

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
CAMPUS POÇOS DE CALDAS

**Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais-
PPG-CEM**

LETÍCIA OLIVEIRA ALVES

**ESTUDO DA RESISTÊNCIA AO DESGASTE DE NOVAS LIGAS DE
TITÂNIO VISANDO APLICAÇÕES ORTOPÉDICAS**

Poços de Caldas/MG

2019

LETÍCIA OLIVEIRA ALVES

**ESTUDO DA RESISTÊNCIA AO DESGASTE DE NOVAS LIGAS DE TITÂNIO
VISANDO APLICAÇÕES ORTOPÉDICAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas, *campus* Poços de Caldas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.
Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de materiais.

Orientador(a): Prof.^a Dr.^a Erika Coaglia Trindade Ramos

Co-Orientador(a): Prof. Dr. Eric Marchezini Mazzer

Poços de Caldas/MG

2019

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca campus Poços de Caldas

A474e Alves, Letícia Oliveira.

Estudo da resistência ao desgaste de novas ligas de titânio
visando aplicações ortopédicas / Letícia Oliveira Alves. -- Poços de
Caldas/MG, 2019.

96 f. –

Orientador(a): Erika Coaglia Trindade Ramos.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) –
Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2019.

Bibliografia.

1. Ligas de titânio. 2. Resistência de materiais. 3. Desgaste
mecânico. I. Ramos, Erika Coaglia Trindade. II. Título.

CDD – 620.11

LETÍCIA OLIVEIRA ALVES

**ESTUDO DA RESISTÊNCIA AO DESGASTE DE NOVAS LIGAS DE TITÂNIO
VISANDO APLICAÇÕES ORTOPÉDICAS**

A banca examinadora abaixo-assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas.

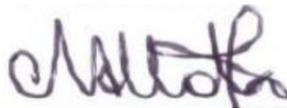
Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Aprovada em: 26 de fevereiro de 2019.



Prof(a). Dr(a). Erika Coaglia Trindade Ramos

Instituição: Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL-MG



Prof(a). Dr(a). Marilsa Aparecida Mota

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG



Prof(a). Dr(a). Geovani Rodrigues

Instituição: Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI

AGRADECIMENTOS

Por mais clichê que possa parecer, agradeço acima de tudo a Deus por ter me dado força e coragem para seguir firme nesta caminhada, que foi árdua e cheia de obstáculos, com medos e desesperos constantes, mas a Tua bondade e Teu amor infinito me fizeram mais forte e pude então vencer mais esta etapa.

Não poderia de modo algum deixar de agradecer a minha família por todo incentivo dado, à minha mãe Márcia e especialmente à minha irmã Cintia, que em diversos momentos foi minha base, meu sustento para continuar, minha conselheira, orientadora e amiga insubstituível.

Agradeço aos meus amigos de mestrado: Andréia, Daluan, Dener e Laís por tornarem esta caminhada mais suave e divertida. De maneira especial ao Daluan pela ajuda em todas as etapas experimentais e por ter sido um amigo compreensivo e sempre disposto a ajudar.

Aos professores, técnicos e amigos Lucas Moreira, Nelson Damásio, Ihosvany Camps, Cássio Junqueira e Marcos Ara que auxiliaram e possibilitaram a realização deste trabalho.

Agradeço à minha orientadora Erika Coaglia Trindade Ramos e ao Alfeu Saraiva Ramos por toda orientação, compreensão e ensinamentos passados nestes dois anos de convivência.

Agradeço, por fim, à CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

O titânio e suas ligas têm mostrado importante aplicação no setor biomédico por apresentarem excelentes e combinadas propriedades tais como elevada relação resistência/massa específica, baixo módulo de elasticidade, elevada resistência à corrosão em ambientes corpóreo e salino e alta biocompatibilidade. Entretanto, a liga Ti-6Al-V, amplamente utilizada nesse setor, apresenta problemas de resistência ao desgaste e liberação de íons tóxicos. Nesse sentido, ligas do sistema Ti-Si-B têm se demonstrado como alternativa por serem compostas por elementos naturalmente presentes na composição óssea e portanto, apresentarem superior biocompatibilidade. Em particular, a fase ternária Ti_6Si_2B desse sistema, possui elevada resistência à corrosão, potencial resistência quando submetida a condições de desgaste e mantém-se estável quando há o acréscimo de zircônio em até 7% atômico. O objetivo desse estudo foi verificar o comportamento tribológico de novas ligas de titânio para aplicações ortopédicas. Lingotes das ligas Ti-6Zr-2Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B foram produzidas via fusão a arco e posteriormente tratadas a 1100°C por 20 horas. Para obtenção de informações microestruturais, amostras das ligas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de dispersão de energia (MEV/EDS), difração de raios X (DRX) e microscopia de força atômica (MFA). A caracterização mecânica foi realizada através de ensaio de microdureza Vickers e ensaio de desgaste no modo de movimento oscilatório em meio seco e lubrificado. Em todas as ligas foi observada a presença das fases TiB, Ti_3Si e Ti_{15} e, portanto, com a rota de processamento adotada, não foi possível observar a formação da fase Ti_6Si_2B . Os resultados indicaram ainda que o zircônio foi preferencialmente dissolvido nas fases Ti_3Si e Ti_{15} . Os processos de lixamento e polimento proporcionaram superfícies homogêneas para todas as amostras de modo que a rugosidade média foi inferior a 0,8µm, conforme preconizado. Os valores médios de microdureza ficaram entre 272,2 e 397,8 HV, valores que se mostraram crescente, como esperado, com o aumento dos metalóides Si e B. A liga Ti-6Zr-10Si-5B apresentou o maior coeficiente de atrito na condição seca, onde foi observada relação direta com a microdureza, enquanto que na condição lubrificada, apesar de a liga Ti-6Zr-10Si-5B continuar apresentando o maior coeficiente de atrito, não foi observada a mesma relação com a microdureza. Em relação a perda de volume por desgaste, na condição seca a liga Ti-6Zr-2Si-B apresentou os maiores valores enquanto na condição lubrificada a maior perda foi observada na liga Ti-6Zr-10Si-5B. Os mecanismos de desgaste em todas as ligas em condição seca foram abrasivos, ao passo que em condição lubrificada, foram detectadas desgaste abrasivo, adesivo e corrosivo, sendo este mais evidente na liga Ti-6Zr-10Si-5B.

