corrosão [48,89,160].

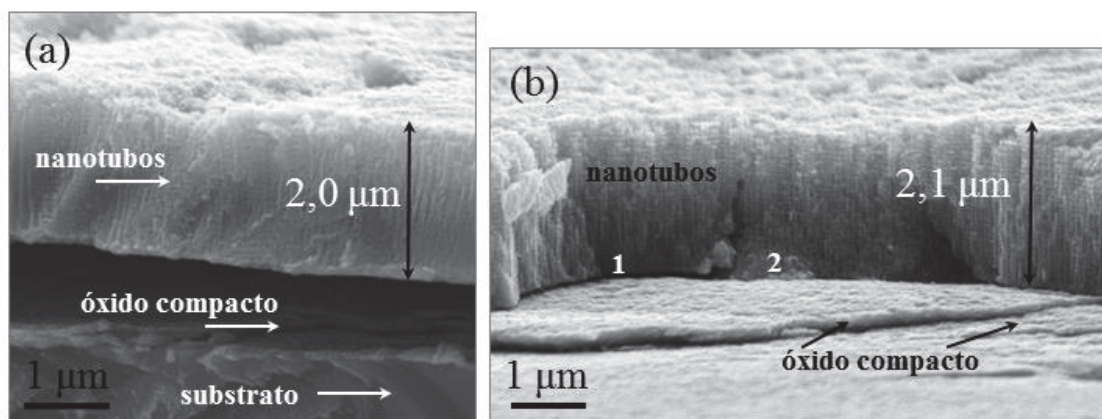


Figura 42 - Secção transversal do filme crescido sobre a liga Ti-35Nb após tratamento térmico, em diferentes regiões (a-b).

5.2.4 Análise estrutural dos filmes nanoestruturados tratados termicamente

5.2.4.1 Difração de Raios X

A Figura 43 mostra os picos dos padrões DRX dos filmes nanoestruturados crescidos sobre as ligas Ti-10Nb e Ti-35Nb após tratamento térmico, em comparação com os padrões de DRX dos óxidos de Nb, óxidos de Ti e Ti α/β . Verifica-se que os filmes 10NT-TT e 35NT-TT são compostos por óxidos de Ti e Nb, e devido aos filmes serem finos ainda há a contribuição dos substrato. As contribuições dos elementos Ti, Nb e O, observada nos espectros de EDS (Figura 40 e 41), sugerem que os filmes podem ser formados por óxidos de TiO_2 e Nb_2O_5 , tal como observado na Figura 43.

O tratamento térmico a 230 °C/h não foi efetivo para promover a cristalinidade da superfície nanotubular, possivelmente ocorreu uma desorganização no arranjo estequiométrico do filme 10NT-III, resultando na cristalinidade reduzida [86].

Análises de DRX para o filme 10NT-TT em condições complementares de tratamento térmico (430 °C/ 3h e 530 °C/ 3h) foram realizadas e já foram publicadas por Luz, et al. 2018 [86]. Estes resultados não foram apresentados nesta seção uma vez que o filme é danificado sob estas temperaturas, conforme as imagens de MEV (Figura 40). Tais resultados mostram que aumentando a temperatura de tratamento térmico, a cristalinidade da fase anatásio do filme nanoestruturado aumenta [20]. No entanto, em acordo com as imagens de MEV (Figura 36), as diferentes morfologias (tubos e lamelas) do filme crescido sobre a liga Ti-10Nb foram danificados em temperaturas mais elevadas. Portanto, a deterioração do filme 10NT-TT após o recozimento pode estar associada a diferenças nas morfologias e às diferenças na composição dos óxidos. Uma vez que é bem estabelecido na literatura que a deterioração de nanotubos após o tratamento térmico pode depender de parâmetros experimentais, como condição de anodização, temperatura e duração de tempo recozimento, transformação de fase dos óxidos e a cristalização dos nanotubos [161].

O filme 35NT-TT apresentou uma contribuição significativa dos óxidos de Ti e Nb. A formação de óxido de nióbio depende da quantidade de Nb que existe na liga e a taxa de formação de óxido de titânio é mais rápida do que o óxido de nióbio [30,71,162]. E filmes produzidos por anodização podem levar à formação de óxidos de nióbio, sendo que isso depende das condições de preparação [163]. Portanto, uma contribuição majoritária de TiO₂ era esperada, devido às temperaturas de tratamento térmico e aos teores de Ti serem maiores do que os de Nb nas ligas Ti-Nb [20,30,71,159,162–164].

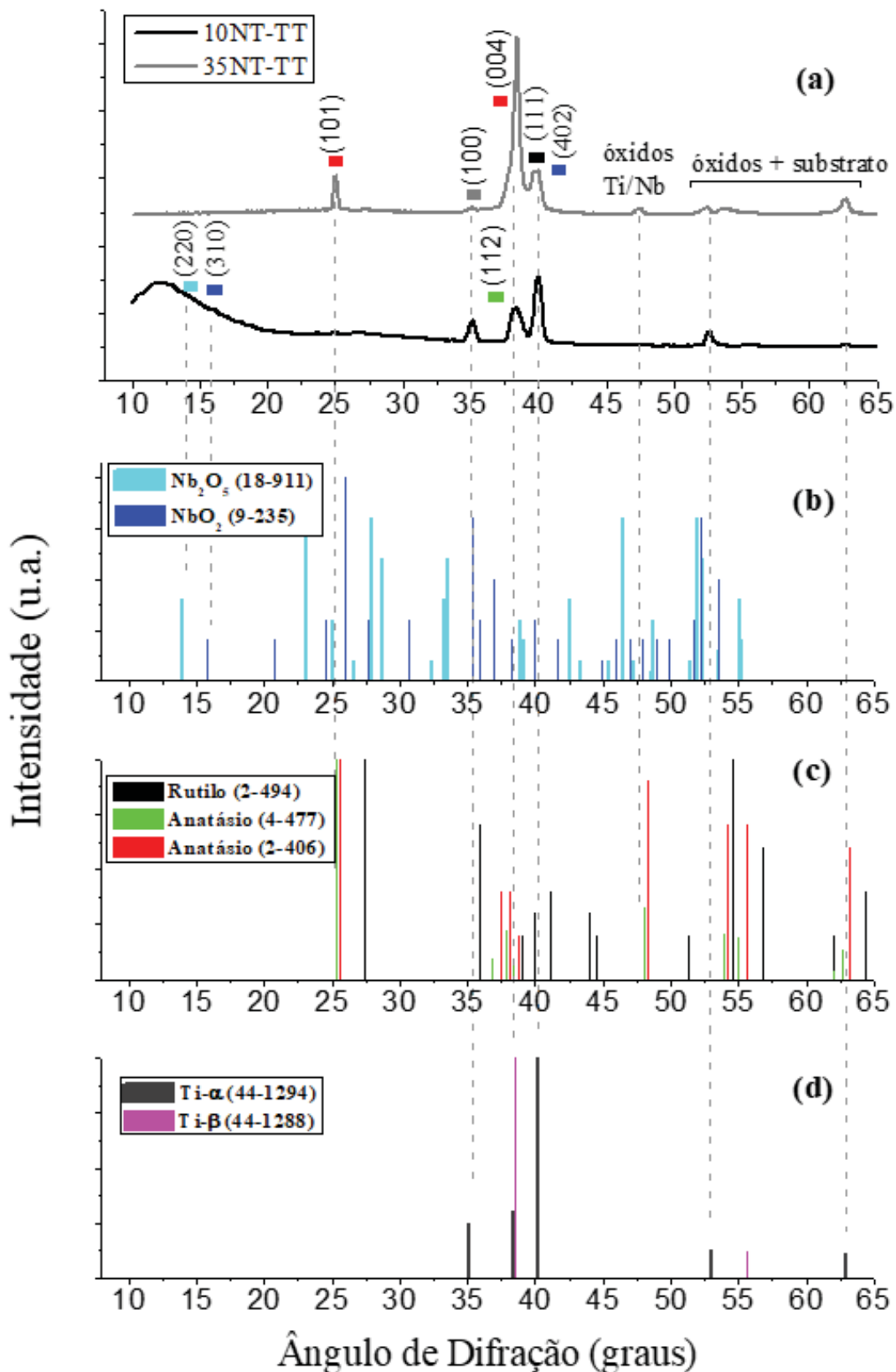


Figura 43 - Difração de Raios X para os filmes nanoestruturados crescidos sobre as ligas Ti-10Nb e Ti-35Nb após tratamento térmico (a), em comparação com o padrões de DRX dos óxidos de Nb (b), óxidos de Ti (c) e Ti α/β (d).

O processo de anodização das ligas de Ti para a produção de nanotubos pode resultar em óxidos dos elementos que compõem a liga [26]. As diferenças entre todos os padrões de DRX (Figura 43) está relacionada ao fato de que os elementos de liga podem alterar a temperatura de transformação das fases dos óxidos de Ti e Nb [20]. Nanotubos crescidos em ligas contendo Nb, Al, Ni, Ga, Ta e W e submetido a tratamento térmico mostraram retardo na formação de anatásio e rutilo cristalinos, e também há um retardo a temperatura de transformação da fase anatásio para rutilo [20]. Por exemplo, nanotubos crescidos em Ti puro apresentaram formação de anatásio em torno de 280 ° C e rutilo acima de 500 ° C [20,159], enquanto que para nanotubos crescidos em outra liga de Ti-35Nb e tratados termicamente a 550 °C/ 1h também foram compostos pelas fases anatásio e Nb₂O₅ [17]. A cristalinidade para pó de Nb₂O₅ foi observada a 500 °C [165], picos de Nb₂O₅ foram obtidos a 480 °C a 930 °C para nanotubos crescidos em outra liga Ti-35Nb [159], e nanotubos crescidos em uma liga Ti-45Nb mostrou Nb₂O₅ altamente cristalino após recozimento a 550 °C [166]. Estes dados da literatura são indicativos da baixa cristalinidade e/ ou contribuição dos picos de Nb₂O₅ observados após o recozimento (230 - 530 °C) de todos os filmes crescidos sobre as ligas Ti-Nb. No entanto, devido ao extenso polimorfismo dos óxidos de nióbio, não é possível comparar os dados [163].

Em relação à morfologia e estrutura cristalina do filme crescido sobre a liga Ti-35Nb, antes e após o TT, não foram observadas mudanças na morfologia devido a formação de óxidos cristalinos, possivelmente devido à temperatura de 530 °C/ 3h que possibilitou a formação de uma quantidade não significativa da fase rutilo. Para nanotubos crescidos sobre Ti-35Nb e Ti-35Nb-4Sn formados pela fase anatásio não foi observada alteração do diâmetro [159]. No entanto os nanotubos crescidos sobre o Ti-cp mostraram um pequeno aumento no diâmetro dos nanotubos, sugerindo o início da deterioração da morfologia dos nanotubos, o que foi associado a formação de rutilo no filme [159].

5.2.4.2 Espectroscopia Raman

A Figura 44 mostra os espectros Raman dos filmes nanoestruturados 10NT-TT e 35NT-TT após o tratamento térmico. No final desta seção é mostrada a TABELA 8, que indica o valor exato de cada banda Raman indicada na Figura 44 em comparação com os valores de referência da literatura. Os filmes são compostos predominantemente pela fase

anatásio ($155, 210, 385, 515$ e 625 cm^{-1}). No filme 35NT-TT verifica-se a contribuição de Nb_2O_5 em 304 cm^{-1} e 934 cm^{-1} , e um ombro em 690 cm^{-1} de NbO_2 . Na técnica DRX o filme 10NT-TT que mostrou uma baixa cristalinidade, enquanto que na espectroscopia Raman verificou-se a contribuição de anatásio, pois informações sobre frequências de vibração de rede de um cristal podem ser obtidas por Espectroscopia Raman [167]. Os resultados de DRX corroboram os espectros Raman para o filme 35NT-TT, sendo identificados, em ambas as técnicas, picos definidos de óxidos de Ti e Nb.

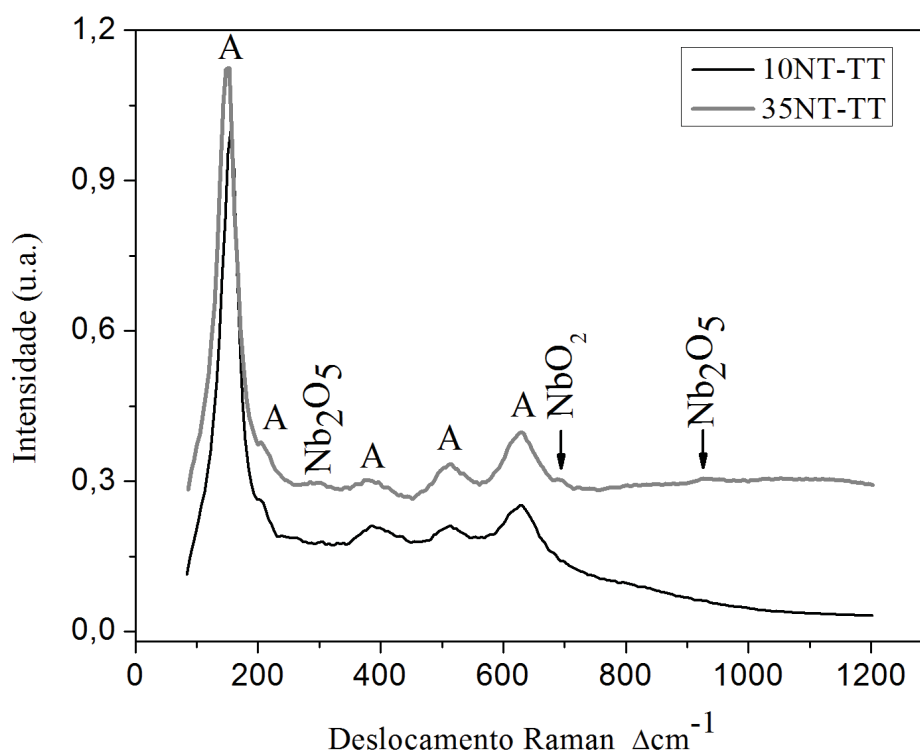


Figura 44 - Espectros Raman dos filmes nanoestruturados 10NT-TT e 35NT-TT após tratamento térmico, onde “A” corresponde aos picos de anatásio.

A TABELA 8 mostra os valores das frequências de vibração Raman disponíveis na literatura para os óxidos de Ti e Nb, e para os picos dos filmes nanoestruturados após tratamento térmico (Figura 44). A análise da tabela mostra que há sobreposição de diferentes bandas destes óxidos. Por exemplo, o espectro DRX do filme 35NT-TT mostrou uma pequena contribuição de rutilo, o qual pode estar sobreposto com pico de anatásio em $628,5 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 44). Entretanto optou-se em identificar os espectros Raman (Figura 44) apenas com a fase anatásio, pois o espectro obtido é característico da fase anatásio. Além disso, os espectros Raman do filme 35NT-TT possibilitou confirmar

a presença do NbO₂, pois a frequência deste óxido ~700 cm⁻¹ não se sobrepõe com outro óxido de Ti ou Nb. A TABELA 8 (linhas cinzas) também indica que pode haver a contribuição de óxidos de Ti e Nb em bandas próximo a 200, 400 e 600 cm⁻¹ para todos os filmes nanoestruturados.

TABELA 8 - FREQUÊNCIAS DE VIBRAÇÃO RAMAN PARA REFERÊNCIA DOS ÓXIDOS DE Ti E Nb, E PARA OS FILMES NANOESTRUTURADOS APÓS TRATAMENTO TÉRMICO

Anatásio (cm ⁻¹)	Rutilo (cm ⁻¹)	NbO ₂ (cm ⁻¹)	Nb ₂ O ₅ (cm ⁻¹)	10NT-TT (cm ⁻¹)	25NT-TT (cm ⁻¹)	35NT-TT (cm ⁻¹)
[168]	[168]	[169]	[169]			
141	141	---	---	154	150,8	149,6
196,3		---	200-204	207,7	212,7	206,3
---	234	---	220 240-232	---	---	---
---	---	---	260-264	---	---	---
---	---	---	307-308 345-350 370	300,2	290,8	293,9
398	---	392	394	392,2	393,55	383,9
---	445		450	---	---	---
---	---	476	470-475	---	---	---
516	---	---	---	514,6	514,2	511,3
---	---	---	549-552	---	---	---
---	608	---	605-632	---	---	---
637	---	---	663-674	627,9	---	628,5
---	---	704	---	---	691,4	699,4
---	---	---	760	---	---	---
---	825	---	820	---	---	---
---	---	---	843-995	---	932,4	935,7

*--- Não há contribuição de banda Raman.

5.2.4.3 Difração de área selecionada e Microscopia Eletrônica de Transmissão dos filmes nanoestruturados e tratados termicamente

As figuras 45 e 46 mostram os resultados das análises de MET e SAED, os quais foram realizados para investigar a estrutura cristalina dos óxidos dos filmes 10NT-TT e 35NT-TT.

A Figura 45 mostra que a seleção de imagens de MET com diferentes características do filme nanoestruturado 10NT-TT: contribuição de todo o filme (a), isto é, tubos e a estrutura lamelar, estrutura lamelar com uma borda (b), e somente tubos (c). Os resultados mostraram uma significativa relação entre as espessuras dos filmes e a morfologias características obtidas por MEV (Figura 36) e MET (Figura 45), uma vez que a ordem de magnitude é próxima de $1,5 \mu\text{m}$ para ambos os resultados. Os padrões SAED das Figura 45.d-f correspondem às regiões das Figura 45.a-c, respectivamente. Todas as regiões do filme nanoestruturado 10NT mostraram anéis difusos e não há pontos de referência para indexar padrões de óxido cristalino. Portanto, é uma evidência de que o filme nanoestruturado 10NT-TT é amorfo, independente da região de crescimento, fases α ou β . Os resultados estão em acordo com os padrões de DRX, que revelaram que este filme possui uma baixa cristalinidade devido à temperatura de tratamento térmico não ter sido suficiente promover a alta cristalinidade do filme.

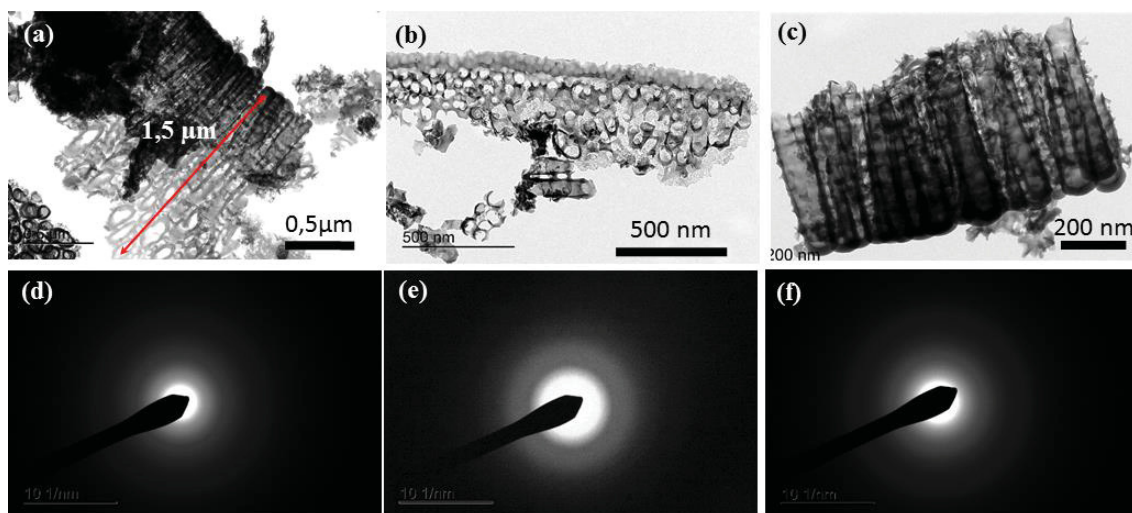


Figura 45 - Morfologia/espessura do filme crescido sobre a liga Ti-10Nb obtida por MET (a). Diferentes áreas selecionadas do filme nanoestruturado: tubos e estrutura lamelar (a), estrutura lamelar (b) e tubos (c). Padrão SAED (a-c), que corresponde às fig. d-f, respectivamente.

A figura 46 mostra os resultados de MET e SAED para o filme 35NT-TT. Na figura 46.a se observa que o comprimento dos nanotubos é aproximadamente de 2 μm . E, na região escura, à esquerda na figura 46.a, há uma contribuição do filme em que não é possível observar a base dos nanotubos, indicando a presença de óxido compacto ancorando os nanotubos, conforme observado nas imagens de MEV da seção transversal.

A figura 46.b mostra a vista do topo dos nanotubos, sendo possível observar os diâmetros interno/externo e a espessura da parede dos nanotubos ($\sim 7,5$ nm). A figura 46.c corresponde à região selecionada para a análise do padrão SAED (figura 46.d) o qual mostrou vários pontos de fases de óxido cristalino. Conforme indicado na figura 46.d foi indexado padrão da fase anatásio. Entretanto, conforme observado na análise DRX, há sobreposições ou os ângulos de difração possuem valores muito próximos para os óxidos de Ti e Nb, portanto, não foi possível indexar com clareza outros os padrões de difração.

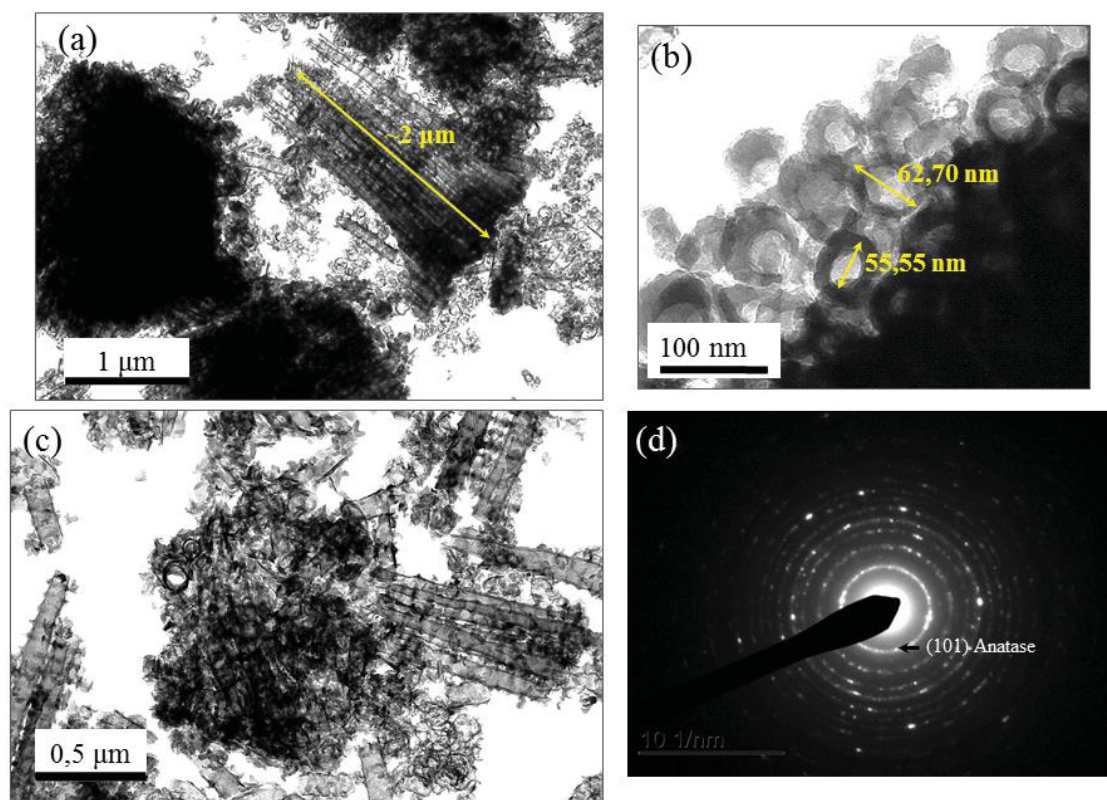


Figura 46 - Morfologia do filme crescido sobre a liga Ti-35Nb obtida por MET: (a) região evidenciando o comprimento dos tubos, (b) região evidenciando o diâmetro dos tubos, (c) região correspondente ao padrão SAED (d).