Palavras-chave: ligas de titânio, sistema Ti-Zr-Si-B, fusão a arco, resistência ao desgaste.

ABSTRACT

Titanium and its alloys have shown important application in the biomedical sector because they present excellent and combined properties such as high specific strength/mass ratio, low modulus of elasticity, high corrosion resistance in body and saline environments and high biocompatibility. However, the Ti-6Al-V alloy, widely used in this sector, presents problems of resistance to wear and release of toxic ions. In this sense, alloys of the Ti-Si-B system have been shown as an alternative because they are composed of naturally occurring elements in the bone composition and, therefore, have superior biocompatibility. In particular, the ternary Ti_6Si_2B phase of this system has high corrosion resistance, potential resistance when subjected to wear conditions and remains stable when there is an increase of zirconium up to 7% atomic. The objective of this study was to verify the tribological behavior of new titanium alloys for orthopedic applications. Ingots of the Ti-6Zr-2Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B and Ti-6Zr-10Si-5B alloys were produced by arc fusion and then treated at 1100 ° C for 20 hours. To obtain microstructural information, samples of the alloys were characterized by scanning electron microscopy and energy dispersive spectrometry (SEM/EDS), X-ray diffraction (XRD) and atomic force microscopy (AFM). The mechanical characterization was performed by Vickers microhardness test and wear test in oscillatory movement mode in dry and lubricated environment. In all the alloys the presence of TiB, Ti_3Si and Ti_{ss} phases was observed, and therefore, with the adopted processing route, it was not possible to observe the Ti_6Si_2B phase formation. The results also indicated that zirconium was preferentially dissolved in Ti_3Si and Ti_{ss} phases. The sanding and polishing processes provided homogeneous surfaces for all samples so that the average roughness was less than 0.8 μ m, as recommended. The average values of microhardness were between 272.2 and 397.8 HV, values that showed to be increasing, as expected, with the increase of the Si and B metalloids. The Ti-6Zr-10Si-5B alloy presented the highest coefficient of friction at in the lubricated condition, although the Ti-6Zr-10Si-5B alloy continues to have the highest coefficient of friction, the same relation with the microhardness was not observed. The Ti-6Zr-2Si-B alloy showed the highest values of Ti-6Zr-10 Si-5B in the dry condition, while in the lubricated condition the highest loss was observed in Ti-6Zr-10Si-5B alloy. The wear mechanisms in all alloys in dry condition were abrasive, whereas in the lubricated condition, abrasive, adhesive and corrosive wear were detected, which is more evident in the Ti-6Zr-10Si-5B alloy.

Keywords: titanium alloys, Ti-Zr-Si-B system, arc fusion, wear resistance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Estrutura cristalina do titânio (A) célula unitária da fase α (HC) (B) célula unitária da fase β (CCC)	24
Figura 2 -	Diagrama de fases do sistema Ti-Zr	29
Figura 3 -	Seção isotérmica parcial à 1250°C do sistema Ti-Si-B na região Ti-TiSi ₂ -TiB ₂	32
Figura 4 -	Projeção liquidus do sistema Ti-Si-B.....	33
Figura 5 -	Imagem microestrutural da liga Ti-7Zr-10Si-5B (A) no estado bruto de fusão e (B) após tratamento térmico a 1200°C por 90h.	34
Figura 6 -	Diagrama de fases do sistema Ti-Si	35
Figura 7 -	Diagrama de fases do sistema Ti-B	36
Figura 8 -	Diagrama de fases do sistema Zr-Si	37
Figura 9 -	Diagrama de fases do sistema Zr-B.....	38
Figura 10 -	Desgaste por fretting em (A) prótese de quadril e (B) placa óssea....	39
Figura 11 -	Desenho esquemático dos quatro principais mecanismos de desgaste: (A) Adesão, (B) Abrasão, (C) Reação triboquímica e (D) Fadiga superficial.....	42
Figura 12 -	Máquina de movimento alternado com detalhe da câmara de teste e do contato entre esfera e disco	51
Figura 13 -	Difratograma de raios X da liga Ti-6Zr-2Si-1B após tratamento térmico de 1100°C por 20 horas	54
Figura 14 -	Micrografia (MEV/ERE) da liga Ti-6Zr-2Si-1B após tratamento térmico de 1100°C por 20 horas	55
Figura 15 -	Difratograma de raios X da liga Ti-6Zr-6Si-3B após tratamento térmico de 1100°C por 20 horas	55
Figura 16 -	Micrografia (MEV/ERE) da liga Ti-6Zr-6Si-3B após tratamento térmico de 1100°C por 20 horas	56
Figura 17 -	Difratograma de raios X da liga Ti-6Zr-10Si-5B após tratamento térmico de 1100°C por 20 horas	57
Figura 18 -	Micrografia (MEV/ERE) da liga Ti-6Zr-10Si-5B após tratamento térmico de 1100°C por 20 horas	57
Figura 19 -	(A) Representação topográfica e (B) Histograma com distribuição assimétrica negativa e curtose elevada da liga Ti-6Zr-2Si-1B	60

Figura 20 - (A) Representação topográfica e (B) Histograma com distribuição assimétrica negativa e curtose elevada da liga 2 Ti-6Zr-6Si-3B	60
Figura 21 - (A) Representação topográfica e (B) Histograma com distribuição assimétrica negativa e curtose da liga Ti-6Zr-10Si-5B.....	60
Figura 22 - Representação gráfica da microdureza Vickers das ligas Ti-6Zr-xSi-yB (x=2, 6 e 10; y=1, 3 e 5) em comparação com outras ligas	63
Figura 23 - Variação do coeficiente de atrito em função do tempo para a liga Ti-6Zr-2Si-1B na condição seca	66
Figura 24 - Variação do coeficiente de atrito em função do tempo para a liga Ti-6Zr-6Si-3B na condição seca	66
Figura 25 - Variação do coeficiente de atrito em função do tempo para a liga Ti-6Zr-10Si-5B na condição seca	67
Figura 26 - Variação do coeficiente de atrito em função do tempo para a liga Ti-6Zr-2Si-1B na condição lubrificada	67
Figura 27 - Variação do coeficiente de atrito em função do tempo para a liga Ti-6Zr-6Si-3B na condição lubrificada	68
Figura 28 - Variação do coeficiente de atrito em função do tempo para a liga Ti-6Zr-10Si-5B na condição lubrificada	68
Figura 29 - Perda de volume por desgaste e valores de microdureza das ligas Ti-6Zr-2Si-B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B na condição seca	70
Figura 30 - Perda de volume por desgaste e valores de microdureza das ligas Ti-6Zr-2Si-B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B na condição lubrificada ...	70
Figura 31 - Perda média de massa das ligas Ti-6Zr-2Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B comparadas aos da esfera (contra-corpo) na condição seca	72
Figura 32 - Perda média de massa das ligas Ti-6Zr-2Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B comparadas aos da esfera (contra-corpo) na condição lubrificada.....	72
Figura 33 - Micrografias das superfícies de desgastes das ligas (A) Ti-6Zr-2Si-1B, (B) Ti-6Zr-6Si-3B e (C) Ti-6Zr-10Si-5B em condição seca.....	73
Figura 34 - Micrografias das superfícies de desgastes das ligas (A) Ti-6Zr-2Si-1B, (B) Ti-6Zr-6Si-3B e (C) Ti-6Zr-10Si-5B em condição lubrificada	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação de biomaterias.....	17
Tabela 2 - Propriedades mecânicas de ligas biomédicas de titânio.	23
Tabela 3 - Massa (g) de Ti, Zr, Si e B utilizada na preparação das ligas Ti-6Zr-xSi-yB (% at.).	46
Tabela 4 - Parâmetros tridimensionais de rugosidade.	49
Tabela 5 - Composição química da solução de Hank (g/L).	51
Tabela 6 - Parâmetros utilizados no ensaio de desgaste.	52
Tabela 7 - Teores de Ti, Si e Zr (% at.) obtidos por EDS das fases presentes na liga Ti-6Zr-2Si-1B.....	54
Tabela 8 - Teores de Ti, Si e Zr (% at.) obtidos por EDS das fases presentes na liga Ti-6Zr-6Si-3B.....	56
Tabela 9 - Teores de Ti, Si e Zr (% at.) obtidos por EDS das fases presentes na liga Ti-6Zr-10Si-5B.....	56
Tabela 10 - Valores médios e desvios-padrões dos parâmetros de rugosidade para as ligas Ti-6Zr-2Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B.....	58
Tabela 11 - Valores de Microdureza Vickers (HV) para cada liga deste estudo.....	62
Tabela 12 - Teores percentuais em peso dos elementos componentes das ligas Ti-6Zr-xSi-yB (x = 2, 6 e 10 % atômica; y = 1, 3 e 5 % atômica, respectivamente) e massas específicas teóricas calculadas.	65
Tabela 13 - Valores das massas secas médias e variações médias da massa líquida após imersão das amostras utilizadas para cálculo das massas específicas experimentais das ligas Ti-6Zr-xSi-yB (x = 2, 6 e 10 % atômica; y = 1, 3 e 5 % atômica, respectivamente).....	65

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

ASTM	- American Society for Testing and Materials
CCC	- Cúbica de corpo centrado
DRX	- Difração de raios X
EDS	- Espectroscopia de dispersão de energia
ERE	- Elétrons retroespalhados
HC	- Hexagonal compacta
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
MFA	- Microscopia de força atômica
Sa	- Rugosidade média
Sku	- Curtose
Sq	- Rugosidade média quadrática
Ssk	- Assimetria
SUS	- Sistema Único de Saúde
TCP	- Fosfato tricálcico
Ti cp	- Titânio comercialmente puro

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	15
2.1	OBJETIVOS GERAIS	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	BIOMATERIAS	16
3.2	TITÂNIO	23
3.3	ZIRCÔNIO	26
3.4	SISTEMA TI-SI-B.....	30
3.5	DIAGRAMAS DE FASES.....	34
3.5.1	Diagrama de fases do sistema Ti-Si.....	34
3.5.2	Diagrama de fases do sistema Ti-B.....	35
3.5.3	Diagrama de fases do sistema Zr-Si.....	36
3.5.4	Diagrama de fases do sistema Zr-B	37
3.6	DESGASTE	38
3.6.1	Desgaste adesivo	42
3.6.2	Desgaste abrasivo	43
3.6.3	Desgaste triboquímico	43
3.6.4	Desgaste por fadiga superficial	44
4	MATERIAIS E MÉTODOS	46
4.1	PREPARAÇÃO DAS LIGAS	46
4.2	TRATAMENTO TÉRMICO	46
4.3	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	47
4.4	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	47
4.4.1	Microscopia eletrônica de varredura e Espectrometria de dispersão de energia (MEV/EDS)	47
4.4.2	Difração de raios X (DRX)	48
4.4.3	Microscopia de força atômica (MFA)	48
4.5	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA.....	50
4.5.1	Microdureza Vickers	50
4.5.2	Resistência ao desgaste.....	50
4.5.3	Determinação da massa específica das amostras	53

4.6	ANÁLISE ESTATÍSTICA	53
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	54
5.1.1	Microscopia eletrônica de varredura e Espectrometria de dispersão de energia (MEV/EDS) e Difração de raios X (DRX)	54
5.1.2	Microscopia de força atômica (MFA)	58
5.2	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA.....	62
5.2.1	Microdureza Vickers	62
5.2.2	Determinação das massas específicas	65
5.2.3	Resistência ao desgaste.....	66
6	CONCLUSÃO.....	77
	REFERÊNCIAS.....	79

1 INTRODUÇÃO

A necessidade de substituição de partes de corpo humano com sua funcionalidade comprometida, de forma parcial ou total, principalmente dentes e ossos, por diferentes materiais que possam desenvolver a mesma função é crescente. Soma-se a esta necessidade um expressivo aumento da expectativa de vida da população mundial e aumento do número de acidentes de trânsito especialmente com jovens (NIINOMI et al., 1999; GEPREEL; NIINOMI, 2013).

Biomateriais metálicos, incluindo aços inoxidáveis, ligas à base de cobalto-cromo (Co-Cr) e titânio (Ti) e suas ligas, são os mais amplamente utilizados, de maneira especial em implantes ortopédicos, e para que possam desempenhar a função requerida devem possuir um conjunto ótimo de propriedades físicas, químicas e biológicas tais como elevada resistência mecânica e módulo de elasticidade próximo ao osso humano, características indispensáveis para suportar diversas biofunções (ZHOU et al., 2005).