5.2.5 Avaliação do Ângulo de Contato

A figura 47 mostra os valores médios do ângulo de contato das superfícies polidas do Ti-cp, das ligas Ti-10Nb e Ti-35Nb, e dos filmes nanoestruturados antes e após o tratamento térmico. O titânio e as ligas Ti-Nb polidas mostram os maiores ângulos de contato, em torno de 65° - 70° . Estes resultados estão em acordo com Simi et al. [155], que também obtiveram $\sim 70^\circ$ para o ângulo de contato para o titânio puro polido. Em comparação com os substratos polidos, todos os filmes crescidos sobre as ligas Ti-Nb antes e após TT mostraram redução do ângulo de contato. Estes resultados podem ser atribuídos à morfologia dos filmes e devido à interação do fluido com os compostos de hidróxido presentes na superfícies dos filmes [74]. Os filmes 10NT-TT e 35NT-TT são hidrofílicos, no entanto, para ambos os filmes foi observado um aumento no ângulo de contato após o tratamento térmico, podendo ser atribuído à adsorção de contaminantes orgânicos na superfície nanoestruturados proveniente do ambiente e a substituição dos grupos hidroxila adsorvidos por oxigênio [170].

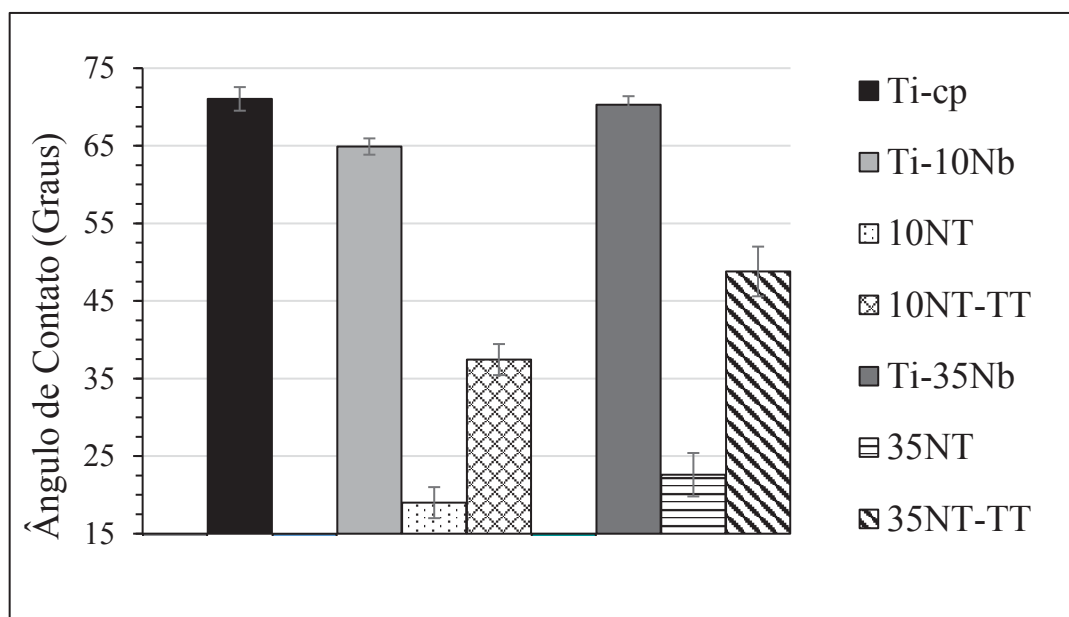


Figura 47 - Ângulo de contato das superfícies polidas de: Ti-cp, ligas Ti-10Nb e Ti-35Nb, e dos filmes nanoestruturados antes e após tratamento térmico.

Comparando-se os filmes nanoestruturados, os dados da figura 47 mostram que as condições TT foram decisivas nos resultados. Antes do TT os valores obtidos para o ângulo de contato foram similares, ainda que a diferença significativa entre os filmes 10NT

e 35NT era a morfologia. A estrutura cristalina dos filmes 10NT-TT e 35NT-TT são distintas, a literatura aponta que os óxidos (TiO_2 e Nb_2O_5) presentes nos filmes nanotubulares e o tamanho dos cristais pode ter efeito significativo sobre o comportamento hidrofílico de filmes [74,171].

Durante a fase de testes para a escolha dos parâmetros experimentais para o desenvolvimento da tese, outro filme nanoestruturado contendo tubos e lamelas foi crescido sobre a liga Ti-10Nb utilizando o eletrólito contendo 0,5 mol/L Na_2SO_4 + 0,1 mol/L HF (sem íons de fósforo), estes resultados foram publicados por LUZ et al., 2017 [31]. Comparando-se os dois filmes nanoestruturados crescidos sobre a liga Ti-10Nb, as características morfológicas e a cristalina estrutura não foram decisivas no comportamento de molhabilidade filmes nanoestruturados [86]. A diferença mais importante entre os filmes nanoestruturados com a morfologia de lamelas e tubos foi a incorporação de fósforo proveniente do eletrólito que, provavelmente, muda a composição química da superfície e a energia livre, resultando em uma superfície hidrofílica [86]. Este fato pode ser enfatizado observando dados de outras pesquisas e nosso grupo de pesquisa que mostram que a presença de fósforo na superfície anódica parece melhorar a hidrofiliabilidade. Para filmes porosos obtidos por oxidação eletrolítica por plasma [28,91,92] observou-se a incorporação de fósforo desempenha um papel decisivo para a superfície hidrofílica.

Na literatura já é bem estabelecido que dependendo da combinação das características morfológicas, a presença dos óxidos (TiO_2 e Nb_2O_5) podem influenciar a molhabilidade de uma superfície. Considerando os resultados da análise da molhabilidade apresentados na e os publicados por LUZ et al., 2018 [86], possivelmente a incorporação de íons de fósforo nos filmes nanoestruturados influencia na molhabilidade de filmes anódicos. Porém, devido à complexidade dos efeitos de superfície de filmes finos [87], estudos são necessários para compreender plenamente esse comportamento, como uma extensa revisão de dados da literatura, muitos testes de molhabilidade de superfície obtida utilizando diferentes eletrólitos, bem como a caracterização de todas as superfícies (química de superfície e energia).

Portanto, filmes obtidos com eletrólitos contendo íons de fósforo podem mostrar um baixo ângulo de contato, sugerindo uma alta energia superficial destas superfícies. A maior hidrofiliabilidade e energia de superfície de superfícies anodizadas melhorou a

capacidade de formação de apatita em SBF (fluido corporal simulado). A estrutura nanotubular é mais reativa devido a uma maior área de superfície levando uma maior deposição de apatita [172]. O aumento hidrofiliçidade melhora a interação superfície-sangue, aumentando a adsorção de proteínas e, conseqüentemente, o crescimento celular [173,174]. A maior molhabilidade também resulta em aumento da resposta anti-inflamatória, resultando em redução tempo de cicatrização [161].

5.2.6 Propriedades Mecânicas dos filmes nanoestruturados e substratos polidos

As figuras 47, 48 e 50 mostram os perfis da dureza e do módulo de elasticidade⁹ dos ensaios realizados com uma ponta esférica e cargas máximas de 10 mN e 200 mN. As barras de erro em alguns pontos medidos são menores que o tamanho do símbolo de plotagem, assim, não aparecem explicitamente. A fim de realizar uma análise qualitativa, as figuras 47 e 48 mostram os resultados dos substratos polidos em comparação com os filmes nanoestruturados. Enquanto que a análise quantitativa será desenvolvida com base na figura 50, na qual são mostrados apenas os resultados dos filmes nanoestruturados.

Nas figuras 48 e 49 verifica-se que para os substratos polidos, em ambas as cargas empregadas, os perfis de dureza e módulo de elasticidade revelaram a influência dos efeitos da superfície. Tais efeitos estão relacionados com a energia dissipada na superfície pela carga penetradora agindo contra tensões de fricção e de deformação plástica que ocorrem na superfície, assim como a tensão superficial. E o efeito do *bulk* aumenta com o aumento da profundidade de contato [97]. Além disso, a rugosidade natural das superfícies em análise causa erros na determinação da área de contato entre o penetrador e a amostra, uma vez que a área de contato é medida indiretamente a partir da profundidade de penetração [97]. Portanto, devido aos efeitos da superfície, os resultados obtidos com a carga de 10 mN aumentam continuamente e não são conclusivos para se

⁹ A análise de H e E do filme nativo crescido sobre a liga Ti-35Nb polida e tratada termicamente a 530 °C/ 3h não revelou alterações quando comparada aos resultados a liga apenas polida e sem o TT. Portanto, os valores de H e E para os filmes nanoestruturados correspondem aos mesmos.

determinar precisamente os valores de dureza e módulo de elasticidade dos substratos polidos.

Os resultados obtidos com a carga de 200 mN tendem a se estabilizar a partir de $\sim 0,1 \mu\text{m}$ de profundidade, e na profundidade máxima os valores da dureza e módulo de elasticidade são similares aos obtidos a partir dos ensaios realizados com a ponta Berkovich e carga de 300 mN (seção 5.1.3). Os perfis de dureza e do módulo de elasticidade dos filmes são característicos de filme mole sobre substrato duro [97,147], e mostraram um comportamento similar aos resultados de nanoindentação de nanotubos crescidos sobre o Ti-cp [63]. Na profundidade máxima, para ambas as cargas utilizadas, os valores de dureza e módulo de elasticidade dos filmes não atingem os valores máximos dos substratos.

Os resultados das figuras 48 e 49 mostraram que ocorreu a influência dos efeitos do substrato e da rugosidade superficial, os quais são difíceis de serem evitados na determinação das propriedades mecânicas de filmes finos porosos crescidos sobre um substrato. A figura 50 representa os efeitos da rugosidade superficial, ainda que os filmes nanoestruturados não tivessem uma topografia irregular (figuras 50 a-d), a área de contato inicial entre filme/ponta esférica é muito pequena, sendo que devido às irregularidades superficiais a ponta esférica entre em contato com apenas alguns pontos mais altos do filme (figura 50.b-c, e-f). Assim a ponta desliza sobre alguns pontos de contato com o filme, como observado pelo deslocamento da profundidade de contato (figuras 48 e 49).

Este comportamento da rugosidade superficial também pode ser estendido para os resultados dos substratos; mesmo que a superfície esteja polida a rugosidade superficial afeta os resultados dos ensaios de nanoindentação, devido à ordem de escala envolvida nestas análises, sendo uma limitação da técnica difícil de ser evitada e corrigida [97,147], embora a correção seja possível através de diferentes métodos analíticos [175]. A aplicação de uma carga menor, tal como empregado 10 mN, pode gerar uma menor profundidade de penetração da indentação reduzindo o efeito do substrato, mas aumenta o efeito de rugosidade; pois os primeiros dados são obtidos em uma profundidade maior do que os dados dos substratos polidos (menor rugosidade superficial). A utilização de uma carga maior (200 mN) pode gerar uma maior profundidade de penetração da indentação reduzindo o efeito da rugosidade, mas aumenta o efeito do substrato [176,177]. A forma da ponta utilizada também interfere nos resultados, e quando

utilizadas cargas pequenas e penetradores com pontas esféricas, a rugosidade superficial pode ser um efeito significativo. Por outro lado, utilizando um indentador de Berkovich (raio de ponta de 100 nm), há uma contribuição dos efeitos da rugosidade superficial diferente, pois o contato é mais localizado devido ao menor raio da ponta [176].

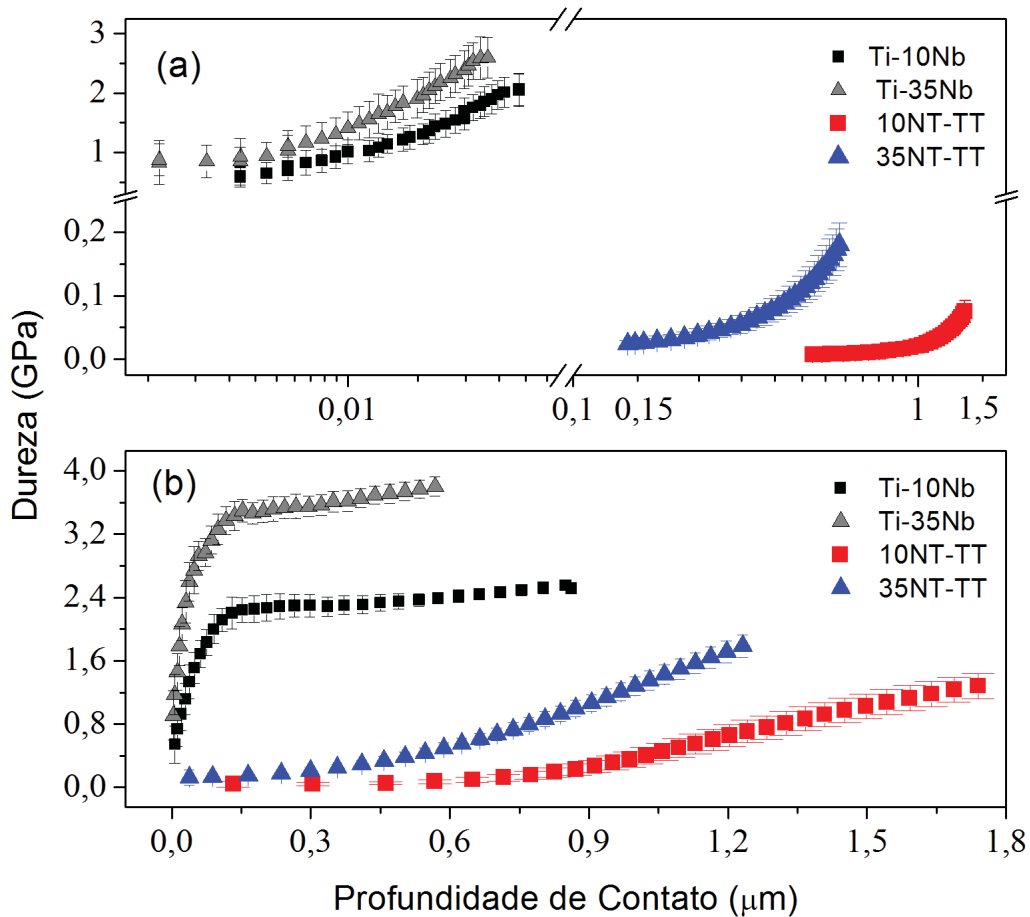


Figura 48 - Perfis de dureza para os substratos polidos e filmes nanoestruturados. Ensaio realizado com uma ponta esférica e cargas máximas de 10 mN (a) e 200 mN (b).

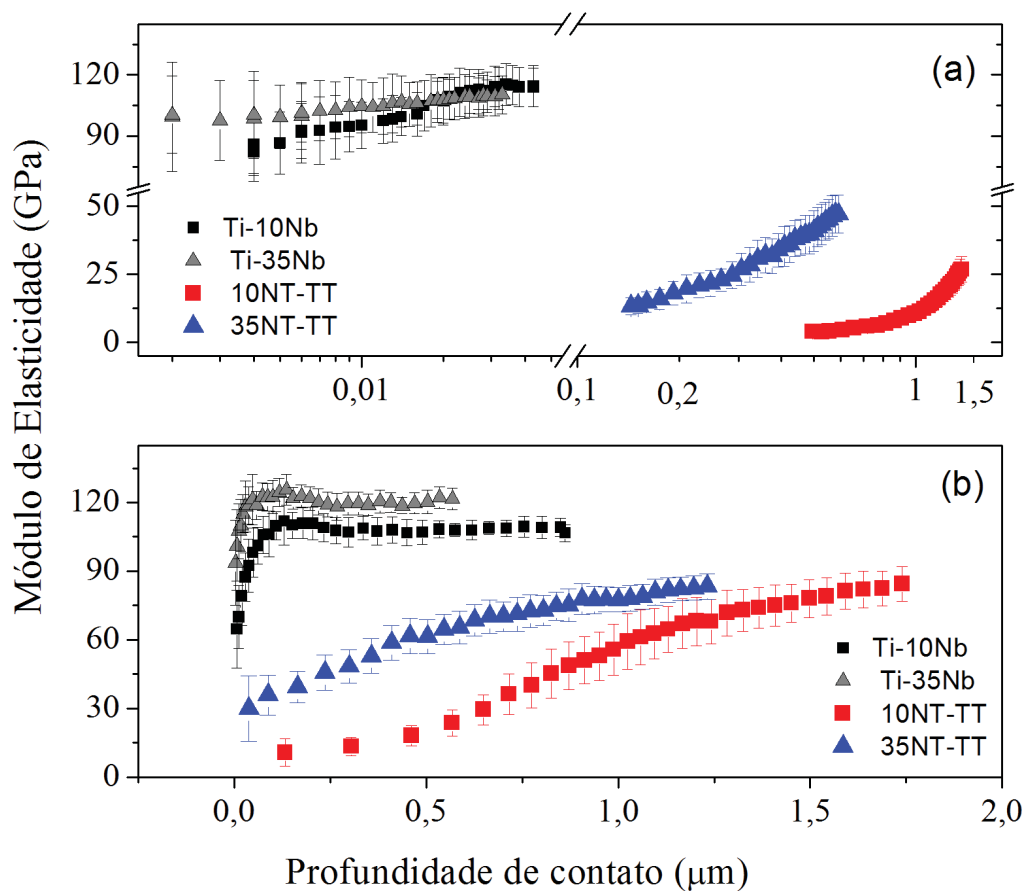


Figura 49 - Perfis de Módulo de Elasticidade para os substratos polidos e filmes nanoestruturados. Ensaio realizado com uma ponta esférica e cargas máximas de 10 mN (a) e 200 mN (b).

A Figura 51 mostra os perfis de dureza e do módulo de elasticidade apenas dos filmes nanoestruturados. Na tabela 9 estão indicados os valores correspondentes ao primeiro e último pontos medidos, portanto, valores mínimos e máximo para a dureza e módulo de elasticidade dos filmes nanoestruturados nas diferentes condições analisadas.

Na Figura 51.a, para os valores de dureza obtidos com a carga de 10 mN são baixos e foram observadas pequenas variações. Para o filme 35NT-TT, devido a profundidade atingida pelo penetrador esférico ($\sim 0,6 \mu\text{m}$), indica que na superfície o filme confere uma resistência à ação do indentador quando aplicada a carga de 10 mN quando comparado ao filme 10NT-TT; o qual é frágil, pois sob a carga aplicada de 10 mN a profundidade de contato atingida é maior ($\sim 1,4 \mu\text{m}$).

Para os ensaios realizados com a carga de 200 mN a dureza (figura 51), assim como todos os resultados do módulo de elasticidade, aumentou com o aumento da

profundidade de contato. Tais resultados podem ser relacionados ao processo de fratura e densificação dos filmes e uma maior contribuição do substrato [46,63,93]. Como consequência da densificação dos filmes nanoestruturados ocorre a redução da porosidade e a deformação inelástica, que aumenta os valores de H e E. CRAWFORD et al. [93] observaram que este processo ocorre independente da carga aplicada, tal como observado nos resultados da Figura 51.

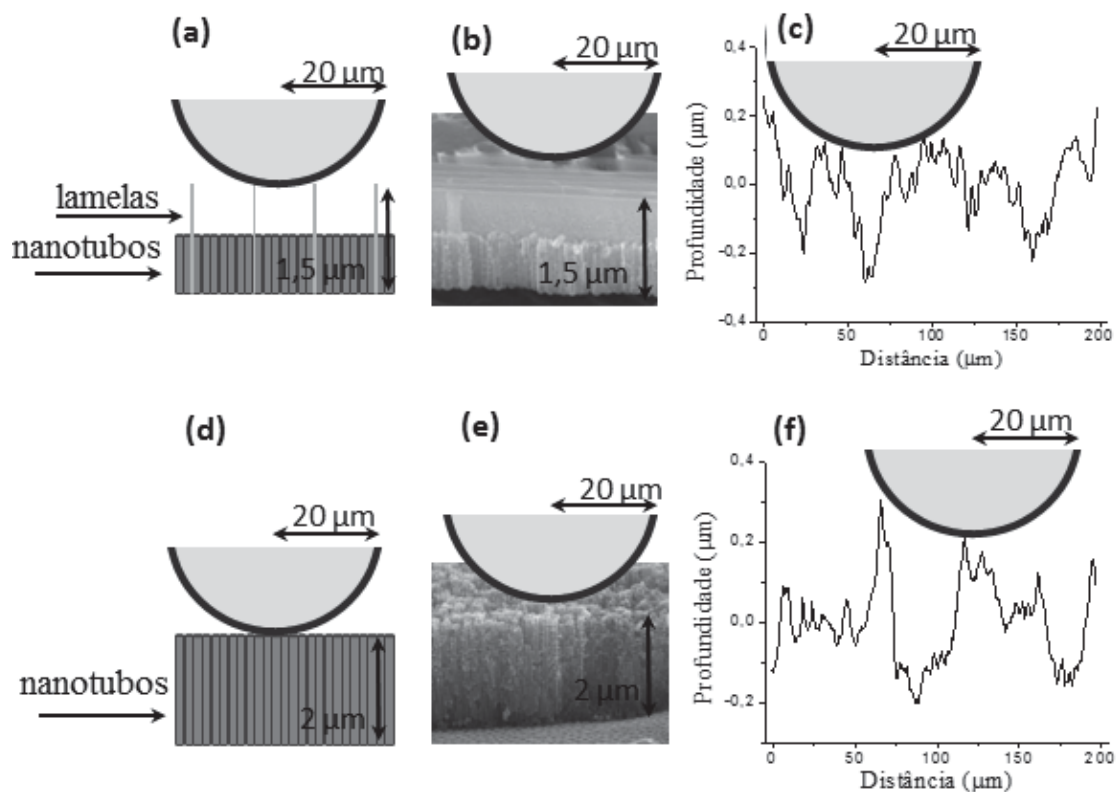


Figura 50 - Representação da rugosidade superficial entre a ponta esférica e superfície dos filmes nanoestruturados: (a,d) esquema entre filme/ponta esférica, (b, e) imagem de MEV da seção transversal/ponta esférica e (c, f) perfil de rugosidade superficial/ponta esférica. (a-c) corresponde ao filme 10NT-TT e (d-f) ao filme 35NT-TT. As dimensões dessa figura não estão em escala.

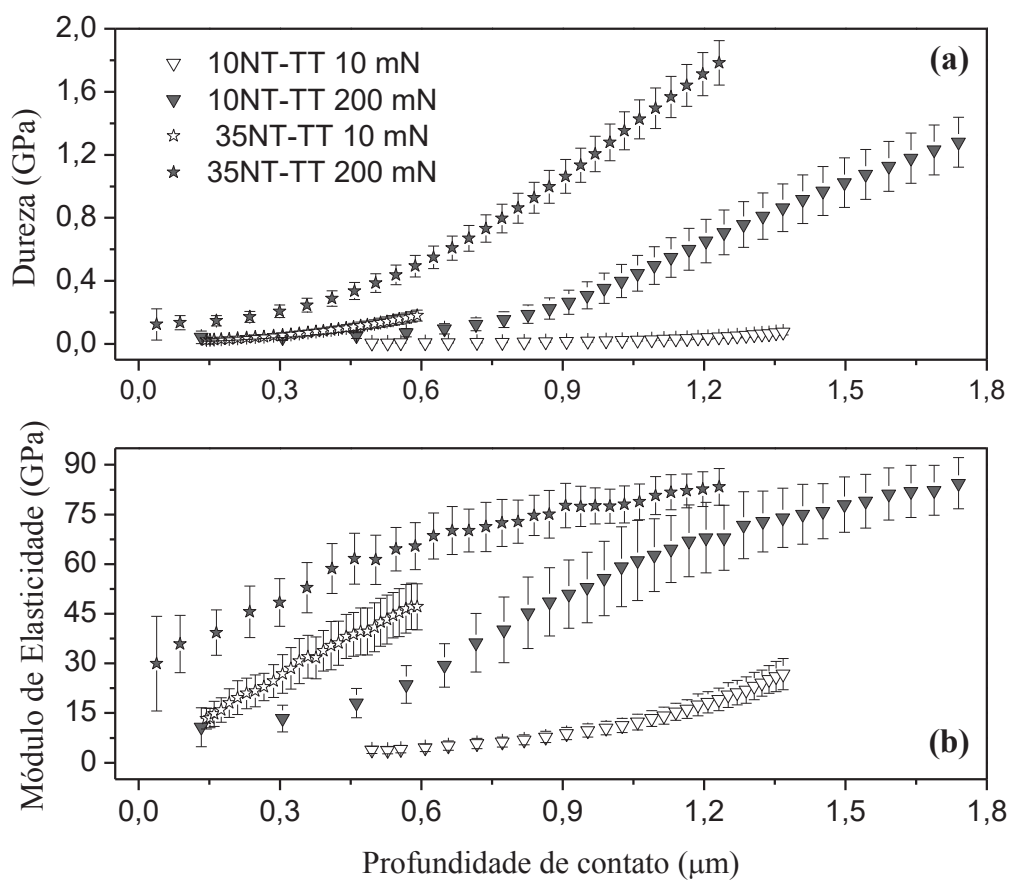


Figura 51 - Perfis de dureza (a) e (b) módulo de elasticidade para filmes nanoestruturados. Ensaios realizados com uma ponta esférica e cargas máximas de 10 mN e 200 mN.