O titânio e suas ligas tornaram-se, recentemente, um dos biomateriais mais atrativos devido ao conjunto de propriedades apresentado, como baixa massa específica, alta resistência à corrosão, elevada biocompatibilidade e excelentes propriedades mecânicas (HSU et al., 2009a). Devido às dificuldades encontradas na utilização do titânio comercialmente puro visto a baixa resistência ao desgaste e complexidade de acabamento, ligas como Ti-6Al-4V, desenvolvida inicialmente para aplicações aeronáuticas, têm sido usadas no setor médico. Porém, a toxicidade dos elementos de liga e o alto módulo de elasticidade destas ligas podem provocar problemas de saúde a longo prazo como doenças neurológicas e afrouxamento do implante, respectivamente (GEPREEL; NIINOMI, 2013). De fato, quantidades significativas de alumínio e vanádio foram encontradas em tecidos próximos da região do implante após submissão a grandes esforços de impacto e desgaste (BIANCO; DUCHEYNE; CUCKLER, 1997).

Nesse contexto, ligas de titânio contendo a adição de Nb, Ta, Zr e Mo têm sido avaliadas, as quais apresentam menores valores de módulo de elasticidade e superiores características de biocompatibilidade, o que aumenta a possibilidade de integração óssea e minimiza a ocorrência de reações adversas locais e sistêmicas (SONG et al., 1999; TANG; AHMED; RACK, 2000; ZHOU; NIINOMI; AKAHORI, 2004).

Ligas do sistema Ti-Si-B se apresentam como boa alternativa para utilização em implantes ósseos, pois diferentemente dos elementos alumínio e vanádio, os componentes silício e boro normalmente já estão presentes na composição óssea. Estudos demonstraram que ligas deste sistema não apresentaram nenhum sinal de toxicidade pois permitiram o crescimento uniforme de fibroblastos, não provocaram redução de leucócitos no sangue do doador, além disso, apresentaram elevada biocompatibilidade e não provocaram reações inflamatórias (BORGES et al., 2005; PASCHOAL et al., 2005; PEREIRA et al., 2006; KATO et al., 2009).

A adição de zircônio a este sistema foi avaliada em relação à estabilidade da fase Ti_6Si_2B , descoberta por Ramos et al. (2004), e foi demonstrado que o acréscimo em até 7% atômico mantém sua estabilidade enquanto teores maiores do ligante favorecem a formação preferencial das fases Ti_5Si_3 e TiB (RAMOS et al., 2012). O interesse nesta fase se justifica pelo fato do composto apresentar baixo coeficiente de expansão térmica, isotropia cristalográfica, aumento da resistência à oxidação quando o zircônio está presente em maiores quantidades e por fim, foi sugerido que ligas formadas pelas fases Ti_{ss} e Ti_6Si_2B possuem potencial de aplicação onde a resistência ao desgaste é importante (RAMOS et al., 2003; RODRIGUES et al., 2006).

De fato, o desgaste nos materiais implantados é um problema clínico significativo. A ação de deslizamento e atrito nas superfícies de contato, entre osso/implante e/ou implante/implante, gera tensões localizadas podendo causar sérios danos. Se a corrosão estiver combinada ao desgaste, este poderá ser acelerado de maneira drástica. Além disso, os detritos gerados e as partículas liberadas por desgaste podem resultar em inflamação, afrouxamento do implante, perda óssea e insucesso da implantação (GEETHA et al., 2009; GÜLERYÜZ; ÇIMENOĞLU, 2004).

As baixas propriedades tribológicas do titânio e suas ligas podem ser atribuídas a dois fatores principalmente: a baixa resistência ao cisalhamento plástico e a baixa proteção exercida pelo óxido de superfície (MOLINARI et al., 1997). Por isso, muitas vezes, apesar das ligas de titânio apresentarem vantagens com relação aos aços inoxidáveis e às ligas de Co-Cr pela alta resistência, baixa massa específica, maior biocompatibilidade, elevada resistência à corrosão e menor módulo de elasticidade, ainda apresentam menor resistência ao desgaste e nestes casos as ligas Co-Cr podem ser preferíveis apesar de apresentarem outros fatores limitantes em aplicações biomédicas (HAO et al., 2002; HANAWA, 2009).

Por estas razões, em aplicações onde a resistência ao desgaste é imprescindível, as ligas de titânio são usadas apenas após algum tratamento de superfície, de modo a melhorar seu comportamento tribológico. Porém, para que este tratamento seja otimizado, é necessário o conhecimento dos mecanismos responsáveis pelas falhas em ligas não tratadas (MOLINARI et al., 1997; LI et al., 2004). Além disso, é importante que a avaliação do desgaste se aproxime das condições de uso, assim, a avaliação em fluidos corporais simulados se torna adequada. Apesar de ensaios laboratoriais não reproduzirem com perfeição as condições reais são úteis para prever o comportamento do material *in vivo* e usados para comparações com outras ligas ou ligas com processamentos diferentes (WILLIAMS, 2001; MAJUMDAR; SINGH; CHAKRABORTY, 2008).

Muitos são os aspectos e as propriedades desempenhadas e requeridas que devem ser considerados na escolha do material utilizado para fins biomédicos, deste modo, a avaliação de ligas em relação à resistência ao desgaste é de extrema importância, apesar da dificuldade em quantificá-lo e definí-lo (SAIKKO; AHLOSS; CALONIOUS, 2001).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Avaliar o efeito da composição e microestrutura na resistência ao desgaste de novas ligas de titânio do sistema Ti-Zr-Si-B.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Produzir as ligas Ti-6Zr-2Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B por fusão a arco;
- b) Tratar termicamente as ligas Ti-6Zr-2Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B a 1100°C durante 20 horas;
- c) Caracterizar as amostras microestruturalmente através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de dispersão de energia (EDS), microscopia de força atômica (MFA) e difração de raios X (DRX);
- d) Caracterizar as amostras mecanicamente através de ensaios de microdureza e ensaios de resistência ao desgaste em condição seca e lubrificada (solução de Hank).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BIOMATERIAS

Em específicas situações, algumas partes do corpo humano podem deixar de exercer suas funções de maneira adequada devido a acidentes, doenças ou desgaste natural. Este problema pode, muitas vezes, ser amenizado ou resolvido com o uso de implantes e próteses. Diversos materiais podem desempenhar tal função, porém a escolha deve ser baseada nas propriedades mecânicas, físicas, químicas e biológicas requeridas para cada caso (MELLO et al., 2003).

Inicialmente, para reverter a perda óssea, eram utilizados autoenxertos, considerados ideais por serem do próprio paciente, porém, o número incidente de enfermidades era grande e o tamanho disponível do material era limitado. Como alternativa, surgiram os aloenxertos e os xenoenxertos, materiais obtidos de indivíduos da mesma espécie e materiais obtidos de outras espécies, respectivamente, porém, do mesmo modo, apresentaram limitações no que se refere à rejeição e transmissão de doenças. Por fim então, surgiram os aloplásticos, denominados biomateriais de origem não biológica implantados no organismo, classificados de acordo com sua origem e/ou composição (PRECHEUR, 2007).

De acordo com Boretos e Eden (1984) biomaterial é um termo que foi bem definido na Conferência do Instituto Nacional de Desenvolvimento de Consenso em Saúde em 1982 como:

Qualquer substância (diferente de uma droga) ou combinação de substâncias, de origem natural ou sintética, que pode ser usado por qualquer período do tempo, como um todo ou como parte de um sistema que trata, aumenta ou substitui qualquer tecido, órgão ou função do corpo (p. 232).

Tais dispositivos podem ser utilizados em diversas partes do corpo humano, sendo as principais aplicações em válvulas artificiais do coração, stents em vasos sanguíneos, implantes de reposição em joelho, ombros, quadril e cotovelos, além de estruturas ortodontais (RAMAKRISHNA et al., 2001).

Materiais utilizados em aplicações médicas não devem reagir com o organismo no qual foi implantado, ou seja, devem ser biocompatíveis. Esta característica é entendida como a habilidade de um material apresentar um desempenho satisfatório,

com resposta adequada do tecido hospedeiro em uma dada aplicação (WILLIAMS, 1987).

Neste sentido, um material biocompatível é aquele que é resistente à degradação ou corrosão por fluidos fisiológicos, não libera eletrólitos no tecido ou no plasma onde estiver inserido de modo a não modificar a composição local, não induza repostas imunes no organismo, não provoque obstruções vasculares, que seja anatomicamente compatível e resistente às solicitações mecânicas durante seu tempo de vida útil (WILLIAMS, 2008).

Além de biocompatibilidade, o material deve apresentar biofuncionalidade, ou seja, deve ser capaz de possuir propriedades que garantam o desempenho de sua função, com resposta apropriada do hospedeiro, em uma dada aplicação. Está relacionada com as propriedades mecânicas, físicas, químicas e biológicas que permitem ao material desempenhar as mesmas funções do material a qual está substituindo (BOSCHI, 1995).

Segundo Hench e Wilson (1993), os biomateriais podem ser classificados de acordo com seu comportamento fisiológico em quatro classes distintas: biotoleráveis, bioinertes, bioativos e absorvíveis (Tabela 1).

Tabela 1 - Classificação de biomaterias.

Classificação	Características	Exemplos
Biotolerável	Material isolado dos tecidos adjacentes por meio da formação de camada envoltória de tecido fibroso, induzida pela liberação de compostos do material implantado. Quanto maior a espessura da camada, menor a tolerabilidade dos tecidos ao material.	Praticamente todos os polímeros sintéticos e grande maioria dos metais
Bioinerte	Formação mínima de tecido fibroso, praticamente inexistente, pois o material libera componentes em quantidades muito baixas. A quantidade de células fagocitárias na interface é pequena.	Alumina, Zircônio, Titânio, Ligas de titânio e Carbono
Bioativo	Material que se liga quimicamente ao tecido ósseo (osseointegração). Devido à similaridade química entre material e osso, ocorre a osteocondução por meio do recobrimento por células ósseas	Vidros e Vitrocerâmicas à base de fosfato de cálcio e hidroxiapatita
Absorvível	Material que após certo tempo em contato com os tecidos é degradado, solubilizado ou fagocitado pelo organismo. São interessantes devido à não necessidade de nova intervenção cirúrgica para retirada do material	Fosfato tricálcico (TCP) e o ácido polilático

Fonte: Adaptado de HENCH; WILSON (1993).

Uma outra classe de biomateriais é sugerida por Kohn e Ducheyne (1992) como sendo a dos bioreativos. Geralmente são metais utilizados em ortopedia e implantodontia, ficando no limite entre bioativos e bioinertes. A bioreatividade destes materiais é baseada na formação de uma camada de óxido estável, fina e aderente, em sua superfície, agindo como interface e adquirem bioatividade após um tratamento de ativação de superfície do óxido. Representantes desta classe são o titânio, nióbio e tântalo.

Após o contato do biomaterial com o meio biológico uma série de reações físicas, químicas e biológicas acontecem e são dependentes principalmente das características superficiais do material, como microestrutura, topografia, rugosidade e molhabilidade, ou seja, os processos biológicos de adsorção de proteínas e posteriormente interação com o osso e implante são fortemente influenciados pelas propriedades do material implantado (MURRAY; RAE; RUSHTON, 1989; BOYAN et al., 1996; PONSONNET et al., 2003).

Para que o biomaterial dure por um período maior, sem rejeição e mantendo sua funcionalidade, além de biocompatível ele deve também apresentar boas propriedades mecânicas, tais como dureza, resistência à tração, módulo de elasticidade e resistência à fadiga e desgaste (GEETHA et al., 2009).

Espera-se que o material colocado para substituir o osso apresente módulo de elasticidade equivalente a este, que varia de 4 a 30 GPa dependendo do tipo de osso e direção de medição (BLACK; HASTINGS, 2013). De fato, a recuperação de um osso danificado está intimamente relacionada com a tensão mecânica à qual está submetido. Caso haja grande diferença entre os módulos de elasticidade do osso e do implante, de modo a dificultar a transmissão de cargas entre estes e causar a diminuição ou ausência de tensões mecânicas, poderá ocorrer atrofia óssea, afrouxamento da implantação e morte das células ósseas, em um fenômeno conhecido como "*stress shielding*" (SUMNER et al., 1998; NIINOMI; HATTORI; NIWA, 2004).

Além disso, a liberação de íons metálicos não compatíveis pode ser resultante da baixa resistência à corrosão e desgaste dos implantes aos fluidos corporais, sendo, portanto, característica determinante na vida útil do material. Esta baixa resistência ao desgaste também pode causar o afrouxamento do implante e reações tóxicas adversas, por isso o desenvolvimento de biomateriais com elevada

resistência ao desgaste se mostra de extrema importância (BOSS; SHAJRAWI; MENDES, 1994; SARGEANT; GOSWAMI, 2007).