TABELA 9 - VALORES MÍNIMOS E MÁXIMO PARA A DUREZA E MÓDULO DE ELASTICIDADE DOS FILMES NANOESTRUTURADOS

		10NT-TT		35NT-TT	
	Carga Máxima (mN)	Valor mínimo	Valor máximo	Valor mínimo	Valor máximo
H (GPa)	10	0,01	0,08	0,03	0,18
	200	0,04	1,28	0,12	1,78
E (GPa)	10	3,74	26,94	13,45	47,23
	200	10,64	84,29	30,18	83,51

Para se obter informações apenas das propriedades de filmes finos e reduzir o efeito do substrato a profundidade de indentação deve ser inferior a 10% da espessura do filme [97]. Porém, SCHMIDT-STEIN et al., 2010 [96] obtiveram resultados mais confiáveis e reprodutíveis quando a profundidade de penetração correspondeu à metade da espessura da camada de nanotubos de TiO₂. XU et al., 2015 [46], observaram que para aproximadamente 2,5 % da espessura dos nanotubos os valores de H e E foram constantes e partir desta profundidade de penetração ocorreu a influência do substrato.

Conforme investigado por CRAWFORD et al., 2009 [93] o módulo de elasticidade e o comportamento elástico e inelástico de matrizes de nanotubos, mesmo quando aplicadas cargas inferiores (2 μ N, 20 μ N e 40 μ N) e profundidade de penetração da ponta foi muito menor do que as observadas nestes trabalho, nos primeiros ciclos de carregamento/descarregamento foi observado um comportamento inelástico e o efeito do substrato.

Portanto, devido ao comportamento das matrizes de nanotubos sob a ação da penetração da ponta do indentador, densificação, delaminação e deformação plástica, bem como os efeitos do substrato, da superfície e de todas as condições experimentais (obtenção dos nanotubos e parâmetros das medidas de nanoindentação) é muito difícil determinar precisamente os valores de H e E exclusivamente dos filmes nanoestruturados.

A Figura 52 mostra as imagens de MEV das impressões das indentações e de suas bordas produzidas nos filmes 10NT-TT e 35NT-TT (carga máxima de 200 mN)¹⁰. Para ambos os filmes se observa que os nanotubos foram comprimidos sob a carga do penetrador esférico, e conseqüentemente a porosidade superficial diminui (ou aumenta a densidade). Portanto ocorreu a densificação dos filmes nanoestruturados, tal como observado em outros trabalhos que utilizaram penetradores cônico e Berkovich [46,63]. Comparando-se as impressões dos filmes nanoestruturados, a área projetada para o filme 10NT-TT é maior do que para o filme 35NT-TT, confirmando que os filmes têm diferentes valores de dureza [178].

¹⁰ Não foi possível localizar as impressões de nanoindentação dos ensaios realizados com a carga máxima de 10mN devido ao seu tamanho extremamente pequeno, uma vez que a carga é baixa.

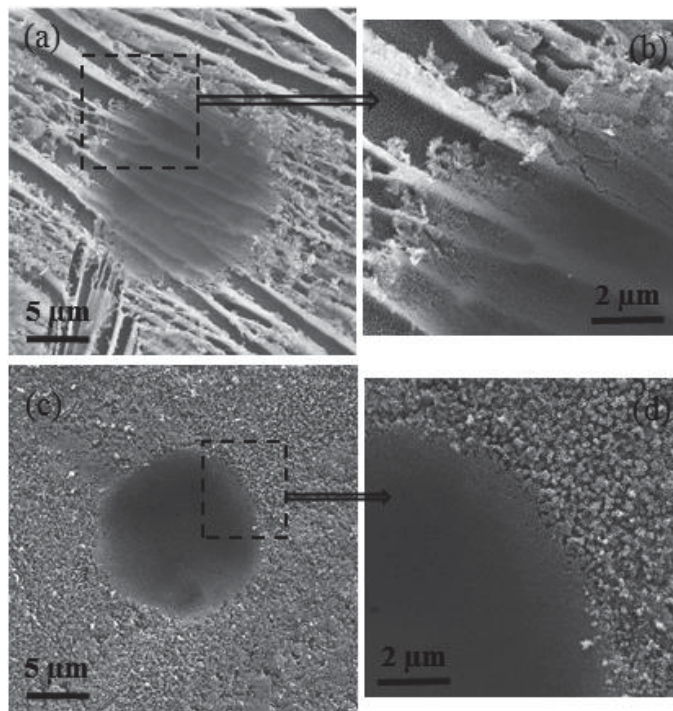


Figura 52 - Imagens de MEV em diferentes magnificações das impressões da ponta esférica obtidas com carga máxima de 200 mN nos filmes nanoestruturados: (a-b) 10NT-TT e (c-d) 35NT-TT.

Na Figura 53 são mostradas as típicas curvas médias de carregamento e descarregamento obtidas com uma ponta esférica e cargas máximas de 10 mN e 200 mN para substratos polidos (Ti-cp e ligas Ti-Nb) e filmes nanoestruturados. Quanto ao comportamento dos substratos polidos verifica-se um comportamento elasto-plástico [147], sendo que quando aplicada a carga de 10 mN com a redução do módulo de elasticidade devido à adição de Nb há uma maior recuperação elástica da superfície dos metais. Este comportamento se confirma, de forma mais discreta, nas curvas médias de carregamento e descarregamento obtidas com carga máxima de 200 mN. A profundidade de penetração da ponta do indentador é maior para os filmes nanoestruturados, portanto a resistência mecânica dos filmes é baixa [147], em comparação com os substratos polidos para ambas as cargas aplicadas. Os filmes revelaram um comportamento plástico em todas as situações analisadas [147]. Comparando-se os filmes nanoestruturados, o filme 35 NT-TT mostrou uma deformação plástica menor do que o filme 10NT-TT, devido à menor profundidade de contato atingida pela da ponta do indentador e menor área de impressão residual (Figura 52).

Para as curvas de carregamento/descarregamento dos filmes, assim como observado por perfis de E e H, a penetração da ponta ultrapassa o limite de 10% da

espessura dos filmes nanoestruturados. No entanto, as curvas de carregamento não ultrapassam a espessura dos filmes, que são aproximadamente 1,5 μm e 2,0 μm , para filmes 10NT-TT e 35NT-TT, respectivamente. A profundidade atingida pela carga de 200 mN foi maior, em relação à carga de 10 mN. Portanto, se forem empregadas cargas mais elevadas, possivelmente os valores de H e E dos filmes atingirão os valores dos substratos, tal como observado nos ensaios de nanoindentação de nanotubos crescidos sobre o Ti-cp [63].

O detalhe da Figura 53.a destaca a presença de descontinuidades nas curvas de carregamento dos filmes nanoestruturados, indicando que podem ter contribuições de formação de trincas, delaminação e deformação plástica nos filmes [97,145]. Para o filme 10NT-TT a inflexão na curva de carregamento é evidente em $\sim 0,5 \mu\text{m}$, portanto ainda na região onde a morfologia do filme é composta por lamelas (espessura de 0,7 μm). Para o filme 35NT-TT, a partir de $\sim 0,14 \mu\text{m}$ ocorre a inflexão na curva de carregamento.

Com base nos resultados e análise das Figura 51-53 as propriedades mecânicas dos filmes nanoestruturados são diferentes. A significativa redução no valores de H e E, para ambos os filmes, é devido a estrutura porosa. Os resultados estão em acordo com os valores de H e E para nanotubos sumarizados por LI et al., 2018 [62], e os relatados por Alves et al., 2018 [115]. Entretanto, não é possível comparar diretamente os resultados de diferentes trabalhos, pois as propriedades mecânicas dos filmes nanoestruturados dependem da espessura e composição do filme, assim como de todos os parâmetros experimentais empregados para o crescimento dos filmes e seleção de parâmetros para execução das medidas de nanoindentação [62].

Apesar do filme 10NT-TT ser composto por lamelas e tubos, as duas morfologias distintas não revelaram diferentes contribuições nas propriedades mecânicas, sendo este filme frágil, possivelmente devido à sua baixa cristalinidade. O filme 35NT-TT é composto por óxidos cristalinos de Ti e Nb, e está aderido ao substrato pela camada de óxido compacto, característica que contribui para resistência mecânica do filme. Um filme estando bem aderido ao substrato poderá reduzir a deformação plástica, e dificultar a ação de penetração a ponta do indentador durante os ensaios de nanoindentação [115].

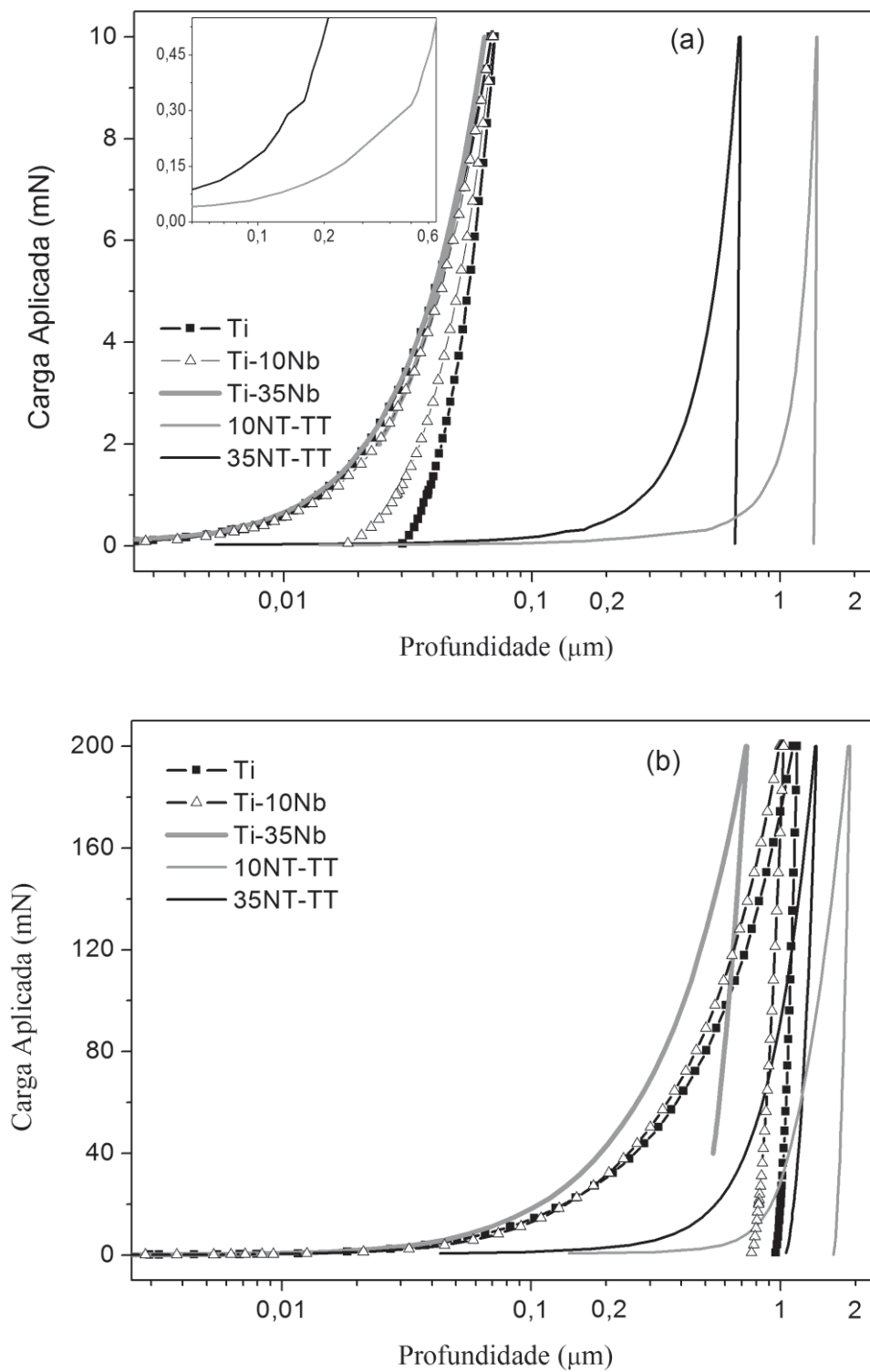


Figura 53 - Curvas de carregamento e descarregamento para substratos polidos (Ti-cp e ligas Ti-Nb) e filmes nanoestruturados obtidas com uma ponta esférica e cargas máximas de: 10 mN (a) e 200 mN (b).

Quanto as propriedades mecânicas, o filme 35NT-TT mostrou melhor desempenho do que o filme 10NT-TT. Em comparação com os valores de H e E dos

substratos polidos, o filme 35NT-TT mostrou uma significativa redução no valores de H e E. Embora a situação ideal seja que um filme tenha maior H e menor E, em relação ao substrato metálico, a fim de evitar danos no filme e conseqüentemente a exposição do substrato ao fluido corporal [62,115,178]. A redução do módulo de elasticidade pode contribuir para melhorar a compatibilidade biomecânica da liga Ti-35Nb, a qual mostrou elevados valores de H e E. A aproximação do módulo de elasticidade ao valor do osso (10-40 GPa) pode contribuir para a estabilidade do implante devido à criação de uma interface contínua que suporta as tensões quando o osso e o implante estão osseointegrados, ou seja, agem como uma única estrutura [62,115,178]. Desta forma, evita que ocorra a reabsorção óssea na interface óssea do implante. A estrutura porosa dos nanotubos crescidos sobre a liga Ti-35Nb melhorou o módulo de elasticidade, além disso pode contribuir para a biocompatibilidade e biotividade do material [62,115,178].

5.2.7 Ensaio de Nanorisco

A análise da adesão dos filmes nanoestruturado foi realizada a partir da análise dos perfis da carga (antes, durante e depois da carga ser aplicada) *versus* deslocamento da ponta esférica em conjunto com o perfil composicional obtido com a análise de EDS ao longo do risco obtido, para verificar possíveis mudança na composição química; relacionando com os aspectos morfológicos observados nas imagens de MEV.

As Figura 54 e 55 mostram os perfis dos nano riscos produzidos no filme 10NT-TT e da liga Ti-10Nb polida com cargas crescentes de 0- 200 mN e 0-500 mN, respectivamente. Nas figuras 54.c e 55.c são mostradas as análises EDS no modo de linha obtido sobre o risco produzido com as diferentes cargas utilizadas. As imagens de MEV dos riscos produzidos com cargas crescentes de 0- 200 mN e 0-500 mN no filme 10NT são mostradas nas figuras 56 e 57, respectivamente.

Para ambas as condições analisadas, os perfis antes do carregamento obtenção dos riscos correspondem às superfícies rugosas, devido à morfologia irregular do filme 10NT-TT.

Os perfis de durante e após o carregamento da carga de 200 mN (Figura 54.a) mostram que o filme 10NT-TT é frágil, à distância de ~40 μm (18 mN) e ~100 μm (79

mN) a profundidade de penetração corresponde a espessura das somente das lamelas e lamelas + nanotubos, respectivamente.

Em $\sim 20 \mu\text{m}$ (20 mN) a profundidade de penetração dos perfis de durante e após o carregamento da carga de 500 mN (figura 55) atingem o limite da espessura do filme (lamelas + nanotubos). Para ambas cargas aplicadas, a profundidade máxima atingida é semelhante aos valores obtidos nos perfis da liga polida (Figura 54.b e 55.b), indicando que o filme foi removido do substrato.

O perfil composicional obtido por EDS (Figura 54.c e 55.c) indica que o filme 10NT-TT foi removido do substrato, há uma redução significativa nas contagens de oxigênio e um aumento nas contagens de Ti a partir de $\sim 45 \mu\text{m}$ (Figura 54.c) e $\sim 53 \mu\text{m}$ (Figura 55.c), para os riscos produzidos com as cargas crescentes de 200 mN e 500 mN, respectivamente.

As figuras 56 e 57 mostram as imagens de MEV do ensaio de nanorisco para realizar a análise das características morfológicas do risco realizado no filme 10NT-TT com cargas máximas de 200 mN e 500 mN, respectivamente. As setas nas imagens de MEV, figuras 56.a e 57.a, mostram as regiões dos riscos a partir de onde o filme foi removido conforme a análise EDS.

Para ambas as condições de cargas empregadas, as diferentes regiões analisadas por MEV (figuras 56 e 57) mostram o acúmulo de material nas bordas e fragmentos do filme no entorno do risco, não foram observadas a formação de trincas. O filme foi removido do substrato, conforme evidenciado pelas imagens de elétrons-retro espalhados, em acordo com a análise EDS.

Para as diferentes cargas empregadas, os riscos produzidos sobre o filme 10NT-TT revelaram um comportamento semelhante ao da liga Ti-10Nb sem tratamento superficial, sendo observado a formação de *pile-up*, o acúmulo de material no final do risco e um comportamento abrasivo no interior do risco. Desta forma, o filme 10NT-TT não promoveu alterações significativas em relação ao seu substrato nos ensaios de nanorisco.

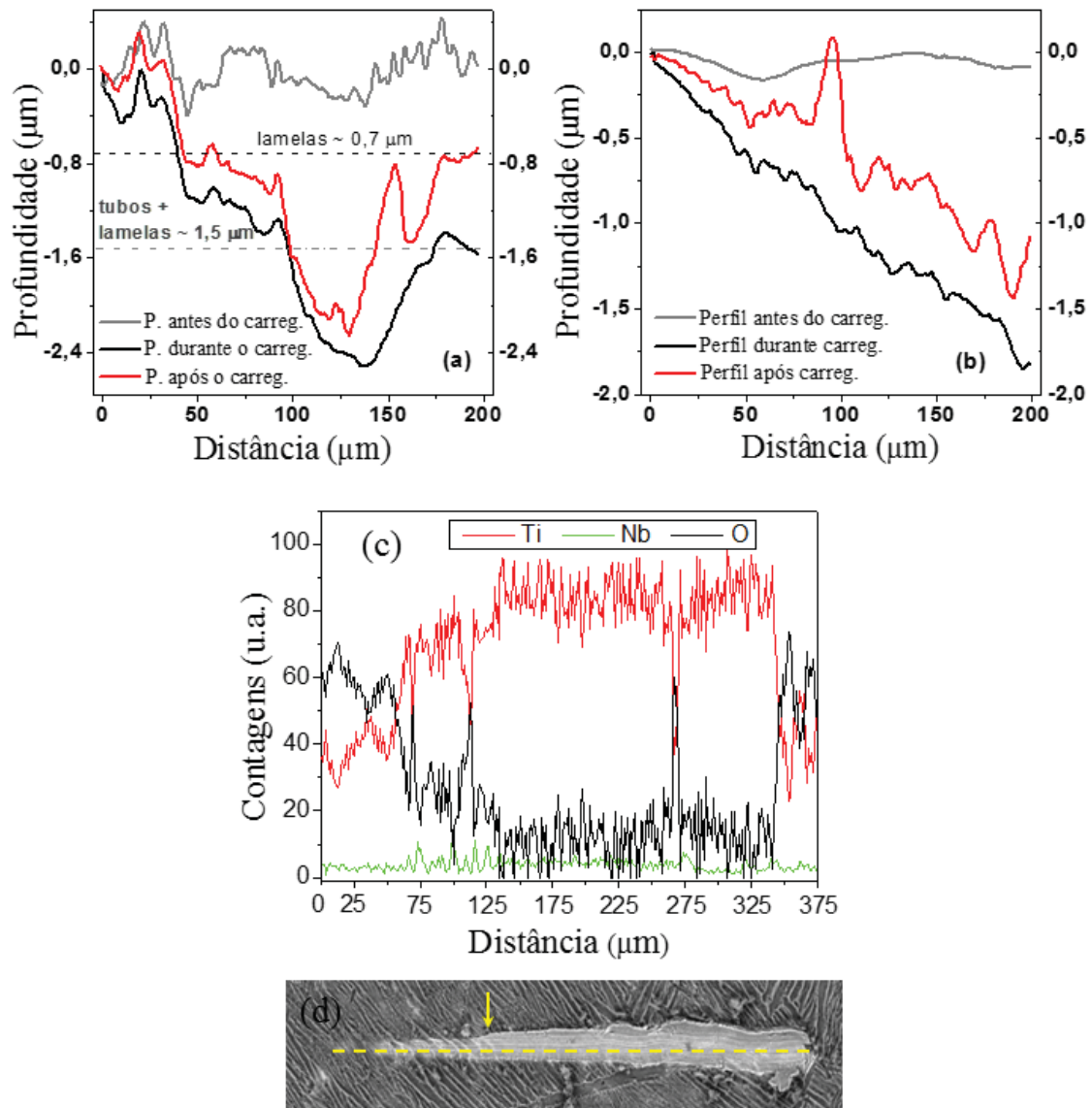


Figura 54 - Perfis dos nanoriscos produzidos com cargas crescentes de 0- 200 mN sobre: (a) filme nanoestruturado crescido sobre a liga Ti-10Nb e (b) liga Ti-10Nb polida. Análise EDS no modo de linha obtido sobre o risco produzido com a carga máxima de 200 mN (c). A linha pontilhada na imagem de MEV do risco (d) corresponde a região analisada por EDS em (c).

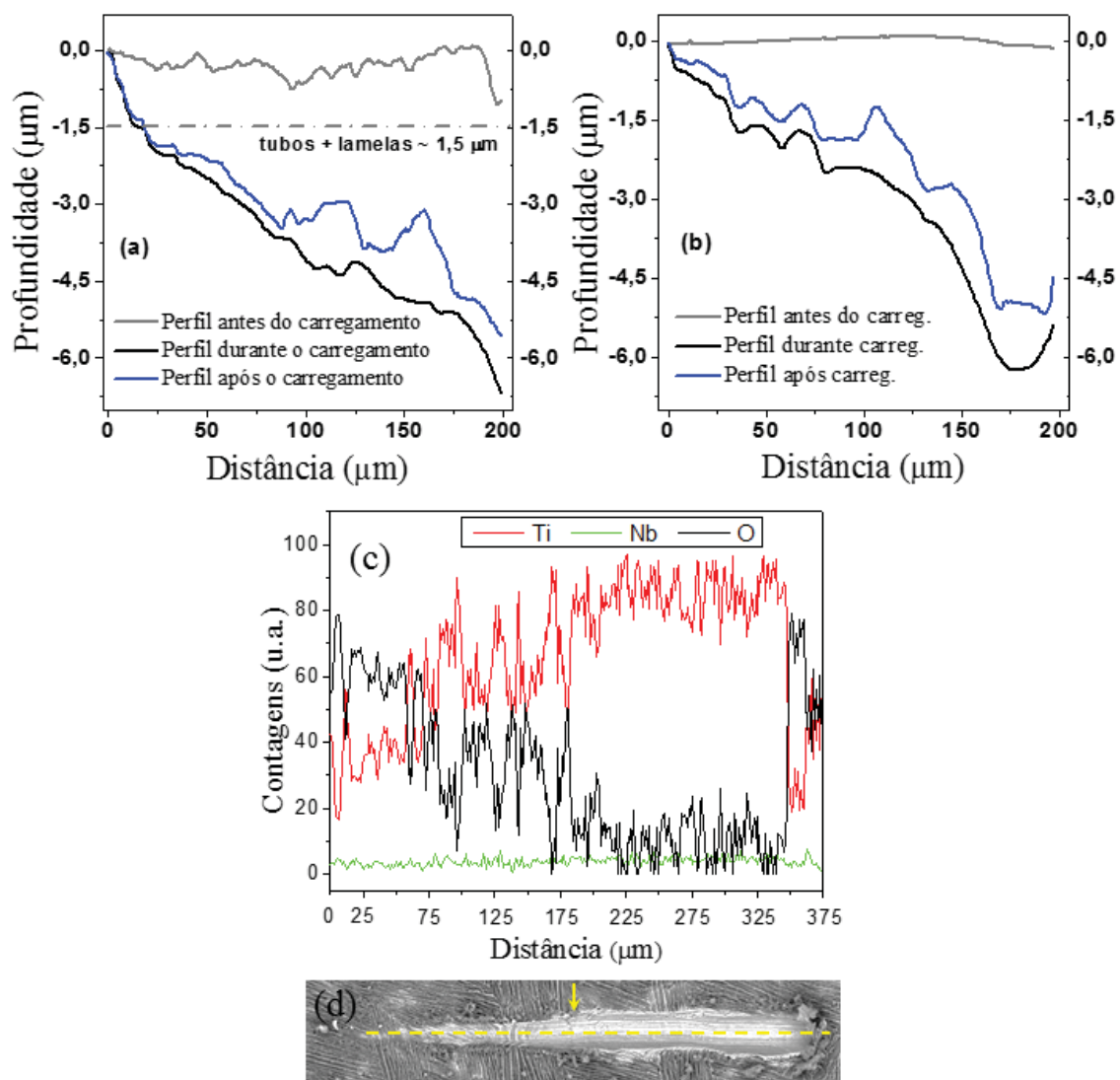


Figura 55 -Perfis dos nanoriscos produzidos com cargas crescentes de 0- 500 mN sobre: (a) filme nanoestruturado crescido sobre a liga Ti-10Nb e (b) liga Ti-10Nb polida. Análise EDS no modo de linha obtido sobre o risco produzido com a carga máxima de 500 mN (c). A linha pontilhada na imagem de MEV do risco (d) corresponde a região analisada por EDS em (c).