Estima-se que haja um aumento progressivo na fabricação de implantes, graças ao avanço da medicina e engenharia de materiais, aliados ao aumento da expectativa de vida da população, o que leva a necessidade de maiores estudos e desenvolvimento de biomateriais mais adequados (AZEVEDO et al., 2008). No Brasil, seguindo a tendência mundial, a população idosa aumentou significativamente nas últimas décadas, cuja proporção de idosos (acima de 60 anos) na população passou de 9,8% em 2005 para 14,3% em 2015, como consequência da queda da taxa de fecundidade e aumento da expectativa de vida, que ainda em 2015 foi estabelecida em 75,5 anos (IBGE, 2016).

O aumento no número de idosos na população levou a um aumento dos problemas de longa duração, tanto para o indivíduo quanto para a sociedade, acarretando, entre outras, em uma maior preocupação em relação às doenças crônicas como artrite, artrose e osteoporose, que comprometem a funcionalidade óssea e em muitos casos, somente os biomateriais se apresentam como solução na restauração da função destas estruturas comprometidas (PEDRAZZI; RODRIGUES; SCHIAVETO, 2007).

Em 2014, o mercado mundial de biomateriais foi avaliado em US\$ 79,1 bilhões, com previsão de crescimento anual de aproximadamente 6,7%, atingindo assim em 2022 a marca de mais de US\$ 130 bilhões (FLOROIAN et al., 2016). No Brasil, em 2010, o mercado de biomateriais foi de US\$ 690 milhões com uma perspectiva de elevada taxa de crescimento anual e assim como no restante do mundo, o ramo de maior movimento econômico é o de produtos ortopédicos (PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015).

Um dos grandes problemas associado ao uso dos biomateriais é em relação as falhas que podem ocorrer devido a seleção inadequada do material, ação corrosiva de fluidos corpóreos, erros de projeto, defeitos superficiais e metalúrgicos, procedimento cirúrgico ineficaz entre outros, o que pode ocasionar em muitos casos a necessidade de nova intervenção cirúrgica de reparo, além de gastos extras (KLEIN; FREDEL; WENDHAUSEN, 2001). Em 2017, segundo dados do Ministério da Saúde (BRASIL, 2018), no país foram gastos mais de R\$ 15 milhões em artroplastias de revisão e/ou reconstrução de quadril e joelho, demonstrando assim, a urgência no

desenvolvimento de novos biomateriais e principalmente a necessidade de uma análise completa e eficiente na escolha do material a ser implantado.

A análise das condições de uso, ou seja, propriedades requeridas para uma dada aplicação nortearão a escolha do biomaterial a ser utilizado, podendo ser polímero, cerâmica ou metal. O metal se torna uma das principais escolhas devido à facilidade de conformação, qualidade no acabamento e adequação aos processos de esterilização (SYKARAS et al., 2000), fatores que fazem com que cerca de 80% dos implantes sejam feitos de biomateriais metálicos (NIINOMI; NAKAI; HIEDA, 2012).

De fato, somente a partir da década de 30, os implantes e próteses metálicas foram utilizados efetivamente, graças ao conceito de cirurgia asséptica de Joseph Lister e à descoberta da penicilina por Alexandre Fleming. Antes disso, não era possível assegurar a segurança ao paciente quanto aos elevados riscos de infecção (WILLIAMS, 1987).

A primeira prótese realmente bem-sucedida foi desenvolvida por Charnley em meados do século XX. Trata-se de uma prótese de quadril total cimentada com uma haste de aço inoxidável (CHARNLEY, 1960). Desde então, os biomateriais metálicos são predominantes em cirurgias ortopédicas, se mostram como o material mais recorrente em dispositivos para desempenhar tal função, principalmente em dispositivos estruturais como implantes permanentes para substituição total ou parcial de articulações e fixação de fraturas, mas também em placas ósseas, pinos e parafusos (MARTÍN, 2005; PATEL; GOHIL, 2012).

Entre os vários metais utilizados para fins biomédicos, destacam-se os aços inoxidáveis, como por exemplo o AISI 316L, as ligas cobalto-cromo e o titânio e suas ligas. Estes materiais são tradicionalmente escolhidos devido à superior biocompatibilidade e resistência à corrosão quando comparados a outros metais (OKAZAKI; GOTOH, 2005).

Entretanto, implantes metálicos baseados em aços inoxidáveis apresentam elevada massa específica e, juntamente com as ligas cobalto-cromo, liberam íons devido à ação corrosiva do ambiente corpóreo a que estão submetidos. A toxicidade do níquel e do cobalto foram reportadas em estudos anteriores, onde dermatites e carcinomas foram relatados (MCGREGOR et al., 2000; KEEGAN; LEARMONTH; CASE, 2008). Além disso, verificou-se que os produtos de corrosão das ligas cobalto-cromo são mais tóxicos do que as do aço inoxidável (OKAZAKI; GOTOH, 2005; NASAB; HASSAN; SAHARI, 2010).

Apesar dos problemas apresentados pelos aços inoxidáveis, como elevada toxicidade e metalose, ou seja, desgaste da prótese dentro do organismo e necrose do tecido local, esse material ainda é um dos mais utilizados em cirurgias no Brasil e em outros países em desenvolvimento, por apresentarem baixo custo. De fato, somente os implantes de aços inoxidáveis são pagos pelo Sistema Único de Saúde (SUS), responsáveis por mais de 80% do consumo nacional de implantes cirúrgicos metálicos (AZEVEDO; HIPPERT JR., 2002; HENCH; JONES, 2005).

Contudo, de maneira a se espelhar em países desenvolvidos, há uma tendência em se abandonar o uso de próteses de aço inoxidável por motivos clínicos, ampliando assim o uso de ligas especiais, como por exemplo, as ligas baseadas em titânio. Este fato abre caminho para reflexões quanto a um maior incentivo na fabricação de metais e ligas nacionais e apoio à pesquisa, já que, especialmente na década de 90, apesar de terem existido iniciativas brasileiras em design, projeto ou material, a maioria acabou sendo arquivada (SOARES, 2005).

Nesse sentido, a escolha por materiais constituído por titânio e suas ligas se mostra expressiva devido a melhor performance em relação a biocompatibilidade, ou seja, ausência de reações alérgicas em contato com tecidos vivos, baixo peso específico e elevada resistência à corrosão, além do baixo modulo de elasticidade, próximo ao osso humano, promovendo assim, melhor transferência de carga (NIINOMI, 1998; LIU; CHU; DING, 2004).

Os primeiros experimentos utilizando titânio como biomaterial datam juntamente com o início de seu desenvolvimento para uso comercial, na década de 40, e foram realizados por Bothe, Beaton e Davenport (1940) e Leventhal (1951) com bons resultados quanto à compatibilidade. De maneira menos significativa, foi utilizado como material de fixação em pequenas fraturas, em meados do século XX nos Estados Unidos enquanto na Inglaterra já era usado de maneira mais expressiva (WANG, 1996). Porém somente no início da década de 70 que a utilização do titânio e suas ligas para aplicações biomédicas passou a ser mais difundida (OKAZAKI et al., 1993).

Um fato que impulsionou a utilização do titânio como biomaterial foi a descoberta do processo de osseointegração deste metal por Branemark enquanto investigava a microcirculação sanguínea em tíbias de coelho, percebendo que o metal e o osso se integravam perfeitamente (BRANEMARK, 1983). Porém, inicialmente, a escolha do titânio se deu pela sua capacidade de resistir à corrosão devido à sua auto passivação,

em função da alta afinidade com o oxigênio gerando assim, uma camada fina e estável de óxido de titânio quando exposto ao ar ou umidade (DONLEY; GILLETTE, 1991; HUANG, 2003).

O titânio comercialmente puro e suas ligas à base de alumínio e vanádio, Ti-6Al-4V, passaram a ser os principais materiais para aplicações biomédicas, apesar de originalmente terem sido desenvolvidos como material estrutural para aplicação na indústria aeroespacial. A escolha por esta liga se dá pelo fato da larga disponibilidade e em razão de suas boas propriedades como elevada resistência mecânica e à corrosão, biocompatibilidade e baixo módulo de elasticidade (GEETHA et al., 2009).

Contudo, deve-se ressaltar que a baixa resistência ao desgaste devido ao movimento recíproco de curto alcance e alta frequência que ocorre entre parafuso e placa em osteossíntese pode limitar o uso da liga Ti-6Al-4V (LONG; HACK, 2001). Além disso, estudos anteriores indicaram a presença de elevados níveis dos íons Al e V em regiões próximas à do implante, principalmente quando submetido a grandes esforços de atrito e impacto (OKAZAKI et al., 1993). Estes elementos podem contribuir para a ocorrência de reações adversas e prejudiciais como problemas respiratórios e neurológicos, a exemplo da doença de Alzheimer, acelerar o desgaste, provocar alergias e inflamações, até mesmo a perda do implante (ZAFFE; BERTOLDI; CONSOLO, 2004).

Em resposta a tais problemas encontrados, novas ligas de titânio contendo elementos não tóxicos e não alérgicos como tântalo, nióbio, molibdênio e zircônio têm sido propostas. Estas ligas demonstraram além de superior biocompatibilidade, redução do módulo de elasticidade sem comprometer a resistência (WANG, 1996; SONG et al., 1999). Nesse sentido, entre o grupo de ligas desenvolvidas para aplicações biomédicas podem ser incluídas as ligas Ti-6Al-7Nb e Ti-5Al-2,5Fe, as quais possuem propriedades semelhantes à Ti-6Al-4V. Posteriormente, uma nova geração de ligas com maior biocompatibilidade e menor módulo de elasticidade foram desenvolvidas, incluindo as ligas Ti-11,5Mo-6Zr-4,5Sn, Ti-15Mo-5Zr-3Al, Ti-12Mo-6Zr-2Fe, Ti-Mo, Ti-13Nb-13Zr, Ti-35Nb-5Ta-7Zr, Ti-29Nb-13Ta-4,5Zr, entre outras. As propriedades mecânicas das ligas de Ti para aplicação biomédica estão representadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades mecânicas de ligas biomédicas de titânio.

Liga	Resistência à tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Microestrutura
Ti-6Al-7Nb	900-1050	105	$\alpha + \beta$
Ti-5Al-2,5Fe	860-1020	110	$\alpha + \beta$
Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn	690	79	β
Ti-15Mo-5Zr-3Al	930	80	β
Ti-12Mo-6Zr-2Fe	1060-1100	74-85	β
Ti-Mo	874	78	β
Ti-13Nb-13Zr	973-1037	79-84	Quase β
Ti-35Nb-5Ta-7Zr	590	55	β
Ti-29Nb-13Ta-4.5Zr	911	65	β

Fonte: Adaptado de NIINOMI (1998); GEETHA et al. (2009); GEPREEL; NIINOMI (2013).

3.2 TITÂNIO

A descoberta do elemento titânio (Ti) é atribuída ao reverendo inglês William Gregor em 1791, na Inglaterra, durante experiências de tratamento de areias magnéticas, conhecidas hoje como ilmenita, com ácido sulfúrico e ácido clorídrico concentrado. Apesar disso, somente quatro anos mais tarde, quando o químico alemão Klaproth estudava areias contendo rutilo, o elemento recebeu o nome de titânio, palavra de origem grega – *titanes*, que de acordo com a mitologia grega é um dos filhos de Urano (Céu) e Gaia (Terra), presos na crosta terrestre de maneira similar ao minério, de difícil extração (FERREIRA NETO, 1973; BALTAR; SAMPAIO; ANDRADE, 2005).

Quimicamente, o titânio é classificado como metal de transição, possui número atômico 22, peso atômico 47,9 e cor metálica branca e brilhante. É considerado o nono elemento e o quarto metal mais abundante da crosta terrestre. A larga utilização do titânio se deve às suas excelentes propriedades: grande resistência à corrosão, elevada resistência mecânica, estabilidade térmica, elevada ductilidade, elevado ponto de fusão e baixa densidade inferindo em alta resistência à fadiga, entre outros (BETNER et al., 1985; CHRISTIE; BRATHWAITE, 1998).