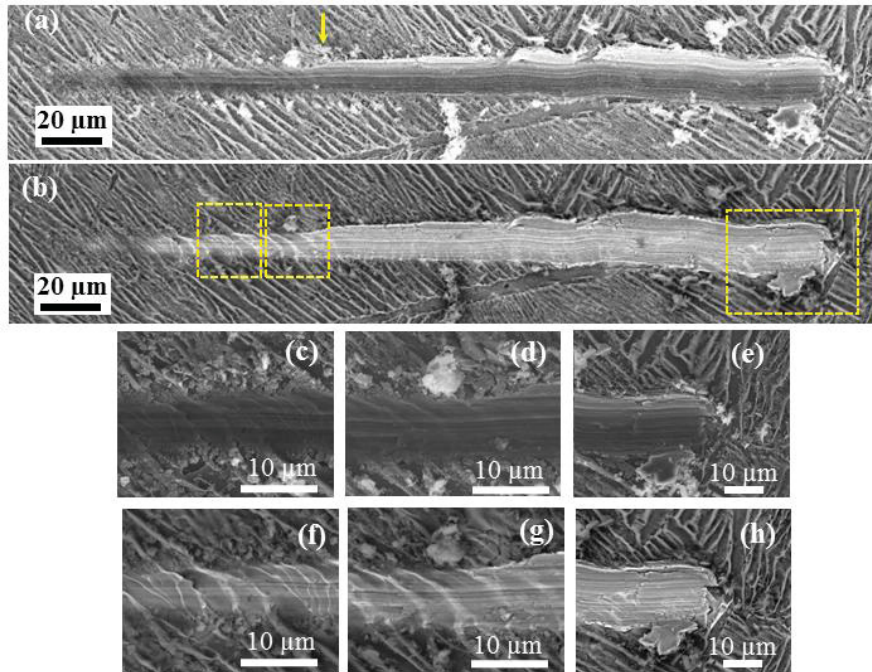


Figura 56 - Imagens de MEV do ensaio de nanorisco realizado no filme crescido sobre a liga Ti-10Nb com cargas crescentes de: 0- 200 mN (a). A seta em (a) indica a região onde o substrato foi exposto. As imagens (c-e) e (f-h) são ampliações do começo e fim da imagem (a), conforme indicado nos quadrados em (b). Imagens (a, c, d, e) foram obtidas com elétrons secundários, e as imagens (b, f, g, h) com elétrons retro-espalhados.

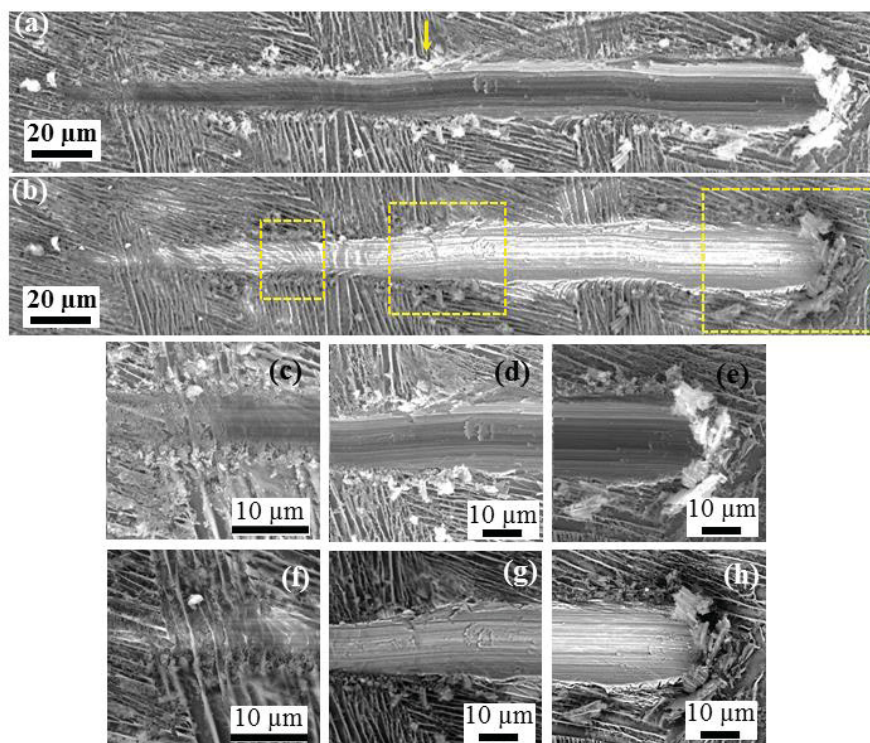


Figura 57 - Imagens de MEV do ensaio de nanorisco realizado no filme crescido sobre a liga Ti-10Nb com cargas crescentes de: 0- 500 mN (a). A seta em (a) indica a região onde o substrato foi exposto. As imagens (c-e) e (f-h) são ampliações aproximadamente do começo/meio/fim da imagem (a), conforme indicado nos quadrados em (b). Imagens (a, c, d, e) foram obtidas com elétrons secundários, e as imagens (b, f, g, h) com elétrons retro-espalhados.

As figuras 58 e 59 mostram os perfis dos nano riscos produzidos no filme 35NT-TT e da liga Ti-35Nb polida com cargas crescentes de 0- 200 mN e 0-500 mN, respectivamente. Nas figuras 58.c e 59.c são mostradas as análises EDS no modo de linha obtido sobre o risco produzido com as diferentes cargas utilizadas. As imagens de MEV dos riscos produzidos com cargas crescentes de 0- 200 mN e 0-500 mN no filme 35NT-TT são mostradas nas figuras 60 e 61, respectivamente.

Os perfis antes do carregamento obtenção dos riscos, corresponde às superfícies rugosas, devido a morfologia irregular do filme 35NT-TT. Na distância $\sim 150 \mu\text{m}$ (63 mN) a profundidade atingida pela ponta esférica no perfil de durante o carregamento da carga de 200 mN (figura 58.a) corresponde à espessura do filme 35NT-TT. Para a carga de 500 mN (figura 61.a), em $\sim 81 \mu\text{m}$ (76 mN) a ponta do indentador atinge o substrato; as profundidades máximas atingidas pelos perfis dessa carga são semelhantes ao da liga Ti-35Nb sem tratamento superficial (figura 61.b).

O perfil composicional obtido por EDS (figura 58.c) do risco produzido com a carga de 200 mN mostra que há uma contínua contagem dos elementos que compõem o filme 35-NT-TT e seu substrato (Ti, Nb, O e P), sendo em $\sim 350 \mu\text{m}$ foi observada uma pequena redução nas contagens de Ti, Nb e O, possivelmente relacionada a irregularidades do substrato e/ou filme.

As imagens de MEV do risco produzido com cargas de até 200 mN (figura 60), mostram que parte mais externa do filme foi removida, devido à presença de fragmentos do filme ao redor do risco e que o filme remanescente revelou um comportamento abrasivo. As imagens obtidas com elétrons retro-espalhados do risco (figura 560.b) e de suas diferentes regiões analisadas (figuras 60.f-h) confirmam que o substrato não foi exposto.

A análise EDS do risco produzido com a carga de 500 mN (figura 50.c) não revelou a contribuição de P, verifica-se a redução das contagens de O e o aumento das contagens de Ti e Nb em $\sim 92 \mu\text{m}$ e $295 \mu\text{m}$, indicando que possíveis danos correram no filme.

As imagens de MEV do risco produzido com cargas de até 500 mN (figura 59.c), mostram que parte do filme removido, na região indicada pelas setas na figura 59.a, correspondem no perfil do risco a $38 \mu\text{m}/ 42 \text{ mN}$ e $155 \mu\text{m}/ 155 \text{ mN}$. A partir dessa região, o filme foi quase que completamente removido, uma vez que as contagens de O são baixas e as imagens de elétrons retro-espalhados evidenciam a exposição do substrato.

A presença do filme 35NT-TT alterou significativamente o comportamento do mecânico da liga Ti-35Nb, pois não foi observado o deslocamento preferencial devido à presença da fase β e o comportamento abrasivo foi menos pronunciado, tal como observado na liga Ti-35Nb sem o tratamento superficial.

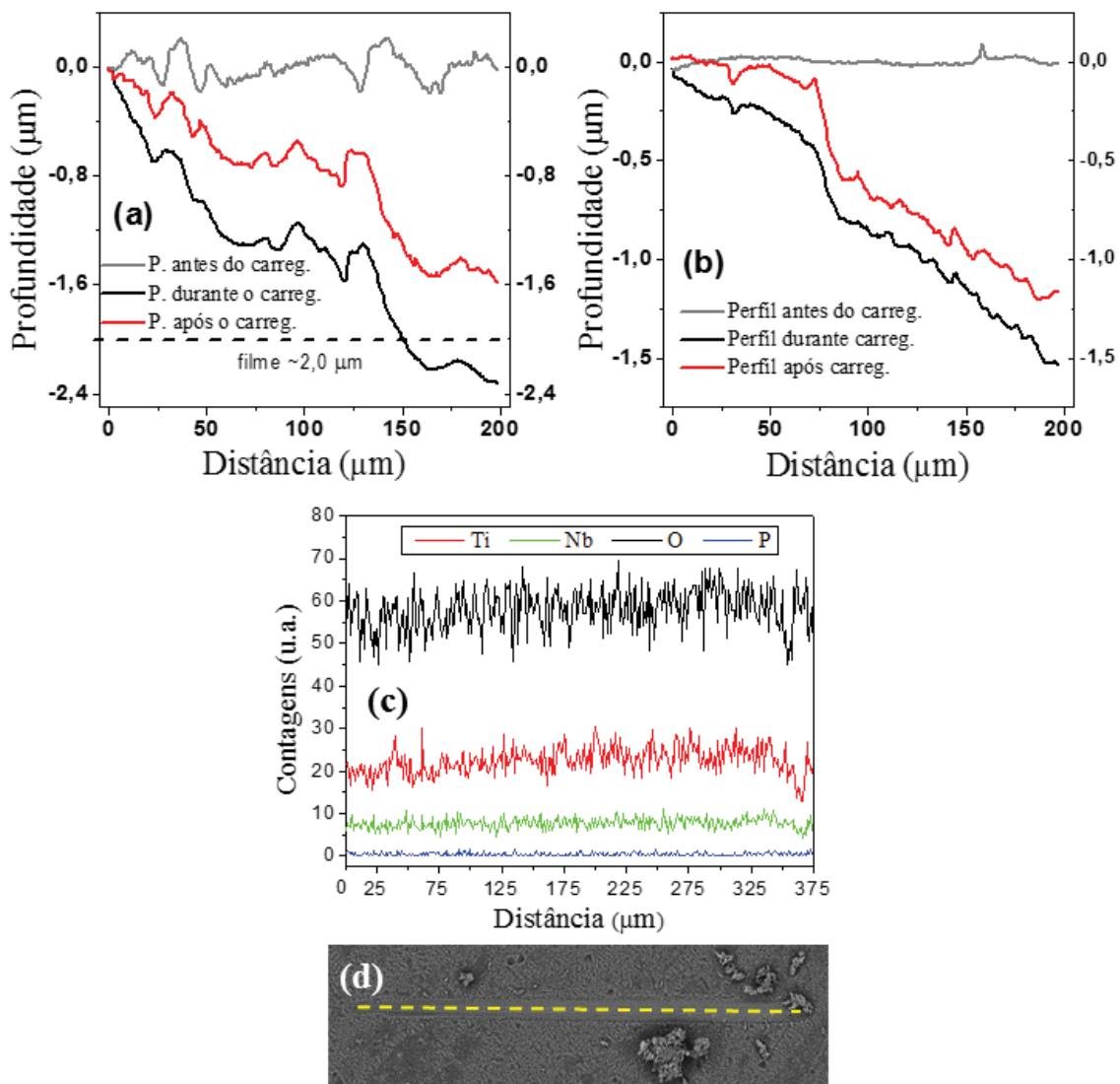


Figura 58 - Perfis dos nanoriscos produzidos com cargas crescentes de 0- 200 mN sobre: (a) filme nanoestruturado crescido sobre a liga Ti-35Nb e (b) liga Ti-35Nb polida. Análise EDS no modo de linha obtido sobre o risco produzido com a carga máxima de 200 mN (c). A linha pontilhada na imagem de MEV do risco (d) corresponde a região analisada por EDS em (c).

Os resultados dos ensaios de nanorisco estão em acordo com a literatura, que aponta que o tratamento térmico favorece a adesão de filmes nanoestruturados ao

substrato. A baixa adesão do filme 10NT-TT pode ser atribuída às características estruturais deste filme, pois é bem estabelecido que filmes amorfos com de baixa cristalinidade não têm bom adesão ao substrato. Enquanto, os resultados satisfatórios nos ensaios de nanorisco para o filme 35NT-TT podem ser atribuídos a presença dos óxidos cristalinos de Ti e Nb no filme 35NT-TT e da camada de óxido compacto crescido devido ao tratamento térmico aderiu os nanotubos na superfície da liga Ti-35Nb.

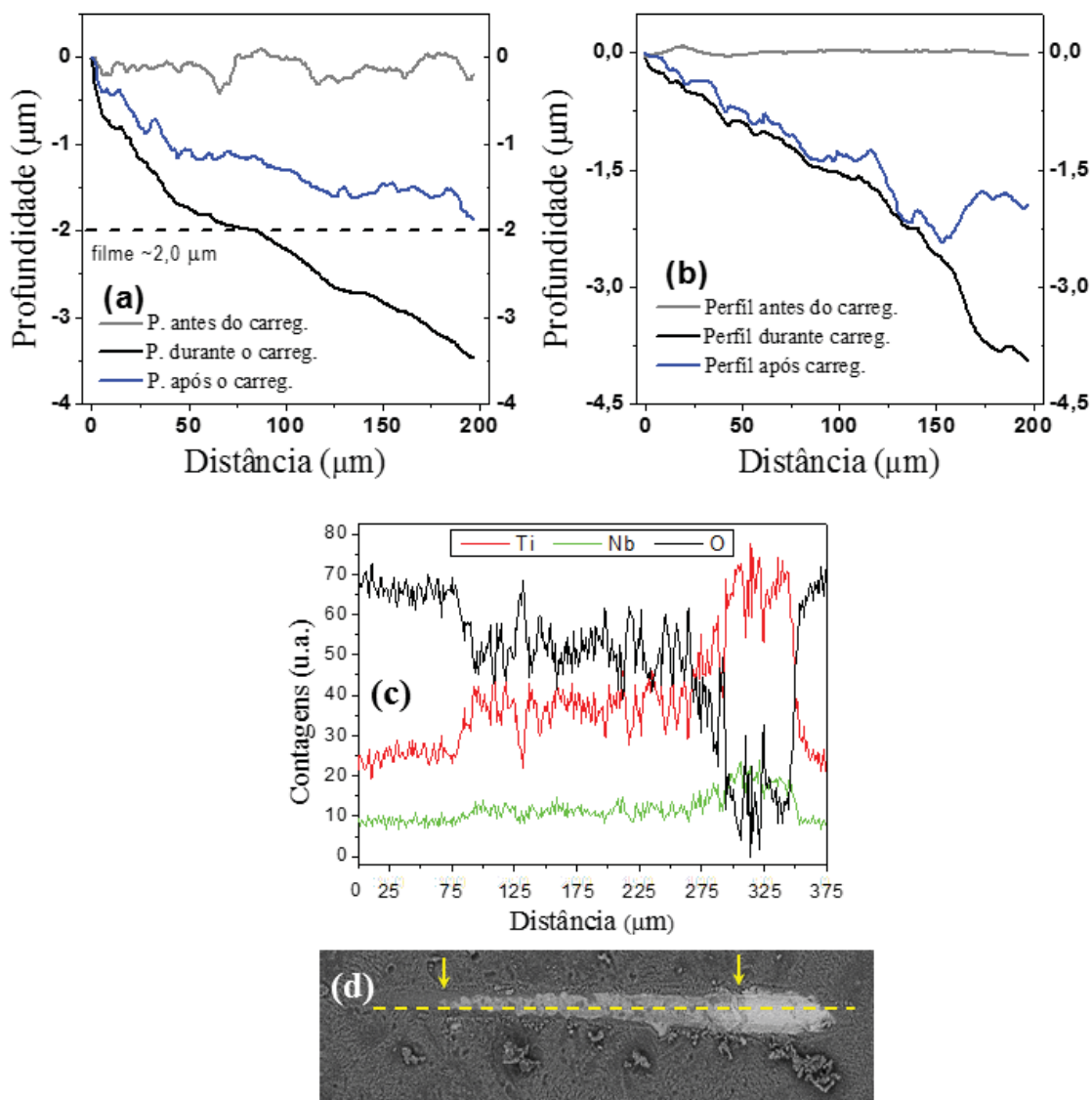


Figura 59 - Perfis dos nanoriscos produzidos com cargas crescentes de 0- 500 mN sobre: (a) filme nanoestruturado crescido sobre a liga Ti-35Nb e (b) liga Ti-35Nb polida. Análise EDS no modo de linha obtido sobre o risco produzido com a carga máxima de 500 mN (c). A linha pontilhada na imagem de MEV do risco (d) corresponde a região analisada por EDS em (c).

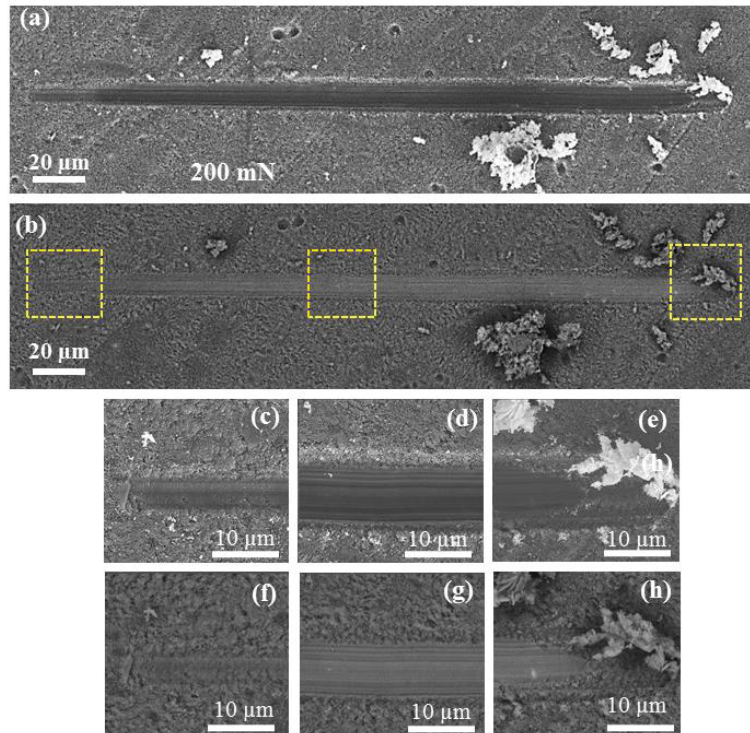


Figura 60 - Imagens de MEV do ensaio de nanorisco realizado no filme crescido sobre a liga Ti-35Nb com cargas crescentes de: 0- 200 mN (a). A seta em (a) indica a região onde o substrato foi exposto. As imagens (c-e) e (f-h) são ampliações do começo/meio/fim da imagem (a), conforme indicado nos quadrados em (b). Imagens (a, c, d, e) foram obtidas com elétrons secundários, e as imagens (b, f, g, h) com elétrons retro-espalhados.

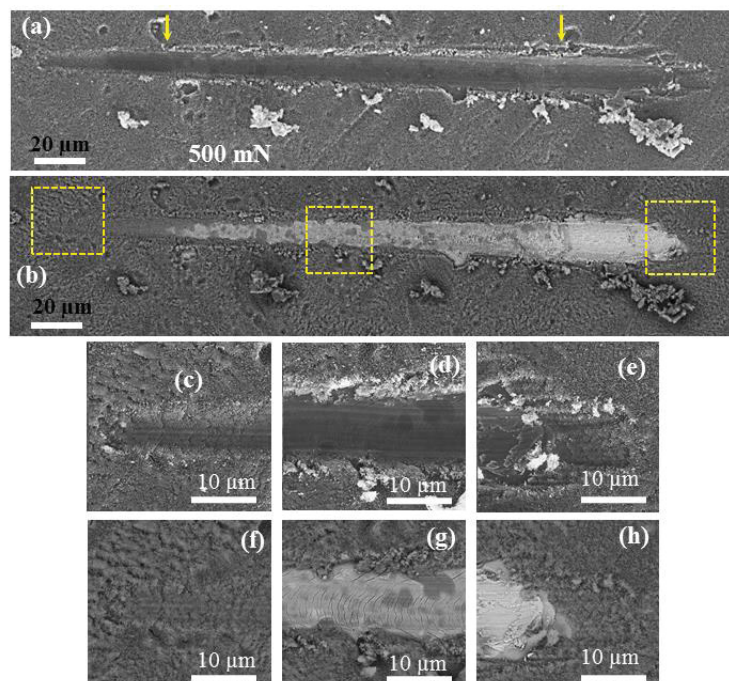


Figura 61 - Imagens de MEV do ensaio de nanorisco realizado no filme crescido sobre a liga Ti-135Nb com cargas crescentes de: 0-500 mN (a). A seta em (a) indica a região onde o substrato foi exposto. As imagens (c-e) e (f-h) são ampliações do começo/meio/fim da imagem (a), conforme indicado nos quadrados em (b). Imagens (a, c, d, e) foram obtidas com elétrons secundários, e as imagens (b, f, g, h) com elétrons retro-espalhados.

5.2.8 Tribocorrosão – Filmes Nanoestruturados

5.2.8.1 Potencial de circuito aberto (Eca)

A figura 62 mostra os ensaios de tribocorrosão dos filmes nanoestruturados (10NT-TT e 35NT-TT) em comparação com as ligas Ti-10Nb e Ti-35Nb polidas. Os filmes mostram valores de potencial acima de -0,2 V, sendo que cada filme mostra valores maiores de potencial do que o seu respectivo substrato polido. Portanto, estes resultados indicam que a superfícies nanoestruturadas tem uma melhor resistência à corrosão do que os óxidos nativos formados espontaneamente sobre os substratos.

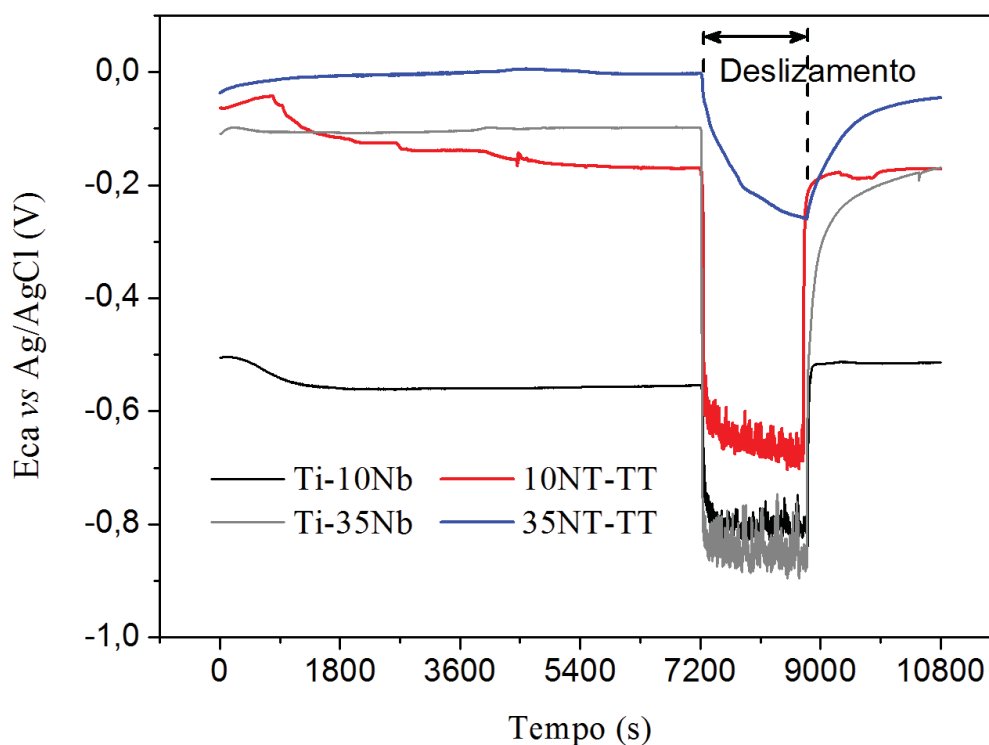


Figura 62 - Evolução do potencial de circuito aberto antes, durante e após testes de deslizamento para ligas Ti-Nb polidas e filmes nanoestruturados.

No período de deslizamento, verifica-se a queda potencial para os filmes crescidos sobre as ligas Ti-Nb. Durante o período de deslizamento, as superfícies de modificadas exibiram valores de potencial mais positivos do que os substratos polidos, indicando maior resistência à corrosão [105]. O filme 10NT-TT mostrou uma queda do potencial tendendo para o valor do Eca do substrato polido, indicando que possivelmente

o filme foi danificado. Os valores aproximados do Eca foram de -0,65 V e - 0,80 V para o filme 10NT-TT e para a liga Ti-10Nb, respectivamente, portanto possivelmente o filme 10NT-TT protegeu dos efeitos corrosivos do eletrólito. O filme 35NT-TT mostra uma queda lenta de potencial (- 0,005 à - 0,26 V) durante o período de deslizamento, possivelmente devido a danos na parte mais externa dos nanotubos que estavam em contato com a esfera de Al_2O_3 e que a parte remanescentes os nanotubos foi compactada. E ainda, a lenta queda de potencial indica que os nanotubos estão bem aderidos ao substrato, o que confirma que o tratamento térmico foi efetivo para crescer uma camada de óxido compacto entre a interface metal/filme, a qual ancora os nanotubos. Esta análise concorda com os resultados de [18,115] para tribocorrosão de filmes com nanotubos e com [112], que analisaram o comportamento de tribocorrosão de filmes anódicos, mesmo quando a camada porosa era removida o óxido compacto na interface metal/filme protegia o substrato contra a corrosão.

Finalizado o deslizamento os valores de potencial dos filmes tendem para valores próximos aos valores estabilizados anteriormente ao deslizamento, indicando um comportamento de repassivação nas trilhas de desgaste. O filme 35NT-TT atingiu um valor discretamente menor do Eca em relação ao inicialmente registrado antes do deslizamento, indicando que as características eletroquímicas na trilha de desgaste foram alteradas [18]. A área da trilha de desgaste pode ter perdido parte do filme anódico devido a aplicação da carga mecânica, sendo então ativado eletroquimicamente e sofrendo corrosão [18].

Os resultados da Figura 62 indicam que os filmes em relação aos seus substratos sem tratamento superficial apresentaram melhor resistência à corrosão em solução tampão fosfato, o que pode ser atribuído aos óxidos (TiO_2 , NbO_2 e Nb_2O_5) presentes em cada filme conforme as análises DRX e Espectroscopia Raman. No filme 35NT-TT há uma maior contribuição de óxidos cristalinos, o que lhe conferiu melhor resistência à corrosão em solução PBS [12,18,105].

5.2.8.2 Coeficiente de Atrito

As figuras 63 e 64 mostram a evolução do coeficiente de atrito, juntamente com os dados potencial de circuito aberto, durante o período de deslizamento da esfera de Al_2O_3 contra os filmes nanoestruturados 10NT-TT e 35NT-TT. As curvas de Eca são as mesmas Figura 62, porém nas figuras 63 e 642 é evidenciado os dados do Eca durante período de deslizamento e correlacionado com o coeficiente de atrito.

A Figura 63 mostra o coeficiente de atrito para a liga Ti-10Nb em comparação com os dados do filme 10NT-TT. O coeficiente de atrito do filme 10NT-TT passa por um período de acomodação, em seguida é atingido um valor de estado estacionário em torno de 0,48. O valor do coeficiente de atrito para a liga Ti-10Nb polida é praticamente igual ao filme 10NT-TT, o que indica que possivelmente todo o filme nanoestruturado foi removido e o substrato exposto aos efeitos corrosivos de eletrólito. As oscilações nos valores do coeficiente de atrito para 10NT-TT podem ser atribuídas às sucessivas depassivações/repassivações do substrato Ti-10Nb (considerando a remoção completa do filme 10NT-TT), pois as oscilações também são observadas nos valores de Eca.

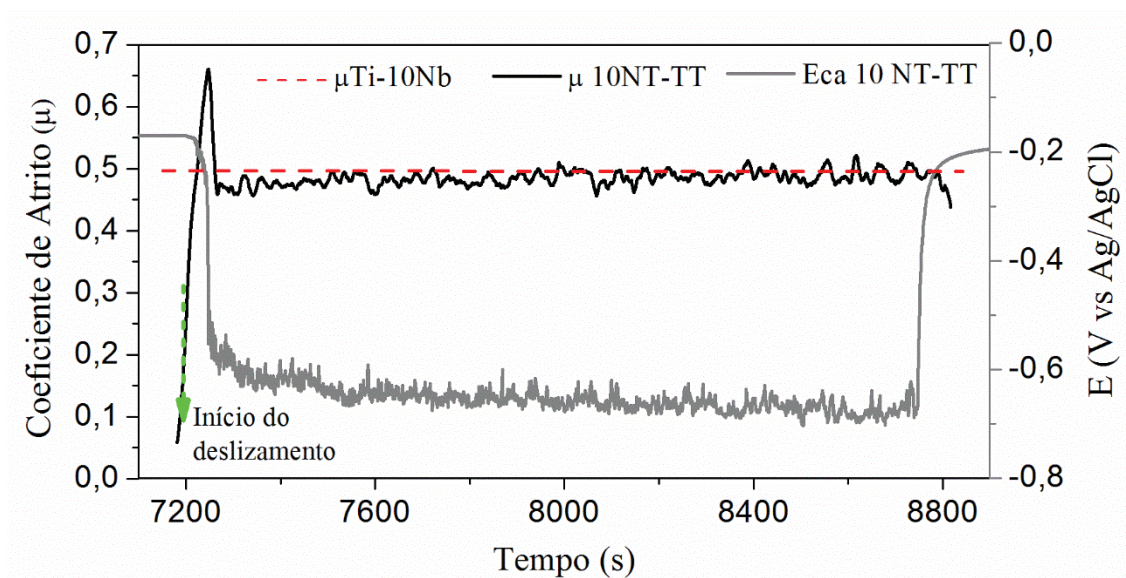


Figura 63 - Coeficiente de atrito e evolução do potencial de circuito aberto durante o deslizamento sobre o filme nanoestruturado 10NT-TT. A linha pontilhada em (a) corresponde ao valor médio do coeficiente de atrito da liga Ti-10Nb.

A Figura 64 mostra o coeficiente de atrito para o filme 35NT-TT em comparação com valores médios da liga Ti-35Nb. O coeficiente de atrito filme 35NT-TT passa por um rápido período de acomodação nos instantes iniciais, e observa-se uma contínua redução nos valores do coeficiente de atrito até aproximadamente 8400 s, a partir deste ponto o coeficiente de atrito se estabiliza próximo a 0,45. A contínua redução nos valores também é verificada para o Eca. Os dados da Figura 64 indicam que as características eletroquímicas e possivelmente na morfologia do filme 35NT-TT na região da trilha de desgaste foram alteradas [18,105]. No entanto, como não houve oscilações nos valores do coeficiente de atrito, então provavelmente não houve a formação de *debris* atuando como terceiro corpo. Os valores do coeficiente de atrito do filme 35NT-TT são inferiores ao da liga Ti-35Nb polida, indicando que o filme protegeu o substrato e que não ocorreu a exposição deste ao eletrólito. E ainda, como consequência de um baixo coeficiente de atrito, filmes crescidos sobre metais podem mostrar uma baixa taxa de desgaste [126]. Por fim, o valor médio do coeficiente de atrito do filme 35NT-TT são semelhantes aos valores medidos para pares de nanotubos de TiO₂/alumina em ensaios de tribocorrosão relatados na literatura [45,49,115].

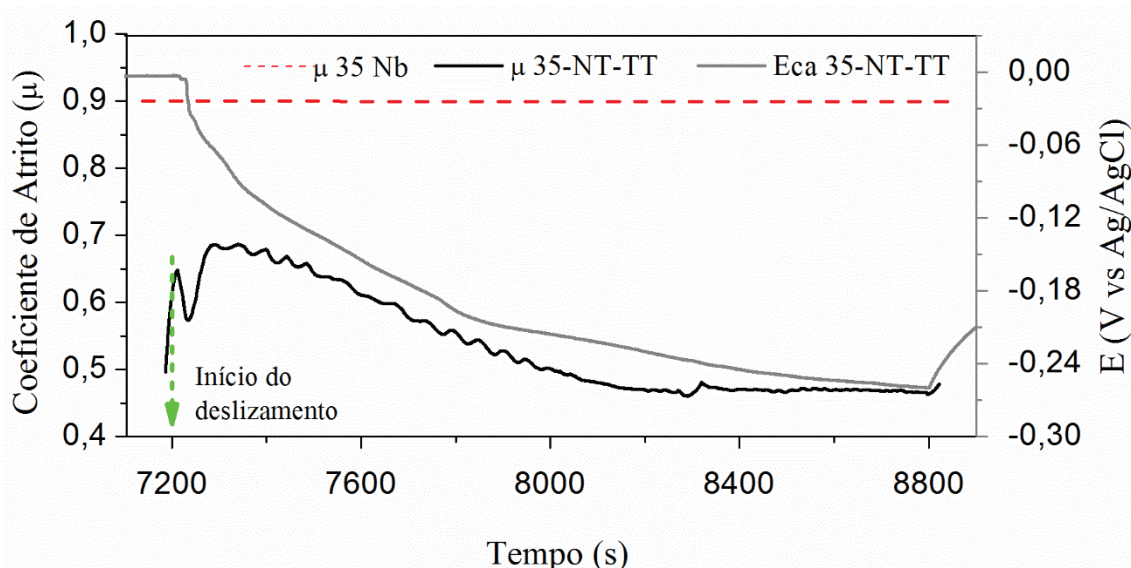


Figura 64 - Coeficiente de atrito e evolução do potencial de circuito aberto durante o deslizamento sobre o filme nanoestruturado 35NT-TT. A linha pontilhada em (a) corresponde ao valor médio do coeficiente de atrito da liga Ti-35Nb.

5.2.8.3 Caracterização Morfológica das Trilhas de Desgaste

As figuras 65 a-d mostram o centro da trilha de desgaste e as figuras 65 e-h mostram a borda da trilha de desgaste, em diferentes regiões e ampliações, da superfície com filme 10NT-TT.

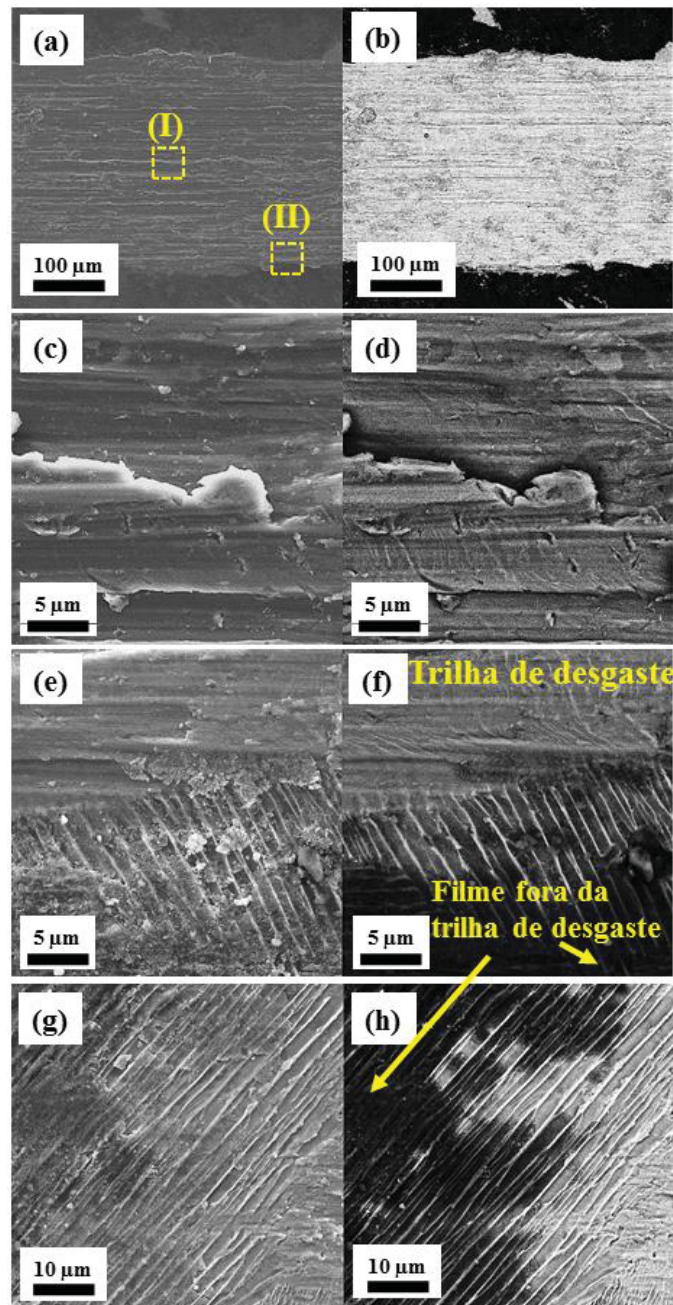


Figura 65 - Micrografias de MEV mostrando a morfologia da trilha de desgaste do filme nanoestruturado crescido sobre a liga Ti-10Nb após ensaios de tribocorrosão: região central da trilha de desgaste (a-d) e borda da trilha de desgaste (e-h). Imagens (a, c, e, g) foram obtidas com elétrons secundários, e as imagens (b, d, f, h) com elétrons retro-espalhados.

Em todas as imagens (figuras 65) direção de deslizamento é sempre considerada horizontal. O filme foi completamente removido e o substrato foi exposto, conforme evidenciado pelas imagens de MEV obtidas com elétrons retro-espalhados. E as imagens da borda da trilha (figura 65.e-h) confirmam que ocorreu a remoção do filme 10NT-TT durante o ensaio de tribocorrosão. As imagens das figuras 65.a-d mostram um comportamento de desgaste similar ao da liga Ti-10Nb polida, sendo que é observada uma menor formação de *debris*. Estes resultados estão em acordo com as características das propriedades mecânicas e ensaios de nanorisco desse filme, o qual é frágil.

A figura 66 a mostra o centro da trilha de desgaste, enquanto que as figuras 66. c-f mostram a borda da trilha de desgaste, em diferentes regiões e ampliações, da superfície com nanotubos crescidos sobre a liga Ti-35Nb.

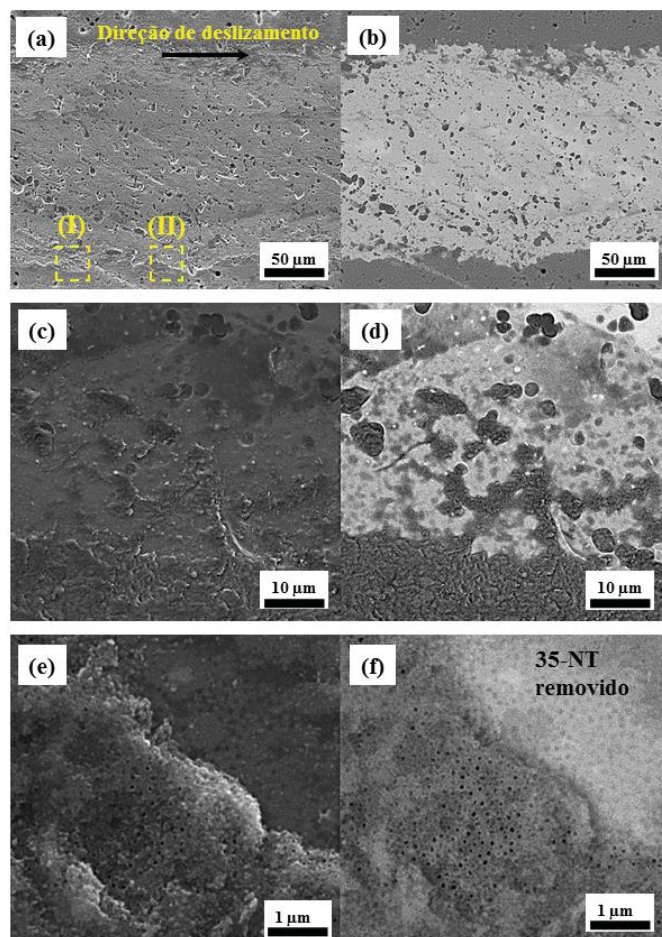


Figura 66 - Micrografias de MEV mostrando a morfologia da trilha de desgaste do filme nanoestruturado crescido sobre a liga Ti-35Nb após ensaios de tribocorrosão: região central da trilha de desgaste (a-b). Os quadrados pontilhados (I) e (II) na imagem (a) corresponde às ampliações em (c-d) e (e-f), respectivamente. As imagens (a, c, e, g) foram obtidas com elétrons secundários, e as imagens (b, d, f, h) com elétrons retro-espalhados.

Em todas as imagens (figuras 66 e 67) direção de deslizamento é sempre considerada horizontal. O filme não foi completamente removido e o substrato não foi exposto, como confirmado pelas imagens de MEV obtidas com elétrons retro-espalhados. As imagens de MEV não revelaram mecanismos de desgaste abrasivo ou adesivo, os nanotubos foram compactados na superfície, e atuaram como lubrificante para o deslizamento da esfera de alumina. Embora a dureza do filme 35NT-TT seja baixa, somente a parte externa do filme foi danificada durante o deslizamento, de acordo com os resultados da literatura [18,115] para trilhas de desgaste de matrizes de nanotubos crescidas sobre o Ti-cp.

A figura 67 mostra a borda da trilha de desgaste em diferentes ampliações e regiões, as figuras 37 e-f mostram regiões da borda e evidenciam que há pequenas fissuras de algumas áreas próximas das bordas da trilha de desgaste, porém são regiões muito pequenas.

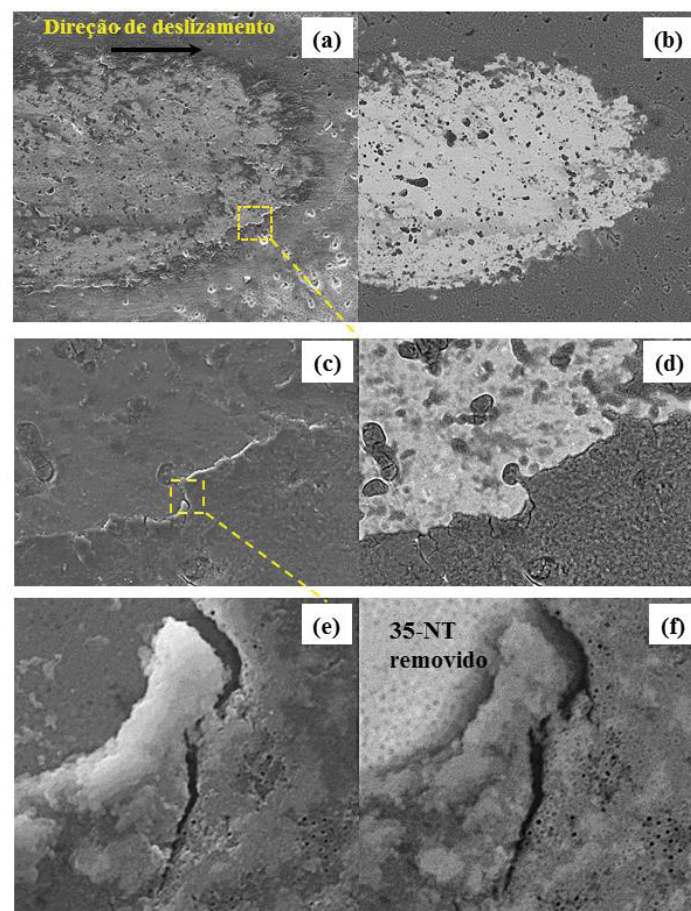


Figura 67 - Micrografias de MEV mostrando a morfologia da borda da trilha de desgaste do filme nanoestruturado crescida sobre a liga Ti-35Nb após ensaios de tribocorrosão. O quadrado pontilhado em (a) e (c) corresponde as ampliações em (c) e (e), respectivamente. As imagens (a, c, e, g) e (b, d, f, h) foram obtidas com elétrons secundários e retro-espalhados, respectivamente.

Nas imagens de baixa magnificação (figura 67 a-b) não foi observado o deslocamento do filme em torno da trilha de desgaste, tal como observado por ALVES et al., 2017 [18]. Os autores atribuíram o intenso deslocamento ao redor da trilha de desgaste, observado em baixa magnificação, à falta de adesão do filme no substrato, e a presença de trincas devido à degradação do filme pelo desgaste por fadiga e delaminação do filme. Portanto considerando as características da trilha de desgaste das figuras 66 e 67 com resultados da literatura que analisaram a adesão trilhas de desgaste de nanotubos, o filme 35NT-TT revelou um comportamento de óxido protetor e bem aderido ao substrato da liga Ti-35Nb polida, tal como observado no ensaios de nanorisco.

5.2.8.4 Análise EDS das Trilhas de Desgaste

A Figura 68 mostra o perfil composicional da trilha de desgaste após o ensaio de tribocorrosão do filme 10NT-TT obtido por EDS. A linha tracejada na micrografia corresponde à região analisada. Os dados mostram a contribuição dos elementos do substrato (Ti e Nb), e a presença de oxigênio apenas nas regiões fora da trilha de desgaste (~ 0-200 μm e 1000 a 1200 μm), as quais correspondem ao filme. As oscilações das contagens de Ti e O podem ser atribuídas ao acúmulo de material devido aos processos de desgaste (abrasivo, adesivo e por oxidação), uma vez que não há filme remanescente; conforme confirmado pela imagem de elétrons retro-espalhados (Figura 68.b). Apesar do filme 10 NT-TT ter sido completamente removido, possivelmente conferiu uma proteção ao substrato, pois não foi detectado Al na análise EDS proveniente da esfera de Al_2O_3 , tal como observado para a liga Ti-10Nb polida.

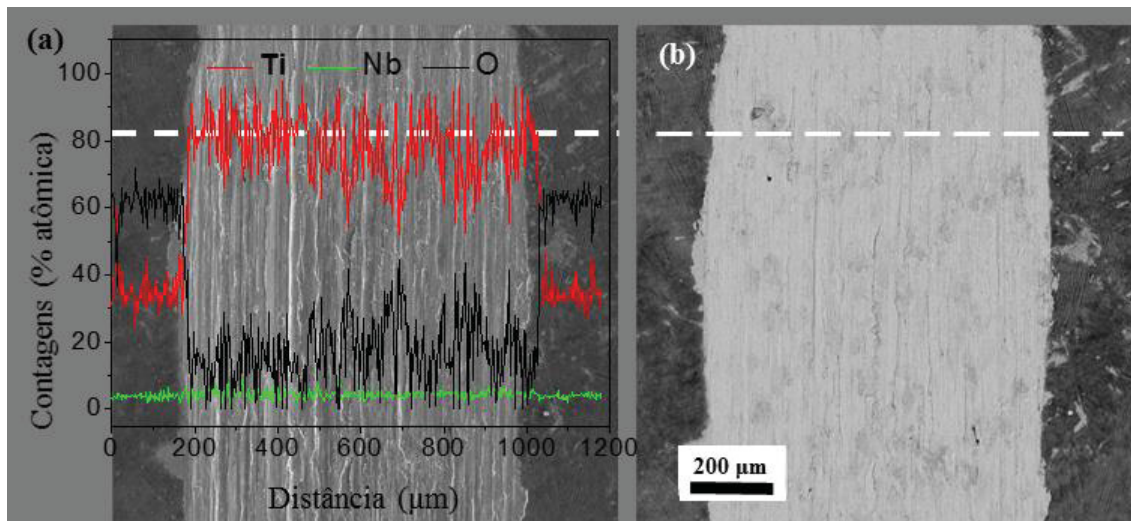


Figura 68 - Espectro EDS dos elementos (Ti, Nb e O) do filme nanoestruturado 10NT-TT no modo de linha obtidos na trilha de desgaste na região da linha pontilhada branca. As imagens (a) e (b) foram obtidas com elétrons secundários e com elétrons retro-espalhados, respectivamente.

A Figura 69 mostra o perfil composicional obtido por análise EDS da trilha de desgaste após o ensaio de tribocorrosão do filme 35NT-TT. A linha tracejada na micrografia corresponde a região analisada. As entre distâncias 0–50 μm e 225–250 μm são regiões fora da trilha de desgaste, as quais confirmam a composição química da análise EDS do filme 35NT-TT. Além disso, nas bordas da trilha de desgaste ($\sim 50 \mu\text{m}$ e 225 μm) verifica-se um aumento das contagens de O e P, confirmando o acúmulo de filme devido ao seu deslocamento lateral durante o movimento da contraparte. A região dentro da trilha de desgaste (50 a 225 μm) indicam a contribuição de elementos residuais do filme, isto é, oxigênio e fósforo. No entanto, a contagem de elementos de substrato (Ti e Nb) aumentaram devido à remoção parcial do filme que se acumulou nas bordas. E ainda há oscilações nas contagens de O e P em regiões com filme remanescente (Figura 69). Estes resultados concordam com as características da trilha de desgaste de nanotubos de TiO_2 crescidos sobre o Ti [15], ou seja, apenas a parte mais externa do filme foi danificada, enquanto os nanotubos foram compactados na superfície. Além disso, Al não foi detectado na análise EDS, portanto não ocorreu desgaste da esfera Al_2O_3 utilizada durante o deslizamento contra os nanotubos crescidos sobre a liga Ti-35Nb. Portanto, o filme 35NT-TT atuou como um revestimento de proteção ao substrato durante o teste de tribocorrosão.

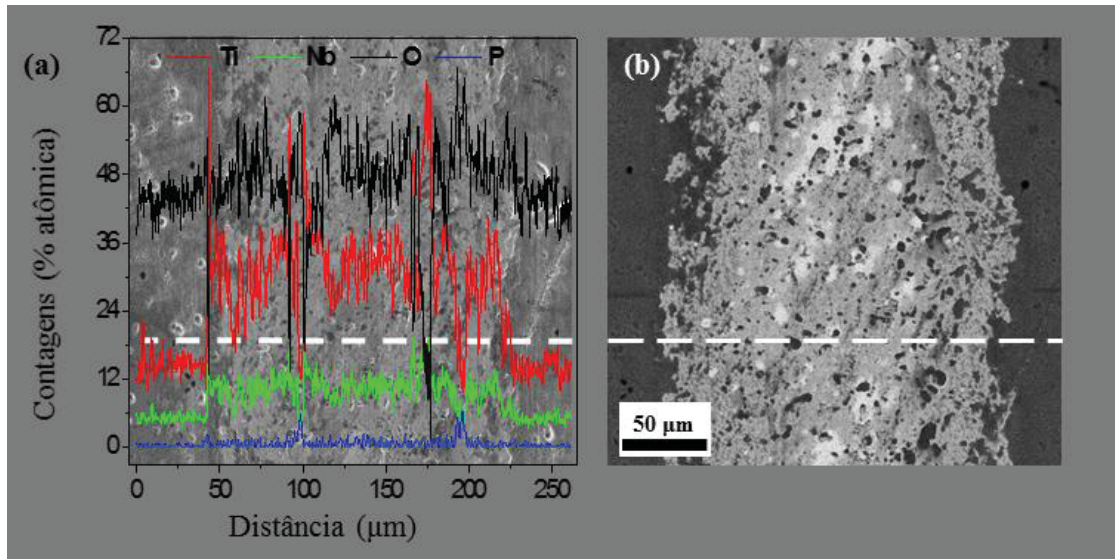


Figura 69 - Espectro EDS dos elementos (Ti, Nb e O) do filme nanoestruturado 35NT-TT no modo de linha obtidos na trilha de desgaste na região da linha pontilhada branca. As imagens (a) e (b) foram obtidas com elétrons secundários e com elétrons retro-espalhados, respectivamente.

5.2.8.5 Cálculo da Taxa de Desgaste

A tabela 10 mostra os valores da taxa de desgaste dos filmes 10NT-TT e 35NT-TT, enquanto que a figura 70 mostra a taxa de desgaste dos substratos polidos em comparação com os filmes nanoestruturados. Embora as imagens de MEV e a análise EDS mostraram que o filme 10NT-TT foi completamente removido do substrato, a significativa redução na taxa de desgaste indica que o filme atuou como lubrificante conferindo uma proteção ao substrato. Embora os nanotubos do filme 35NT-TT tenham sido amassados e acumulados nas bordas da trilha de desgaste, apresentaram menor taxa de desgaste entre todas as amostras analisadas.

Portanto, o filme 35NT-TT foi eficaz para proteger o substrato dos efeitos sinérgicos de desgaste e corrosão, evitando a liberação de íons e a liberação de desgaste detritos do substrato [116]. A redução da taxa de desgaste pode ser atribuída ao fato de que os filmes de óxidos de nanoestruturados podem ser considerados como um material cerâmico, os quais são mais proeminentes para reduzir o desgaste e a formação de detritos de desgaste [140]. Além disso, a redução da taxa de desgaste também contribui para a redução do coeficiente de atrito [140], tal como observado para o filme 35NT-TT (Figura 64).

TABELA 10 - TAXA DE DESGASTE PARA OS FILMES NANOESTRUTURADOS

Filme	Taxa de Desgaste	Desvio padrão
	($10^{-3} \cdot \text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$)	($10^{-3} \cdot \text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$)
10-NT	1,6510	0,0933
35-NT	0,0524	0,0035

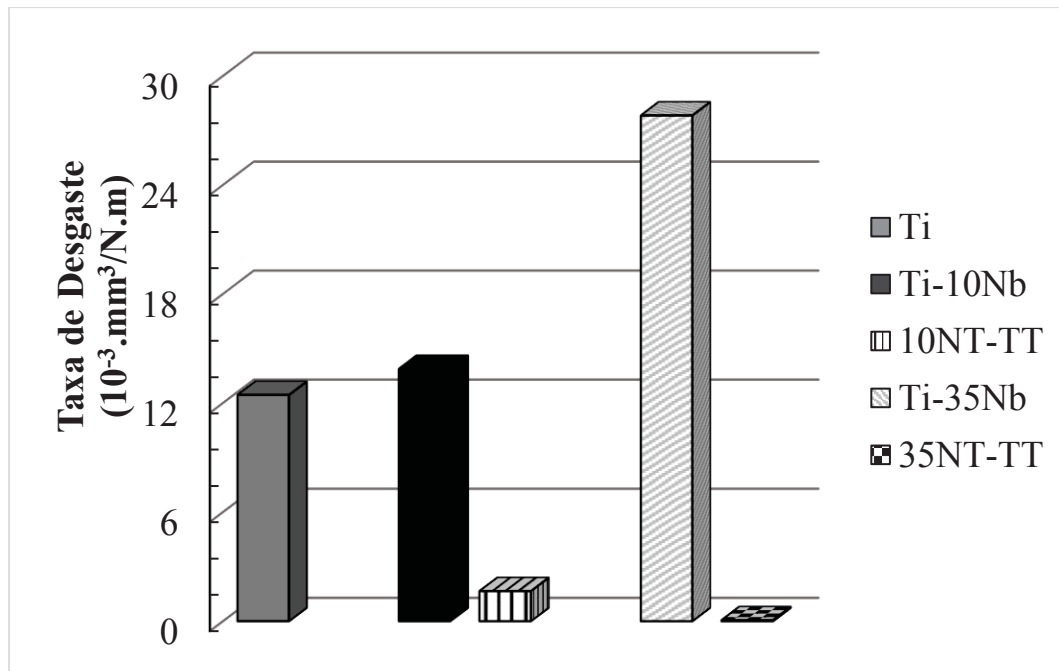


Figura 70 – Comparativo entre a Taxa de desgaste dos substratos polidos e dos filmes nanoestruturados.

Cabe ressaltar que, geralmente, baixas taxas de desgaste e baixo coeficiente de atrito são características de filme de alta dureza [126]. E mesmo a dureza do filme 35NT-TT sendo baixa, revelou excelente resistência ao desgaste e baixo coeficiente de atrito; quando comparado às demais amostras analisadas nesse trabalho. Portanto, o filme 35NT-TT apresentou melhor capacidade de suportar a ação de deslizamento da esfera e proteger o substrato, o que pode ser atribuído à composição cristalina dos óxidos neste filme, composto por mistura de óxidos de Ti e Nb. O rutilio possui maior dureza que a fase anatásio [112], enquanto que o Nb_2O_5 tem maior resistência ao desgaste do que os óxidos de TiO_2 [22].

Os resultados de tribocorrosão concordam com [89], que mostrou que para nanotubos tratados termicamente a presença de óxidos cristalinos de TiO_2 resultam

propriedades tribológica superiores ao substrato sem tratamento superficial. Além disso, a camada de óxido compacto que cresceu na interface substrato/nanotubos não só promove a adesão dos nanotubos, mas também confere a proteção do substrato sob ações mecânicas e de corrosão [48,89,160].

6 CONCLUSÕES

A adição de Nb como elemento beta estabilizador determina as características das ligas Ti-Nb. A liga Ti-10Nb revelou predominância da fase alfa e uma pequena contribuição da fase beta em sua microestrutura e estrutura cristalina. De forma contrária, foi observado a prevalência da fase beta e uma pequena contribuição da fase alfa na liga Ti-35Nb. As fases alfa e beta contribuíram para o aumento da dureza e redução do módulo de elasticidade, em comparação com o Ti puro. A presença majoritária da fase beta na liga Ti-35Nb governou o comportamento mecânico nos ensaios de nanorisco e de tribocorrosão. Enquanto que a liga Ti-10Nb revelou características semelhantes ao do Ti puro, pois ambos os metais possuem a fase alfa. A presença da fase beta foi responsável pelo maior desgaste por adesão e pela maior taxa de desgaste da liga Ti-35Nb nos testes de tribocorrosão.

A escolha do eletrólito contendo ácido fosfórico para realizar a anodização das amostras contribuiu para a incorporação de fósforo nos filmes, tornando-os hidrofílicos, o que poderá contribuir para a bioatividade dos filmes. As fases das ligas Ti-Nb afetaram o crescimento dos filmes nanoestruturados, sendo mais pronunciado na liga Ti-10Nb, na qual obteve-se um filme com estrutura lamelar sobre a fase beta e nanotubos sobre a fase alfa. Já a microestrutura bifásica da liga Ti-35Nb contribuiu para a formação de imperfeições no filme de nanotubos auto organizados. As temperaturas de tratamento térmico foram estabelecidas a fim de manter a integridade morfológica dos filmes nanoestruturados, como consequência desse procedimento, o filme crescido sobre a liga Ti-10Nb se mostrou amorfo e com baixa adesão ao substrato, enquanto que o filme crescido sobre a liga Ti-35Nb foi composto por óxidos cristalinos de Ti e Nb, sendo que devido ao tratamento térmico cresceu uma camada de óxido compacto entre o substrato e nanotubos promovendo a adesão do filme na liga Ti-35Nb. Devido à estrutura porosa e os filmes de óxidos possuírem características semelhantes aos materiais cerâmicos, os valores de dureza e módulo de elasticidade foram inferiores aos dos substratos polidos. Em consequência das características estruturais dos filmes foi observado que o filme crescido sobre a liga Ti-10Nb é frágil, pois foi removido nos ensaios de nanorisco e de tribocorrosão. Enquanto que devido à boa adesão do filme crescido sobre a liga Ti-35Nb, este mostrou excelente desempenho nos ensaios de nanorisco, nos ensaios de tribocorrosão se revelou resistente

à corrosão e reduziu significativamente a taxa de desgaste, pois atuou como lubrificante protegendo o substrato dos efeitos corrosivos do eletrólito e da ação mecânica do contra corpo.

Desta forma, a liga Ti-10Nb é possível candidato para substituir o Ti comercialmente puro grau 2 (Ti-cp) para aplicações biomédicas que não necessitem o tratamento superficial, enquanto que liga Ti-35Nb anodizada tem potencial para ser utilizada em aplicações odontológicas em que o tratamento superficial é requerido.

REFERÊNCIAS

- [1] B.D. Ratner, S.J. Bryant, Where We Have Been and Where We Are Going, *Annu Rev Biomed Eng.* 6 (2004) 41–75. doi:10.1146/annurev.bioeng.6.040803.140027.
- [2] X. Liu, P. Chu, C. Ding, Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 47 (2004) 49–121. doi:10.1016/j.mser.2004.11.001.
- [3] M.T. Mohammed, Z.A. Khan, A.N. Siddiquee, Beta Titanium Alloys: The Lowest Elastic Modulus for Biomedical Applications: A Review, 8 (2014) 772–777.
- [4] M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia, Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review, *Prog. Mater. Sci.* 54 (2009) 397–425. doi:10.1016/j.pmatsci.2008.06.004.
- [5] M. Niinomi, Biologically and Mechanically Biocompatible Titanium Alloys, *Mater. Trans.* 49 (2008) 2170–2178. doi:10.2320/matertrans.L-MRA2008828.
- [6] S. Rashdan, L.S. Roselin, R. Selvin, O.M. Lemine, M. Bououdina, *Biomaterials and Medical Tribology*, J. Paulo D, Woodhead Publishing Limited, Philadelphia, 2013. doi:10.1533/9780857092205.1.
- [7] M. Niinomi, D. Kuroda, K.I. Fukunaga, M. Morinaga, Y. Kato, T. Yashiro, A. Suzuki, Corrosion wear fracture of new β type biomedical titanium alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 263 (1999) 193–199. doi:10.1016/S0921-5093(98)01167-8.
- [8] K. Sadiq, M.M. Stack, R.A. Black, Wear mapping of CoCrMo alloy in simulated bio-tribocorrosion conditions of a hip prosthesis bearing in calf serum solution, *Mater. Sci. Eng. C.* 49 (2015) 452–462. doi:10.1016/j.msec.2015.01.004.
- [9] N. Diomidis, S. Mischler, N.S. More, M. Roy, Tribo-electrochemical characterization of metallic biomaterials for total joint replacement, *Acta*

- Biomater. 8 (2012) 852–859. doi:10.1016/j.actbio.2011.09.034.
- [10] I. Hacisalihoglu, A. Samancioglu, F. Yildiz, G. Purcek, A. Alsaran, Tribocorrosion properties of different type titanium alloys in simulated body fluid, *Wear*. 332–333 (2014) 679–686. doi:10.1016/j.wear.2014.12.017.
- [11] W. Huang, Z. Wang, C. Liu, Y. Yu, Wear and Electrochemical Corrosion Behavior of Biomedical Ti–25Nb–3Mo–3Zr–2Sn Alloy in Simulated Physiological Solutions, *J. Bio- Tribo-Corrosion*. 1 (2015) 1. doi:10.1007/s40735-014-0001-9.
- [12] N.S. More, N. Diomidis, S.N. Paul, M. Roy, S. Mischler, Tribocorrosion behavior of β titanium alloys in physiological solutions containing synovial components, *Mater. Sci. Eng. C*. 31 (2011) 400–408. doi:10.1016/j.msec.2010.10.021.
- [13] V.G. Pina, A. Dalmau, F. Devesa, V. Amigó, A.I. Muñoz, Tribocorrosion behavior of beta titanium biomedical alloys in phosphate buffer saline solution, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 46 (2015) 59–68. doi:10.1016/j.jmbbm.2015.02.016.
- [14] R. Bailey, Y. Sun, Corrosion and Tribocorrosion Performance of Thermally Oxidized Commercially Pure Titanium in a 0.9% NaCl Solution, *J. Mater. Eng. Perform.* 24 (2015) 1669–1678. doi:10.1007/s11665-015-1441-1.
- [15] M.R. Garsivaz Jazi, M.A. Golozar, K. Raeissi, M. Fazel, Evaluation of corrosion and tribocorrosion of plasma electrolytic oxidation treated Ti-6Al-4V alloy, *Surf. Coatings Technol.* 244 (2014) 29–36. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.01.042.
- [16] Y. Yan, Y. Zhang, Q. Wang, H. Du, L. Qiao, Effect of Povidone-iodine Deposition on Tribocorrosion and Antibacterial Properties of Titanium Alloy, *Appl. Surf. Sci.* 363 (2016) 432–438. doi:10.1016/j.apsusc.2015.12.060.
- [17] S.A. Alves, A.L. Rossi, A.R. Ribeiro, F. Toptan, A.M. Pinto, T. Shokuhfar, J.P. Celis, L.A. Rocha, Improved tribocorrosion performance of bio-functionalized TiO₂nanotubes under two-cycle sliding actions in artificial saliva, *J. Mech. Behav.*

- Biomed. Mater. 80 (2018) 143–154. doi:10.1016/j.jmbbm.2018.01.038.
- [18] S.A. Alves, A.L. Rossi, A.R. Ribeiro, F. Toptan, A.M. Pinto, J.P. Celis, T. Shokuhfar, L.A. Rocha, Tribo-electrochemical behavior of bio-functionalized TiO₂nanotubes in artificial saliva: Understanding of degradation mechanisms, *Wear*. 384–385 (2017) 28–42. doi:10.1016/j.wear.2017.05.005.
- [19] V. Martinez-Nogues, J.M. Nesbitt, R.J.K. Wood, R.B. Cook, Nano-scale wear characterization of CoCrMo biomedical alloys, *Tribol. Int.* 93 (2016) 563–572. doi:10.1016/j.triboint.2015.03.037.
- [20] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, TiO₂ nanotubes: Synthesis and applications, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 50 (2011) 2904–2939. doi:10.1002/anie.201001374.
- [21] D. Regonini, C.R. Bowen, A. Jaroenworaluck, R. Stevens, A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes, *Mater. Sci. Eng. R Reports*. 74 (2013) 377–406. doi:10.1016/j.mser.2013.10.001.
- [22] S. Minagar, C.C. Berndt, J. Wang, E. Ivanova, C. Wen, A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces., *Acta Biomater.* 8 (2012) 2875–88. doi:10.1016/j.actbio.2012.04.005.
- [23] K. Indira, U.K. Mudali, T. Nishimura, N. Rajendran, A Review on TiO₂ Nanotubes: Influence of Anodization Parameters, Formation Mechanism, Properties, Corrosion Behavior, and Biomedical Applications, *J. Bio- Tribo- Corrosion*. 1 (2015) 28. doi:10.1007/s40735-015-0024-x.
- [24] M. Kulkarni, A. Mazare, E. Gongadze, S. Perutkova, V. Kralj-Iglic, I. Milosev, P. Schmuki, A. Iglic, M. Mozetic, Titanium nanostructures for biomedical applications, *Nanotechnology*. 26 (2015) 62002 (1-18). doi:10.1088/0957-4484/26/6/062002.
- [25] M. Kulkarni, A. Mazare, P. Schmuki, A. Iglič, Biomaterial surface modification of

- titanium and titanium alloys for medical applications, *Nanomedicine*. (2014) 111–136. doi:10.1016/j.carbon.2011.02.021.
- [26] D. Khudhair, A. Bhatti, Y. Li, H.A. Hamedani, H. Garmestani, P. Hodgson, S. Nahavandi, Anodization parameters influencing the morphology and electrical properties of TiO₂ nanotubes for living cell interfacing and investigations, *Mater. Sci. Eng. C*. 59 (2016) 1125–1142. doi:10.1016/j.msec.2015.10.042.
- [27] M. Abdullah, S.K. Kamarudin, Titanium dioxide nanotubes (TNT) in energy and environmental applications: An overview, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 76 (2017) 212–225. doi:10.1016/j.rser.2017.01.057.
- [28] S.A. Yavari, B.S. Necula, L.E. Fratila-Apachitei, J. Duszczyk, I. Apachitei, Biofunctional surfaces by plasma electrolytic oxidation on titanium biomedical alloys *Surface Engineering Volume 32*, Issue 6, 2016, *Surf. Eng.* 32 (2016) 417. doi:10.1179/1743294415Y.0000000101.
- [29] S. Berger, H. Tsuchiya, P. Schmuki, Transition from Nanopores to Nanotubes : Self-Ordered Anodic Oxide Structures on Titanium - Aluminides, *Chem. Mater.* 20 (2008) 3245–3247. doi:10.1016/j.cossms.2007.08.004.(22).
- [30] C.P. Ferreira, M.C. Gonçalves, R. Caram, R. Bertazzoli, C.A. Rodrigues, Applied Surface Science Effects of substrate microstructure on the formation of oriented oxide nanotube arrays on Ti and Ti alloys, 285P (2013) 226–234. doi:10.1016/j.apsusc.2013.08.041.
- [31] A.R. Luz, C.M. Lepienski, S.L. Henke, C.R. Grandini, N.K. Kuromoto, Effect of microstructure on the nanotube growth by anodic oxidation on Ti-10Nb alloy, *Mater. Res. Express.* 076408 (2017) 1–11. doi:https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa7d25.
- [32] G.A. Crawford, N. Chawla, Tailoring TiO₂ nanotube growth during anodic oxidation by crystallographic orientation of Ti, *Scr. Mater.* 60 (2009) 874–877.

doi:10.1016/j.scriptamat.2009.01.043.

- [33] G.A. Crawford, N. Chawla, Porous hierarchical TiO₂ nanostructures: Processing and microstructure relationships, *Acta Mater.* 57 (2009) 854–867. doi:10.1016/j.actamat.2008.10.032.
- [34] S. Leonardi, A.L. Bassi, V. Russo, F. Di Fonzo, O. Paschos, T.M. Murray, H. Efstathiadis, J. Kunze, TiO₂ Nanotubes: Interdependence of Substrate Grain, *J. Phys. Chem.* 116 (2012) 384–392. doi:10.1021/jp209418n.
- [35] S. Leonardi, V. Russo, A. Li Bassi, F. Di Fonzo, T.M. Murray, H. Efstathiadis, A. Agnoli, J. Kunze-Liebhäuser, TiO₂ nanotubes: Interdependence of substrate grain orientation and growth rate, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2014) 1662–1668. doi:10.1021/am507181p.
- [36] Z. Su, L. Zhang, F. Jiang, W. Zhou, Z. Deng, Y. Cao, M. Hong, Formation of anodic TiO₂ nanotube arrays with bimodal pore size distribution, *Electrochem. Commun.* 31 (2013) 67–70. doi:10.1016/j.elecom.2013.03.007.
- [37] J.M. Macak, M. Jarosova, A. Jäger, H. Söpha, M. Klementová, Influence of the Ti microstructure on anodic self-organized TiO₂ nanotube layers produced in ethylene glycol electrolytes, *Appl. Surf. Sci.* 371 (2016) 607–612. doi:10.1016/j.apsusc.2016.03.012.
- [38] H. Söpha, A. Jäger, P. Knotek, K. Tesa, M. Jarosova, J.M. Macak, Electrochimica Acta Self-organized Anodic TiO₂ Nanotube Layers : Influence of the Ti substrate on Nanotube Growth and Dimensions, 190 (2016) 744–752. doi:10.1016/j.electacta.2015.12.121.
- [39] U. König, B. Davepon, Microstructure of polycrystalline Ti and its microelectrochemical properties by means of electron-backscattering diffraction (EBSD), *Electrochim. Acta.* 47 (2001) 149–160. doi:10.1016/S0013-4686(01)00572-2.

- [40] B. Davepon, J.W. Schultze, U. König, C. Rosenkranz, Crystallographic orientation of single grains of polycrystalline titanium and their influence on electrochemical processes, *Surf. Coatings Technol.* 169–170 (2003) 85–90. doi:10.1016/S0257-8972(03)00163-4.
- [41] L.E. Fratila-Apachitei, H. Terryn, P. Skeldon, G.E. Thompson, J. Duszczyk, L. Katgerman, Influence of substrate microstructure on the growth of anodic oxide layers, *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 1127–1140. doi:10.1016/j.electacta.2003.10.024.
- [42] E. Matykina, R. Arrabal, P. Skeldon, G.E. Thompson, H. Habazaki, Influence of grain orientation on oxygen generation in anodic titania, *Thin Solid Films.* 516 (2008) 2296–2305. doi:10.1016/j.tsf.2007.08.104.
- [43] M. V. Diamanti, M.P. Pedferri, C.A. Schuh, Thickness of anodic titanium oxides as a function of crystallographic orientation of the substrate, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 39 (2008) 2143–2147. doi:10.1007/s11661-008-9558-6.
- [44] M.L. Vera, M.C. Avalos, M.R. Rosenberger, R.E. Bolmaro, C.E. Schvezov, A.E. Ares, Evaluation of the influence of texture and microstructure of titanium substrates on TiO₂ anodic coatings at 60 V, *Mater. Charact.* 131 (2017) 348–358. doi:10.1016/j.matchar.2017.07.005.
- [45] S.A. Alves, A.L. Rossi, A.R. Ribeiro, J. Werckmann, J.P. Celis, L.A. Rocha, T. Shokuhfar, A first insight on the bio-functionalization mechanisms of TiO₂ nanotubes with calcium, phosphorous and zinc by reverse polarization anodization, *Surf. Coatings Technol.* 324 (2017) 153–166. doi:10.1016/j.surfcoat.2017.05.073.
- [46] Y.N. Xu, M.N. Liu, M.C. Wang, A. Oloyede, J.M. Bell, C. Yan, Nanoindentation study of the mechanical behavior of TiO₂ nanotube arrays, *J. Appl. Phys.* 118 (2015). doi:10.1063/1.4932213.

- [47] L.S. Santos, N.T.C. Oliveira, C.M. Lepienski, C.E.B. Marino, N.K. Kuromoto, Elastic modulus evaluation of titania nanotubes obtained by anodic oxidation, *Rev. Mater.* 19 (2014) 33–39. doi:10.1590/S1517-70762014000100006.
- [48] J. Fojt, V. Filip, L. Joska, On the increasing of adhesive strength of nanotube layers on beta titanium alloys for medical applications, *Appl. Surf. Sci.* 355 (2015) 52–58. doi:10.1016/j.apsusc.2015.07.074.
- [49] N.R. Rodrigues, A.C. Alves, F. Toptan, L.A. Rocha, Preliminary investigation on the tribocorrosion behaviour of nanotubular structured Ti6Al4V surfaces, *Mater. Lett.* 213 (2018) 214–217. doi:10.1016/j.matlet.2017.11.067.
- [50] U. Nations, *World Population Ageing 2015 Highlights*, Nations, U, New York, 2015.
- [51] F.C.R. Galvão, Antonio Carlos Filgueira; Assunção, *Materiais Avançados no Brasil 2010-2022.*, Pires, Tat, Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, Brasília, 2010.
- [52] ASM International, *Titanium—Physical Metallurgy, Processing, and Applications*, First, 2015, Ohio, 2015.
- [53] G. Lütjering, J.C. Williams, *Titanium - Engineering Materials and Processes*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 2003. doi:10.1007/978-3-540-71398-2.
- [54] W.F. Smith, J. Hashemi, *Fundamentos de Engenharia e Ciências dos Materiais*, 5th ed., Mc Graw Hill - Bookman - AMGH Editora Ltda, Porto Alegre, 2012.
- [55] M.J.J. Donachie, Matthew J. Donachie *Titanium A Technical Guide.pdf*, Firts, ASM International, California, 1988.
- [56] D. Banerjee, J.C. Williams, *Perspectives on titanium science and technology*, Acta

- Mater. 61 (2013) 844–879. doi:10.1016/j.actamat.2012.10.043.
- [57] R.P. Kolli, W.J. Joost, S. Ankem, Phase Stability and Stress-Induced Transformations in Beta Titanium Alloys, *Jom.* 67 (2015) 1273–1280. doi:10.1007/s11837-015-1411-y.
- [58] P. Vo, M. Jahazi, S. Yue, P. Bocher, Flow stress prediction during hot working of near- α titanium alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 447 (2007) 99–110. doi:10.1016/j.msea.2006.10.032.
- [59] C.R.M. Afonso, G.T. Aleixo, A.J. Ramirez, R. Caram, Influence of cooling rate on microstructure of Ti-Nb alloy for orthopedic implants, *Mater. Sci. Eng. C.* 27 (2007) 908–913. doi:10.1016/j.msec.2006.11.001.
- [60] Q. Chen, G.A. Thouas, Metallic implant biomaterials, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 87 (2015) 1–57. doi:10.1016/j.mser.2014.10.001.
- [61] M. Popa, J.M. Calderon Moreno, C. Vasilescu, S.I. Drob, E.I. Neacsu, A. Coer, J. Hmeljak, G. Zerjav, I. Milosev, Structural Analysis, Electrochemical Behavior, and Biocompatibility of Novel Quaternary Titanium Alloy with near β Structure, *Metall. Mater. Trans. A.* (2014). doi:10.1007/s11661-014-2254-9.
- [62] T. Li, K. Gulati, N. Wang, Z. Zhang, S. Ivanovski, Understanding and augmenting the stability of therapeutic nanotubes on anodized titanium implants, *Mater. Sci. Eng. C.* 88 (2018) 182–195. doi:10.1016/j.msec.2018.03.007.
- [63] G.A. Crawford, N. Chawla, K. Das, S. Bose, A. Bandyopadhyay, Microstructure and deformation behavior of biocompatible TiO₂ nanotubes on titanium substrate, *Acta Biomater.* 3 (2007) 359–367. doi:10.1016/j.actbio.2006.08.004.
- [64] M.J. Lai, C.C. Tasan, J. Zhang, B. Grabowski, L.F. Huang, D. Raabe, Origin of shear induced β to ω transition in Ti-Nb-based alloys, *Acta Mater.* 92 (2015) 55–63. doi:10.1016/j.actamat.2015.03.040.

- [65] E.S.N. Lopes, A. Cremasco, C.R.M. Afonso, R. Caram, Effects of double aging heat treatment on the microstructure, Vickers hardness and elastic modulus of Ti-Nb alloys, *Mater. Charact.* 62 (2011) 673–680. doi:10.1016/j.matchar.2011.04.015.
- [66] M. Niinomi, Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 4 (2003) 445–454. doi:10.1016/j.stam.2003.09.002.
- [67] H.Y. Kim, S. Miyazaki, Martensitic Transformation and Superelastic Properties of Ti-Nb Base Alloys, *Mater. Trans.* 56 (2015) 625–634. doi:10.2320/matertrans.M2014454.
- [68] W.G. Kim, H.C. Choe, Y.M. Ko, W.A. Brantley, Nanotube morphology changes for Ti-Zr alloys as Zr content increases, *Thin Solid Films.* 517 (2009) 5033–5037. doi:10.1016/j.tsf.2009.03.165.
- [69] Z. Xu, Q. Li, S. Gao, J. Shang, Synthesis and Characterization of Niobium-doped TiO₂ Nanotube Arrays by Anodization of Ti-20Nb Alloys, *J. Mater. Sci. Technol.* 28 (2012) 865–870. doi:10.1016/S1005-0302(12)60144-3.
- [70] M. Jin, X. Lu, Y. Qiao, L.-N. Wang, A.A. Volinsky, Fabrication and characterization of anodic oxide nanotubes on TiNb alloys, *Rare Met.* 35 (2016) 140–148. doi:10.1007/s12598-015-0675-2.
- [71] S.H. Jang, H.C. Choe, Y.M. Ko, W.A. Brantley, Electrochemical characteristics of nanotubes formed on Ti-Nb alloys, *Thin Solid Films.* 517 (2009) 5038–5043. doi:10.1016/j.tsf.2009.03.166.
- [72] D. Khudhair, H. Amani Hamedani, J. Gaburro, S. Shafei, S. Nahavandi, H. Garmestani, A. Bhatti, Enhancement of electro-chemical properties of TiO₂ nanotubes for biological interfacing, *Mater. Sci. Eng. C.* 77 (2017) 111–120.

doi:10.1016/j.msec.2017.03.112.

- [73] F. Nasirpour, I. Yousefi, E. Moslehifard, J. Khalil-Allafi, Tuning surface morphology and crystallinity of anodic TiO₂ nanotubes and their response to biomimetic bone growth for implant applications, *Surf. Coatings Technol.* 315 (2017) 163–171. doi:10.1016/j.surfcoat.2017.02.006.
- [74] G. Liu, K. Du, K. Wang, Surface wettability of TiO₂ nanotube arrays prepared by electrochemical anodization, *Appl. Surf. Sci.* 388 (2016) 313–320. doi:10.1016/j.apsusc.2016.01.010.
- [75] V.B. Damodaran, D. Bhatnagar, V. Leszczak, K.C. Papat, Titania nanostructures: a biomedical perspective, *RSC Adv.* 5 (2015) 37149–37171. doi:10.1039/C5RA04271B.
- [76] A. Roguska, M. Pisarek, A. Belcarz, L. Marcon, M. Holdynski, M. Andrzejczuk, M. Janik-Czachor, Improvement of the bio-functional properties of TiO₂ nanotubes, *Appl. Surf. Sci.* 388 (2016) 775–785. doi:10.1016/j.apsusc.2016.03.128.
- [77] L. Salou, A. Hoornaert, G. Louarn, P. Layrolle, Enhanced osseointegration of titanium implants with nanostructured surfaces: An experimental study in rabbits, *Acta Biomater.* 11 (2015). doi:10.1016/j.actbio.2014.10.017.
- [78] D. Ding, C. Ning, L. Huang, F. Jin, Y. Hao, S. Bai, Y. Li, M. Li, D. Mao, Anodic fabrication and bioactivity of Nb-doped TiO₂ nanotubes., *Nanotechnology.* 20 (2009) 305103. doi:10.1088/0957-4484/20/30/305103.
- [79] A. Michaelis, J.W. Schultze, Effect of anisotropy on microellipsometry in the Ti TiO₂ system, *Thin Solid Films.* 233 (1993) 86–90. doi:10.1016/0040-6090(93)90067-Y.
- [80] S. Kudelka, J.W. Schultze, Photoelectrochemical imaging and microscopic

- reactivity of oxidised Ti, *Electrochim. Acta.* 42 (1997) 2817–2825. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686\(97\)00085-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686(97)00085-6).
- [81] S. Kudelka, A. Michaelis, J. Schultze, Effect of texture and formation rate on ionic and electronic properties of passive layers on Ti single crystals, *Electrochim. Acta.* 41 (1996) 863–870. doi:[10.1016/0013-4686\(95\)00375-4](https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00375-4).
- [82] Y. Zhang, H. Fan, X. Ding, Q. Yan, L. Wang, W. Ma, Simulation of anodizing current-time curves and morphology evolution of TiO₂ nanotubes anodized in electrolytes with different NH₄F concentrations, *Electrochim. Acta.* 176 (2015) 1083–1091. doi:[10.1016/j.electacta.2015.07.110](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.110).
- [83] K. Yasuda, J.M. Macak, S. Berger, A. Ghicov, P. Schmuki, Mechanistic Aspects of the Self-Organization Process for Oxide Nanotube Formation on Valve Metals, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) C472–C478. doi:[10.1149/1.2749091](https://doi.org/10.1149/1.2749091).
- [84] I.V.S. Yashwanth, I. Gurrappa, The effect of titanium alloy composition in synthesis of Titania nanotubes, *Mater. Lett.* 142 (2015) 328–331. doi:[10.1016/j.matlet.2014.12.010](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.12.010).
- [85] S. Huth, *Tribocorrosion of Passive Metals and Coatings*, Woodhead Publishing Limited, 2011. doi:[10.1533/9780857093738.2.265](https://doi.org/10.1533/9780857093738.2.265).
- [86] A.R. Luz, L.S. Santos, C.M. Lepienski, P.B. Kuroda, N.K. Kuromoto, Characterization of the morphology, structure and wettability of phase dependent lamellar and nanotube oxides on anodized Ti-10Nb alloy, *Appl. Surf. Sci.* 448 (2018) 30–40. doi:[10.1016/j.apsusc.2018.04.079](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.079).
- [87] J.M. Chaves, A.L.A. Escada, A.D. Rodrigues, A.P.R. Alves Claro, Characterization of the structure, thermal stability and wettability of the TiO₂ nanotubes growth on the Ti-7.5Mo alloy surface, *Appl. Surf. Sci.* 370 (2016) 76–82. doi:[10.1016/j.apsusc.2016.02.017](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.017).

- [88] S. Bauer, S. Kleber, P. Schmuki, TiO₂ nanotubes: Tailoring the geometry in H₃PO₄/HF electrolytes, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 1321–1325. doi:10.1016/j.elecom.2006.05.030.
- [89] M. Sarraf, E. Zalnezhad, A.R. Bushroa, A.M.S. Hamouda, A.R. Rafieerad, B. Nasiri-Tabrizi, Effect of microstructural evolution on wettability and tribological behavior of TiO₂ nanotubular arrays coated on Ti-6Al-4V, *Ceram. Int.* 41 (2015) 7952–7962. doi:10.1016/j.ceramint.2015.02.136.
- [90] E.S. Kim, Y.H. Jeong, H.C. Choe, W.A. Brantley, Formation of titanium dioxide nanotubes on Ti-30Nb-xTa alloys by anodizing, *Thin Solid Films.* 549 (2013) 141–146. doi:10.1016/j.tsf.2013.08.058.
- [91] B.L. Pereira, Avaliação das Propriedades Mecânicas e da Adesão de Filmes de Óxidos Obtidos por Anodização em Substrato de Nióbio, 2015. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [92] B.L. Pereira, A.R. da Luz, C.M. Lepienski, I. Mazzaro, N.K. Kuromoto, Niobium treated by Plasma Electrolytic Oxidation with calcium and phosphorus electrolytes, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 77 (2018). doi:10.1016/j.jmbbm.2017.08.010.
- [93] G.A. Crawford, N. Chawla, J.E. Houston, Nanomechanics of biocompatible TiO₂ nanotubes by Interfacial Force Microscopy (IFM), *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2 (2009) 580–587. doi:10.1016/j.jmbbm.2008.10.004.
- [94] E. Zalnezhad, S. Baradaran, A.R. Bushroa, A.A.D. Sarhan, Mechanical property enhancement of Ti-6Al-4V by Multilayer thin solid film Ti/TiO₂ nanotubular array coating for biomedical application, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 45 (2014) 785–797. doi:10.1007/s11661-013-2043-x.
- [95] W.Y. Chang, T.H. Fang, Z.W. Chiu, Y.J. Hsiao, L.W. Ji, Nanomechanical properties of array TiO₂ nanotubes, *Microporous Mesoporous Mater.* 145 (2011)

- 87–92. doi:10.1016/j.micromeso.2011.04.035.
- [96] F. Schmidt-Stein, S. Thiemann, S. Berger, R. Hahn, P. Schmuki, Mechanical properties of anatase and semi-metallic TiO₂ nanotubes, *Acta Mater.* 58 (2010) 6317–6323. doi:10.1016/j.actamat.2010.07.053.
- [97] A.C. Fischer-Cripps, Nanoindentation, in: *Nanoindentation*, 2011. doi:10.1007/978-1-4419-9872-9.
- [98] Y. Zhang, Y. Han, L. Zhang, Interfacial structure of the firmly adhered TiO₂ nanotube films to titanium fabricated by a modified anodization, *Thin Solid Films.* 583 (2015) 151–157. doi:10.1016/j.tsf.2015.03.060.
- [99] M. Weszl, K.L. Tóth, I. Kientzl, P. Nagy, D. Pammer, L. Pelyhe, N.E. Vrana, D. Scharnweber, C. Wolf-Brandstetter, Á. Joób F., E. Bognár, Investigation of the mechanical and chemical characteristics of nanotubular and nano-pitted anodic films on grade 2 titanium dental implant materials, *Mater. Sci. Eng. C.* 78 (2017) 69–78. doi:10.1016/j.msec.2017.04.032.
- [100] W.D. Callister, *Materials Science and Engineering - An Introduction*, John Wiley & Sons, New York, 1991.
- [101] ASM Internacional, *Metals Handbook: Corrosion. Volume 13, 9th ed.*, Colorado, 1991.
- [102] K.C. Dee, D. a Puleo, R. Bizios, *Tissue- Biomaterial Interactions*, (2003) 1–2.
- [103] J. Davis, *Handbook of Materials for Medical Devices*, ASM Int. (2003) 205–216. doi:10.1361/hmmd2003p001.
- [104] A. Dalmau, V. Guiñón Pina, F. Devesa, V. Amigó, A. Igual Muñoz, Electrochemical behavior of near-beta titanium biomedical alloys in phosphate buffer saline solution, *Mater. Sci. Eng. C.* 48 (2015) 56–62.

doi:10.1016/j.msec.2014.11.036.

- [105] J. Ureña, S. Tsipas, A.M. Pinto, F. Toptan, E. Gordo, A. Jiménez-Morales, Corrosion and tribocorrosion behaviour of β -type Ti-Nb and Ti-Mo surfaces designed by diffusion treatments for biomedical applications, *Corros. Sci.* (2018). doi:10.1016/j.corsci.2018.06.024.
- [106] M.J. Hwang, H.R. Choi, M.S. Kook, H.J. Song, Y.J. Park, Investigation of passivation and galvanic corrosion of Ti-Nb alloys and pure titanium, *Mater. Corros.* (2015) 783–789. doi:10.1002/maco.201407784.
- [107] R. Chelariu, G. Bolat, J. Izquierdo, D. Mareci, D.M. Gordin, T. Gloriant, R.M. Souto, Metastable beta Ti-Nb-Mo alloys with improved corrosion resistance in saline solution, *Electrochim. Acta.* 137 (2014). doi:10.1016/j.electacta.2014.06.021.
- [108] D. Landolt, S. Mischler, M. Stemp, Electrochemical methods in tribocorrosion: A critical appraisal, *Electrochim. Acta.* 46 (2001) 3913–3929. doi:10.1016/S0013-4686(01)00679-X.
- [109] M.G. and G.D. D. DOWSON, C. M.TAYLOR, T. H. C. CHILDS, *Thin Films in Tribology*, 19th ed., Elsevier, Amsterdam, 1992.
- [110] M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia, Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review, *Prog. Mater. Sci.* 54 (2009) 397–425. doi:10.1016/j.pmatsci.2008.06.004.
- [111] S. Ehtemam-Haghighi, K.G. Prashanth, H. Attar, A.K. Chaubey, G.H. Cao, L.C. Zhang, Evaluation of mechanical and wear properties of Ti-xNb-7Fe alloys designed for biomedical applications, *Mater. Des.* 111 (2016) 592–599. doi:10.1016/j.matdes.2016.09.029.
- [112] A.C. Alves, F. Oliveira, F. Wenger, P. Ponthiaux, J.-P. Celis, L.A. Rocha,

- Tribocorrosion behaviour of anodic treated titanium surfaces intended for dental implants, *J. Phys. D Appl. Phys.* *J. Phys. D Appl. Phys.* 46 (2013) 404001–9. doi:10.1088/0022-3727/46/40/404001.
- [113] Y.S. Lee, M. Niinomi, M. Nakai, K. Narita, K. Cho, Predominant factor determining wear properties of β -type and (α + β)-type titanium alloys in metal-to-metal contact for biomedical applications, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 41 (2015) 208–220. doi:10.1016/j.jmbbm.2014.10.005.
- [114] S. Cao, S. Mischler, Modeling tribocorrosion of passive metals – A review, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 22 (2018) 127–141. doi:10.1016/j.cossms.2018.06.001.
- [115] S.A. Alves, A.L. Rossi, A.R. Ribeiro, F. Toptan, A.M. Pinto, T. Shokuhfar, J.P. Celis, L.A. Rocha, Improved tribocorrosion performance of bio-functionalized TiO₂nanotubes under two-cycle sliding actions in artificial saliva, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 80 (2018) 143–154. doi:10.1016/j.jmbbm.2018.01.038.
- [116] S. Ehtemam-Haghighi, G. Cao, L.C. Zhang, Nanoindentation study of mechanical properties of Ti based alloys with Fe and Ta additions, *J. Alloys Compd.* 692 (2017) 892–897. doi:10.1016/j.jallcom.2016.09.123.
- [117] M. Niinomi, Y. Liu, M. Nakai, H. Liu, H. Li, Biomedical titanium alloys with Young's moduli close to that of cortical bone, *Regen. Biomater.* 3 (2016) 173–185. doi:10.1093/rb/rbw016.
- [118] É. Martin, M. Azzi, G.A. Salishchev, J. Szpunar, Influence of microstructure and texture on the corrosion and tribocorrosion behavior of Ti-6Al-4V, *Tribol. Int.* 43 (2010) 918–924. doi:10.1016/j.triboint.2009.12.055.
- [119] L.J. Xu, S.L. Xiao, J. Tian, Y.Y. Chen, Y.D. Huang, Microstructure and dry wear properties of Ti-Nb alloys for dental prostheses, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* 19 (2009) s639–s644. doi:10.1016/S1003-6326(10)60124-0.

- [120] S. Ehtemam-Haghighi, Y. Liu, G. Cao, L.C. Zhang, Phase transition, microstructural evolution and mechanical properties of Ti-Nb-Fe alloys induced by Fe addition, *Mater. Des.* 97 (2016) 279–286. doi:10.1016/j.matdes.2016.02.094.
- [121] I. V. Okulov, A.S. Volegov, H. Attar, M. Bönisch, S. Ehtemam-Haghighi, M. Calin, J. Eckert, Composition optimization of low modulus and high-strength TiNb-based alloys for biomedical applications, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* (English Ed. 65 (2017) 866–871. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jmbsbm.2016.10.013.
- [122] K. Farokhzadeh, A. Edrisy, Transition between mild and severe wear in titanium alloys, *Tribol. Int.* 94 (2016) 98–111. doi:10.1016/j.triboint.2015.08.020.
- [123] A.R. Luz, G.B. De Souza, C.M. Lepienski, C.J.M. Siqueira, N.K. Kuromoto, Tribological properties of nanotubes grown on Ti-35Nb alloy by anodization, (2018). doi:10.1016/j.tsf.2018.06.050.
- [124] B. Li, X. Wang, Y. Min, C. Liang, H. Li, L. Guo, S. Liu, H. Wang, Corrosion resistance and mechanical properties of titanium with hierarchical micro-nanostructure, *Mater. Lett.* 182 (2016) 43–46. doi:10.1016/j.matlet.2016.06.079.
- [125] M. Sarraf, B.A. Razak, B. Nasiri-Tabrizi, A. Dabbagh, N.H.A. Kasim, W.J. Basirun, E. Bin Sulaiman, Nanomechanical properties, wear resistance and in-vitro characterization of Ta₂O₅nanotubes coating on biomedical grade Ti–6Al–4V, Elsevier, 2017. doi:10.1016/j.jmbsbm.2016.11.012.
- [126] H.A. Ching, D. Choudhury, M.J. Nine, N.A. Abu Osman, Effects of surface coating on reducing friction and wear of orthopaedic implants, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 15 (2014). doi:10.1088/1468-6996/15/1/014402.
- [127] M.T. Mathew, P. Srinivasa Pai, R. Pourzal, A. Fischer, M.A. Wimmer,

- Significance of tribocorrosion in biomedical applications: Overview and current status, *Adv. Tribol.* 2009 (2009). doi:10.1155/2009/250986.
- [128] S. Mischler, Triboelectrochemical techniques and interpretation methods in tribocorrosion: A comparative evaluation, *Tribol. Int.* 41 (2008) 573–583. doi:10.1016/j.triboint.2007.11.003.
- [129] A. Bazzoni, S. Mischler, N. Espallargas, Tribocorrosion of pulsed plasma-nitrided coCrMo implant alloy, *Tribol. Lett.* 49 (2013) 157–167. doi:10.1007/s11249-012-0047-0.
- [130] Z. Wang, Y. Zhou, H. Wang, Y. Li, W. Huang, Tribocorrosion behavior of Ti-30Zr alloy for dental implants, *Mater. Lett.* 218 (2018) 190–192. doi:10.1016/j.matlet.2018.02.008.
- [131] Z. Wang, W. Huang, Y. Li, H. He, Y. Zhou, Z. Zheng, Tribocorrosion behaviour of a biomedical Ti-25Nb-3Mo-3Zr-2Sn alloy in Ringer's solution, *Mater. Sci. Eng. C.* 76 (2017) 1094–1102. doi:10.1016/j.msec.2017.03.206.
- [132] A.C.C. de Almeida, Efeito da temperatura de Tratamento Térmico nas Propriedades de Tribocorrosão e Bioatividade de Nanotubos de TiO₂ Dopados com íons de Ca e P, Pontifícia Universidade Católica do Paraná, 2015.
- [133] Y. Zhang, D. Yu, M. Gao, D. Li, Y. Song, R. Jin, W. Ma, X. Zhu, Growth of anodic TiO₂ nanotubes in mixed electrolytes and novel method to extend nanotube diameter, *Electrochim. Acta.* 160 (2015) 33–42. doi:10.1016/j.electacta.2015.02.058.
- [134] A. Ghicov, H. Tsuchiya, J.M. MacAk, P. Schmuki, Titanium oxide nanotubes prepared in phosphate electrolytes, *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 505–509. doi:10.1016/j.elecom.2005.03.007.
- [135] B.S. Smith, S. Yoriya, T. Johnson, K.C. Papat, Dermal fibroblast and epidermal

- keratinocyte functionality on titania nanotube arrays, *Acta Biomater.* 7 (2011) 2686–2696. doi:10.1016/j.actbio.2011.03.014.
- [136] P. Capellato, B.S. Smith, K.C. Popat, A.P.R.A. Claro, Fibroblast functionality on novel Ti30Ta nanotube array, *Mater. Sci. Eng. C.* 32 (2012) 2060–2067. doi:10.1016/j.msec.2012.05.013.
- [137] J.A. Sorkin, S. Hughes, P. Soares, K.C. Popat, Titania nanotube arrays as interfaces for neural prostheses, *Mater. Sci. Eng. C.* 49 (2015) 735–745. doi:10.1016/j.msec.2015.01.077.
- [138] B.S. Smith, P. Capellato, S. Kelley, M. Gonzalez-Juarrero, K.C. Popat, Reduced in vitro immune response on titania nanotube arrays compared to titanium surface, *Biomater. Sci.* 1 (2013) 322. doi:10.1039/c2bm00079b.
- [139] Z.C. Zhou, J.Y. Xiong, S.Y. Gu, D.K. Yang, Y.J. Yan, J. Du, Anelastic relaxation caused by interstitial atoms in β -type sintered Ti-Nb alloys, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 7356–7360. doi:10.1016/j.jallcom.2011.04.090.
- [140] L. Kunčická, R. Kocich, T.C. Lowe, Advances in metals and alloys for joint replacement, *Prog. Mater. Sci.* 88 (2017) 232–280. doi:10.1016/j.pmatsci.2017.04.002.
- [141] J.M. Cordeiro, V.A.R. Barão, Is there scientific evidence favoring the substitution of commercially pure titanium with titanium alloys for the manufacture of dental implants?, *Mater. Sci. Eng. C.* 71 (2017) 1201–1215. doi:10.1016/j.msec.2016.10.025.
- [142] Y. Guo, K. Georgarakis, Y. Yokoyama, A.R. Yavari, On the mechanical properties of TiNb based alloys, *J. Alloys Compd.* 571 (2013) 25–30. doi:10.1016/j.jallcom.2013.03.192.
- [143] G.B. de Souza, A.R. Jurelo, J.F.H.L. Monteiro, W.R. de Oliveira, M.V.W. Barcote,

- BiS2-based superconductor presents tribo-mechanical ductile-like behavior, *Supercond. Sci. Technol.* 30 (2017) 29. doi:<https://doi.org/10.1088/1361-6668/aa7089>.
- [144] A. Shugurov, A. Panin, A. Dmitriev, A. Nikonov, The effect of crystallographic grain orientation of polycrystalline Ti on ploughing under scratch testing, *Wear.* (2018). doi:[10.1016/j.wear.2018.05.013](https://doi.org/10.1016/j.wear.2018.05.013).
- [145] G.M. Pharr, A. Bolshakov, Understanding nanoindentation unloading curves, *J. Mater. Res.* (2002). doi:[10.1557/JMR.2002.0386](https://doi.org/10.1557/JMR.2002.0386).
- [146] G. Wei, B. Bhushan, Nanotribological and nanomechanical characterization of human hair using a nanoscratch technique., *Ultramicroscopy.* 106 (2006) 742–54. doi:[10.1016/j.ultramic.2005.12.009](https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2005.12.009).
- [147] B.E. Nanotribology, *Nanotribology and Nanomechanics I*, 2011. doi:[10.1007/978-3-642-15283-2](https://doi.org/10.1007/978-3-642-15283-2).
- [148] É. Martin, M. Azzi, G.A. Salishchev, J. Szpunar, Influence of microstructure and texture on the corrosion and tribocorrosion behavior of Ti-6Al-4V, *Tribol. Int.* 43 (2010) 918–924. doi:[10.1016/j.triboint.2009.12.055](https://doi.org/10.1016/j.triboint.2009.12.055).
- [149] L.J. Xu, S.L. Xiao, J. Tian, Y.Y. Chen, Microstructure, mechanical properties and dry wear resistance of β -type Ti-15Mo-xNb alloys for biomedical applications, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* 23 (2013). doi:[10.1016/S1003-6326\(13\)62518-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62518-2).
- [150] S. Guo, J. Zhang, X. Cheng, X. Zhao, A metastable β -type Ti–Nb binary alloy with low modulus and high strength, *J. Alloys Compd.* 644 (2015) 411–415. doi:[10.1016/j.jallcom.2015.05.071](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.071).
- [151] J.E. Mogonye, T.W. Scharf, Tribological properties and mechanisms of self-mated ultrafine-grained titanium, *Wear.* 376–377 (2017) 931–939.

doi:10.1016/j.wear.2016.10.016.

- [152] S. Minagar, C.C. Berndt, J. Wang, E. Ivanova, C. Wen, A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces, *Acta Biomater.* 8 (2012) 2875–2888. doi:10.1016/j.actbio.2012.04.005.
- [153] A. Ossowska, S. Sobieszczyk, M. Supernak, A. Zielinski, Morphology and properties of nanotubular oxide layer on the “Ti-13Zr-13Nb” alloy, *Surf. Coatings Technol.* 258 (2014) 1239–1248. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.06.054.
- [154] H.C. Choe, Nanotubular surface and morphology of Ti-binary and Ti-ternary alloys for biocompatibility, *Thin Solid Films.* 519 (2011) 4652–4657. doi:10.1016/j.tsf.2011.01.011.
- [155] V.S. Simi, N. Rajendran, Influence of tunable diameter on the electrochemical behavior and antibacterial activity of titania nanotube arrays for biomedical applications, *Mater. Charact.* 129 (2017) 67–79. doi:10.1016/j.matchar.2017.04.019.
- [156] H. Tsuchiya, J.M. MacAk, A. Ghicov, L. Taveira, P. Schmuki, Self-organized porous TiO₂ and ZrO₂ produced by anodization, *Corros. Sci.* 47 (2005) 3324–3335. doi:10.1016/j.corsci.2005.05.041.
- [157] T. Kokubo, H.M. Kim, M. Kawashita, T. Nakamura, Bioactive metals: preparation and properties., *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 15 (2004) 99–107. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15330042>.
- [158] B.A. Sánchez-Escobedo, J.C. Escobedo-Bocardo, D.A. Cortés-Hernández, J.M. Almanza-Robles, G. García-Álvarez, Effect of the phosphorous content and synthesis method on the in vitro bioactivity and mechanical properties of calcium aluminate cements, *Ceram. Int.* 43 (2017) 13592–13601. doi:10.1016/j.ceramint.2017.07.068.

- [159] N.C. Verissimo, A. Cremasco, C.A. Rodrigues, R. Bertazzoli, R. Caram, In situ characterization of the effects of Nb and Sn on the anatase-rutile transition in TiO₂ nanotubes using high-temperature X-ray diffraction, *Appl. Surf. Sci.* 307 (2014) 372–381. doi:10.1016/j.apsusc.2014.04.040.
- [160] Q.Y. Zhang, Y. Zhou, L. Wang, X.H. Cui, S.Q. Wang, Investigation on tribo-layers and their function of a titanium alloy during dry sliding, *Tribol. Int.* 94 (2016) 541–549. doi:10.1016/j.triboint.2015.10.018.
- [161] K.M. Hotchkiss, G.B. Reddy, S.L. Hyzy, Z. Schwartz, B.D. Boyan, R. Olivares-Navarrete, Titanium surface characteristics, including topography and wettability, alter macrophage activation, *Acta Biomater.* 31 (2016) 425–434. doi:10.1016/j.actbio.2015.12.003.
- [162] S. Semboshi, K. Bando, N. Ohtsu, Y. Shim, T.J. Konno, Structural and dielectric properties of anodic oxide film on Nb – Ti alloy, *Surf. Coat. Technol.* 516 (2008) 8613–8619. doi:10.1016/j.tsf.2008.06.039.
- [163] N. Dossi, R. Toniolo, A. Pizzariello, E. Carrilho, E. Piccin, S. Battiston, G. Bontempelli, An electrochemical gas sensor based on paper supported room temperature ionic liquids., *Lab Chip.* 12 (2012) 153–8. doi:10.1039/c1lc20663j.
- [164] N.C. Verissimo, R.S. Figueiredo, H.G. de Oliveira, C.A. Rodrigues, R. Caram, R. Bertazzoli, Characterization of the photoactivity of nanotube layers grown on Ti–35Nb and Ti–35Nb–4Sn alloys, *J. Mater. Sci.* 51 (2016) 9384–9393. doi:10.1007/s10853-016-0184-1.
- [165] D. Pradhan, A.W. Wren, S.T. Misture, N.P. Mellott, Investigating the structure and biocompatibility of niobium and titanium oxides as coatings for orthopedic metallic implants, *Mater. Sci. Eng. C.* 58 (2016) 918–926. doi:10.1016/j.msec.2015.09.059.
- [166] R. Kirchgeorg, W. Wei, K. Lee, S. So, P. Schmuki, Through-Hole, Self-Ordered

- Nanoporous Oxide Layers on Titanium, Niobium and Titanium-Niobium Alloys in Aqueous and Organic Nitrate Electrolytes, *ChemistryOpen*. 1 (2012) 21–25. doi:10.1002/open.201100012.
- [167] R. (1964) Loudon, The Raman effect in crystals, *Adv. Phys.* (2011) 423–482. doi:10.1080/00018736400101051.
- [168] O. Frank, M. Zúkalová, B. Lasková, J. Kürti, J. Koltai, L. Kavan, Raman spectra of titanium dioxide (anatase, rutile) with identified oxygen isotopes (16, 17, 18), *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 14567–14572. doi:10.1039/c2cp42763j.
- [169] B.X. Huang, K. Wang, J.S. Churchb, Y.-S. Li, Characterization of oxides on niobium by raman and infrared spectroscopy, *Electrochim. Acta*. 44 (1999) 2571–2577. doi:10.1016/S0013-4686(98)00385-5.
- [170] A. Marmur, Wetting on Hydrophobic Rough Surfaces: To Be Heterogeneous or Not To Be?, *Langmuir*. 19 (2003) 8343–8348. doi:10.1021/la0344682.
- [171] B. Munirathinam, H. Pydimukkala, N. Ramaswamy, L. Neelakantan, Influence of crystallite size and surface morphology on electrochemical properties of annealed TiO₂ nanotubes, *Appl. Surf. Sci.* 355 (2015) 1245–1253. doi:10.1016/j.apsusc.2015.08.017.
- [172] K. Das, S. Bose, A. Bandyopadhyay, Surface modifications and cell-materials interactions with anodized Ti, *Acta Biomater.* (2007). doi:10.1016/j.actbio.2006.12.003.
- [173] V.S. Simi, N. Rajendran, Influence of tunable diameter on the electrochemical behavior and antibacterial activity of titania nanotube arrays for biomedical applications, *Mater. Charact.* 129 (2017) 67–79. doi:10.1016/j.matchar.2017.04.019.
- [174] R.A. Gittens, L. Scheideler, F. Rupp, S.L. Hyzy, J. Geis-Gerstorfer, Z. Schwartz,

- B.D. Boyan, A review on the wettability of dental implant surfaces II: Biological and clinical aspects, *Acta Biomater.* 10 (2014). doi:10.1016/j.actbio.2014.03.032.
- [175] G. Biscaia De Souza, C.E. Foerster, S. Luiz Rutz Da Silva, C.M. Lepienski, *Nanomechanical Properties of Rough Surfaces*, 2006.
- [176] W.C. Oliver, G.M. Pharr, Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology, *J. Mater. Res.* 19 (2011) 3–20. doi:10.1557/jmr.2004.19.1.3.
- [177] H.C. Man, M. Bai, F.T. Cheng, Laser diffusion nitriding of Ti-6Al-4V for improving hardness and wear resistance, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2011) 436–441. doi:10.1016/j.apsusc.2011.08.114.
- [178] P. Soares, A. Mikowski, C.M. Lepienski, E. Santos, G. a Soares, V. Swinka Filho, N.K. Kuromoto, Hardness and elastic modulus of TiO₂ anodic films measured by instrumented indentation., *J. Biomed. Mater. Res. B. Appl. Biomater.* 84 (2008) 524–30. doi:10.1002/jbm.b.30900.

ANEXO I MORFOLOGIA DO FILME NANOESTRUTURADO ANODIZADO COM ELETRÓLITO ORGÂNICO SOBRE A LIGA Ti-10Nb

A figura 71 mostra o filme sobre a liga Ti-10Nb crescido com eletrólito etileno glicol + 10% vol. H₂O + 0,8 % em peso NH₄F, sob 60 V durante 1 h, à temperatura ambiente. É possível verificar que a influência das fases no crescimento do filme é menos pronunciada que no eletrólito aquoso. Porém a figura c mostra a formação de uma grande trinca no filme, o que implica na não viabilidade para aplicações biomédicas, por isto não sendo o eletrólito utilizado no desenvolvimento desta tese.

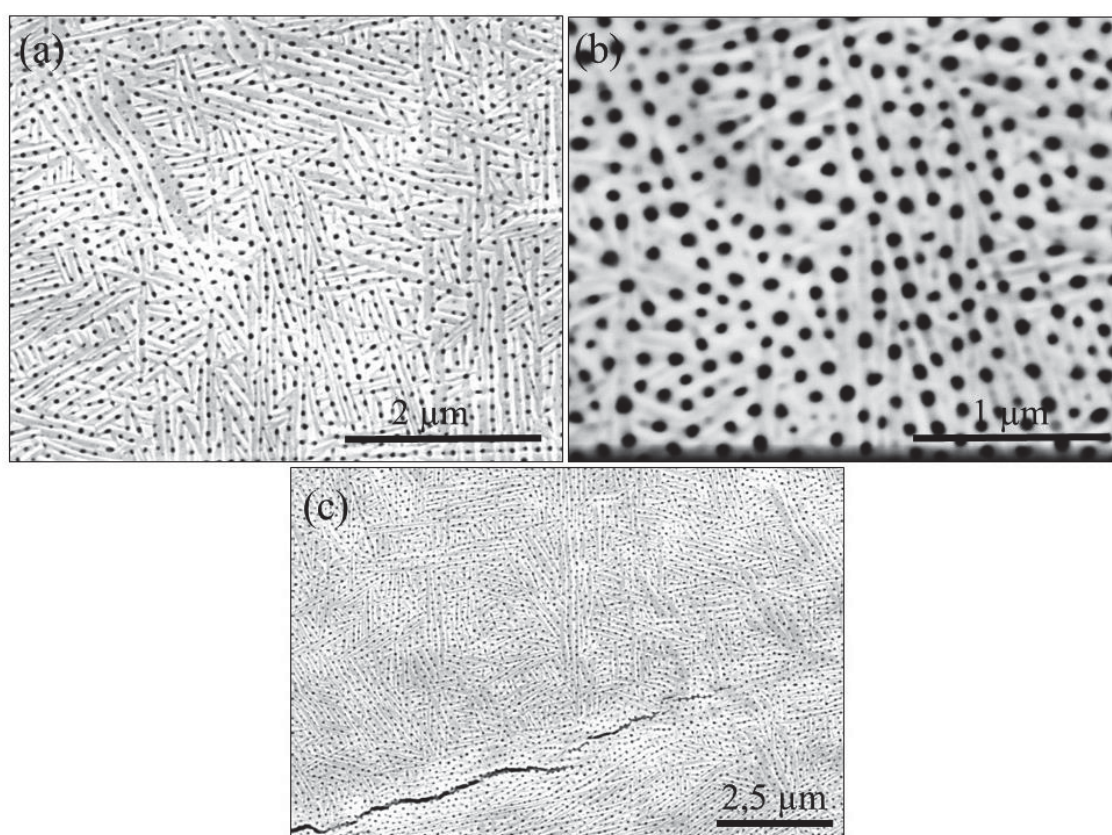


Figura 71 - (a-c) Filme nanoestruturado em diferentes magnificações crescido sobre a liga Ti-10Nb com eletrólito orgânico

ANEXO II PRODUÇÃO CIENTÍFICA

ARTIGOS PUBLICADOS

1. Aline R. da Luz, Gabriel G. de Lima, Emanuel Santos Jr., Bruno L. Pereira, Hebert H. Sato, Carlos M. Lepienski, Daniel B. Lima, Carlos Laurindo, Carlos R. Grandini and Neide K. Kuromoto. Tribo-mechanical behavior and Cellular Viability of Films Grown on Ti-10Nb and Ti-20Nb by Plasma Electrolytic Oxidation, **Journal of Alloys and Compounds** 779 (2019), Pages 129-139.
Qualis A1¹²/ f.i. 3.779*
2. Aline R. Luz, Gelson B. de Souza, Carlos M. Lepienski, Carlos J.M. Siqueira, Neide K. Kuromoto. Tribological Properties of Nanotubes grown on Ti-35Nb alloy by Anodization, **Thin Solid Films** 660 (2018) 529–537.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.06.050>
Qualis A2/ f.i. 1.939
3. Aline R. Luz, Luciane S. Santos, Carlos M. Lepienski, Pedro B. Kuroda, Neide K. Kuromoto. Characterization of the morphology, structure and wettability of phase dependent lamellar and nanotube oxides on anodized Ti-10Nb alloy. **Applied Surface Science** (2018). <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.079>
Qualis A1/ f.i. 4.439
4. Bruno Leandro Pereira, Aline Rossetto da Luz, Carlos Maurício Lepienski, Irineu Mazzaro and Neide Kazue Kuromoto. Niobium treated by Plasma Electrolytic Oxidation with calcium and phosphorus electrolytes, **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials** 77 (2018) 347–352,
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmbbm.2017.08.010>
Qualis A1/ f.i. 3.239
5. A. R. Luz, C. M. Lepienski, S. L. Henke, C. R. Grandini and N. K. Kuromoto. Effect of microstructure on the nanotube growth by anodic oxidation on Ti-10Nb alloy, **Mater. Res. Express** 4 (2017) 076408. <http://doi.org/10.1088/2053-1591/aa7d25>
Qualis B1/ f.i. 1.151

ARTIGOS EM FASE DE DESENVOLVIMENTO

1. Tribocorrosion and Mechanical Properties of grown on Ti-35Nb alloy by Anodization

¹² Classificação de Periódicos Quadriênio 2013/2016 – Plataforma Sucupira – Área de avaliação: Materiais - 2017. **Journal Citation Reports*.

CAPÍTULO DE LIVRO

1. Gabriel G. de Lima, Aline Rossetto da Luz, Bruno Leandro Pereira, Eduardo Mioduski Szesz, Gelson Biscaia de Souza, Carlos Maurício Lepienski, Neide Kazue Kuromoto, Michael J. D. Nugent. Chapter 10 - Tailoring surface properties from nanotubes and anodic layers of titanium for biomedical applications. Applications of Nanocomposite Materials in Orthopedics. Editors: Dr Inamuddin Abdullah M. AsiriAli Mohammad. 1st Edition. 310 pgs. Woodhead Publishing. ISBN: 9780128137406.

PRÊMIO

Trainee Award - 10th World Biomaterials Congress and Medtronic Sofradim. Melhores trabalhos do 10th World Biomaterials Congress, 2016: “Mechanical properties of titanium-niobium alloy and morphological characterization of nanotubes obtained by anodizing technique”.

RESUMOS EXPANDIDOS PUBLICADOS

1. A.R. da Luz, G. Beilner, J.N. Athayde, C.J.M. Siqueira, G.B. de Souza, A.P. R.A. Claro, C.M. Lepienski, N.K. Kuromoto. Tribo-mechanical behavior improvement of Ti25Nb and Ti25Nb25Ta due to the addition of beta stabilizers elements. Anais do **24th ABCM International Congress of Mechanical Engineering**, Curitiba – PR – Brazil, 2017.

2. A. R. Luz, P. B. Kuroda, C. M. Lepienski, C. R. Grandini, N. K. Kuromoto. Niobium Addition on Ti-Nb Alloys anodized: Effect on the Microstructure and Nanotubes Growth. **Anais do 26 ° Congresso Brasileiro de Microscopia**, Búzios – RJ – Brazil, 2017.

3. Rossetto da Luz A, Kazue Kuromoto N and Lepienski C. (2016). Mechanical properties of titanium-niobium alloy and morphological characterization of nanotubes obtained by anodizing technique. Frontiers Bioengineering Biotechnology. **Conference Abstract: 10th World Biomaterials Congress**. <http://doi: 10.3389/conf.FBIOE.2016.01.02571>

RESUMOS PUBLICADOS

1. A.R. Luz, G. Beilner, C.M. Lepienski, P.B., Kuroda, C.R. Grandini, N.K. Kuromoto. Analysis of 3D surface morphology and roughness of anodic layer on Ti-20Nb by Scanning Electronic Microscopy. **IX Congresso de Microscopia dos Materiais**. Belo Horizonte, 2016.

2. G. Beilner, A.R. Luz, C.M. Lepienski, A. P. R. A. Claro, N. K. Kuromoto. Caracterização microestrutural e morfológica de superfícies nanoestruturadas na liga Ti-25Nb-25Ta através das Microscopias Ótica e Eletrônica. **IX Congresso de Microscopia dos Materiais**. Belo Horizonte, 2016.

3. da Luz, A.R; Kuromoto, N.K; Lepienski, C.M; Grandini, C.R; Henke, S.L. Caracterização morfológica e estrutural de nanotubos obtidos na liga Ti-10Nb. **9º Congresso Latino-Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais 13º Congresso da Sociedade Latino Americana de Biomateriais, Engenharia de Tecidos e Órgãos Artificiais - SLABO (9 COLAOB)**, Foz do Iguaçu - PR - Brasil, 2016.

4. Ribas, M.H; Valério, D.T; Kuromoto, N.K; da Luz, A.R; Grandini, C.R; Lepienski, C.M; Soares, P. Obtenção e caracterização morfológica, estrutural e de molhabilidade de nanotubos de óxido de Ti em ligas de Ti-Nb. **9º Congresso Latino-Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais 13º Congresso da Sociedade Latino Americana de Biomateriais, Engenharia de Tecidos e Órgãos Artificiais - SLABO (9 COLAOB)**, Foz do Iguaçu - PR - Brasil, 2016.

5. da Luz, A.R; Kuromoto, N.K; Foerster, C.E; Lepienski, C.M. Surface characteristics and bioactivity of oxide films of low crystallinity formed by anodic oxidation on titanium. **9º Congresso Latino-Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais 13º Congresso da Sociedade Latino Americana de Biomateriais, Engenharia de Tecidos e Órgãos Artificiais - SLABO (9 COLAOB)**, Foz do Iguaçu - PR - Brasil, 2016.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

- 24th ABCM International Congress of Mechanical Engineering, Curitiba – PR – Brazil, 2017.
- 26 ° Congresso Brasileiro de Microscopia, Búzios – RJ – Brazil, 2017.
- COMSOL Day Curitiba - Simulação Multifísica. Curitiba – PR, 2016. (Ouvinte)
- 9º Congresso Latino-Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais 13º Congresso da Sociedade Latino Americana de Biomateriais, Engenharia de Tecidos e Órgãos Artificiais - SLABO (9 COLAOB), Foz do Iguaçu - PR - Brasil, 2016.
- 10th World Biomaterials Congress, Montreal – Canadá, 2016.
- COMSOL Conference Curitiba - Simulação Multifísica. Curitiba – PR, 2015. (Ouvinte)