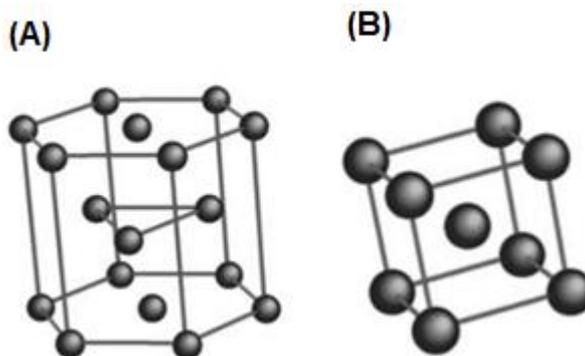
Estas excelentes e combinadas propriedades fazem com que o titânio e suas ligas sejam uma opção atrativa e, portanto, aplicadas em uma variedade de setores industriais tais como: marítima, energética, automobilística, aeronáutica, aeroespacial, química e biomédica (SCHUTZ; WATKINS, 1998; GORYNIN, 1999; LIU; CHU; DING, 2004; ABDEL-AAL; NOUARI; EL MANSORI, 2009).

Diversos produtos de formas variadas são obtidos a partir das ligas que titânio que podem ser fundidas, laminadas ou forjadas. Podem ainda ter suas propriedades controladas por meio de tratamentos térmicos e termomecânicos, possibilitando alta resistência e baixa densidade (DONACHIE, 2000).

Quando comparado a outros metais pode-se afirmar que o titânio (massa específica de $4,5 \text{ g/cm}^3$) é mais leve que o aço em aproximadamente 60%, possui metade do módulo de elasticidade do aço inoxidável e das ligas de cobalto, apresenta superior resistência à elevadas temperaturas e mecânica, além disso é quase tão resistente à corrosão quanto a platina (ZHECHEVA et al., 2005). A elevada resistência à corrosão é consequência, quando em contato com a atmosfera, da formação espontânea de uma fina e densa camada passiva de óxidos, permitindo que o titânio possa ser aplicado em condições adversas, como ambientes salinos e meio biológico (LÓPEZ; GUTIÉRREZ; JIMÉNEZ, 2001).

O titânio é um elemento alotrópico, ou seja, apresenta mais de uma forma cristalográfica, conforme mostrado na Figura 1. À temperatura ambiente possui a forma cristalina tipo hexagonal compacta (HC), que é fase α e em aproximadamente 882°C ocorre uma transformação para estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), denominada de fase β , estável até a temperatura de fusão (COLLINGS, 1984; SMITH, 1993).

Figura 1 - Estrutura cristalina do titânio (A) célula unitária da fase α (HC) (B) célula unitária da fase β (CCC).



Fonte: LÜTJERING; WILLIAMS (2003).

O titânio tem forte afinidade por hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e carbono, todos formadores de solução sólida intersticial. Este evento é favorecido em elementos com raios atômicos com valores de até 20% de diferença e pelo fato de o

titânio ser um elemento de transição, possuindo camada incompleta em sua estrutura eletrônica fundamental (POLMEAR, 1995; LONG; RACK, 1998).

A presença destes elementos tende a aumentar a dureza e resistência mecânica do material, isto porque estes elementos ocupam espaço dentro do arranjo cristalino e desalojam parcialmente os átomos de titânio, reduzindo eventuais deslocamentos das camadas dos átomos quando submetido a forças externas, o que causa o aumento da sua resistência à deformação plástica (BAUER et al., 2002).

Além das características de deformação, diversas propriedades mecânicas do titânio, como por exemplo a resistência à fratura e o limite de escoamento podem ser melhoradas com adição de elementos de liga. Assim, diferentes ligas podem ser formadas e adaptadas de modo a maximizar suas propriedades, ou seja, mudanças na composição e no processamento mudam a sua microestrutura e consequentemente seu desempenho (JOSHI, 2006).

Qualquer manipulação do titânio em altas temperaturas deve ser realizada, de maneira controlada, à vácuo ou com gases inertes, caso contrário, as superfícies do titânio serão contaminadas com uma camada enriquecida e endurecida por oxigênio (α case), a qual reduzem sua resistência e ductilidade e podem promover rachaduras (CHEN; FRAY; FARTHING, 2001).

Os elementos de liga interferem diretamente na temperatura de transformação alotrópica e são classificados em três categorias: α estabilizadores (alfagênicos), β estabilizadores (betagênicos) ou neutros. Os elementos α estabilizadores são elementos que promovem a estabilidade da fase α por meio da elevação da temperatura de transformação alotrópica, ou seja, deslocam a temperatura *transus* para cima. Estes elementos aumentam a ductilidade e reduzem o peso e podem ser classificados em substitucionais ou intersticiais. Exemplos destes elementos são o carbono, o alumínio, o nitrogênio e o oxigênio (MACHADO; WALLBANK, 1990).

Ao contrário dos α estabilizadores, os elementos β estabilizadores diminuem a temperatura *transus*, estabilizando a fase β a baixas temperaturas. Estes elementos podem ser divididos em isomorfos, ou seja, não formam componentes intermetálicos, como o vanádio, molibdênio, o tântalo e o nióbio, ou ainda podem ser eutetóides como o cromo, o manganês, o cobre e o níquel (ANKEN; GREENE, 1999).

Por fim, ainda existem elementos considerados neutros por não afetarem a temperatura de transformação, isto é, são isomorfos para as fases α e β , como o zircônio e o estanho. Eles promovem o endurecimento por solução sólida da liga de

titânio, possuem extensa solubilidade em ambas as fases e retardam a velocidade de transformação. Os teores de zircônio utilizados nas ligas de titânio variam de 2 a 8% (KOLACHEV; EGOROVA; BELOVA, 2008). Estudos mostraram que pequenas adições de estanho e zircônio em ligas β metaestáveis possibilitam a supressão de fases metaestáveis formadas durante o resfriamento rápido, estabilizando assim a fase β (HAO et al., 2006).

Além destas fases, as ligas de titânio podem apresentar também formações de fases metaestáveis (fora do equilíbrio) quando submetidas a altas taxas de resfriamento ou deformações mecânicas, fatores que dificultam o rearranjo atômico e provocam distorções cristalográficas. Do mesmo modo, elementos de liga interferem na difusão atômica, por isso a formação de fases metaestáveis sofre ainda influência da composição do material (LEYENS; PETERS, 2003).

A utilização das diferentes formas alotrópicas do titânio, após adição de outros elementos metálicos para formação de ligas e processos térmicos, é fundamental para o desenvolvimento de uma combinação de propriedades (MAZZOCCA et al., 2003). As ligas de titânio são obtidas a partir da adição controlada de elementos estabilizadores de fases, com isso é possível controlar além da estabilidade de fases, suas frações volumétricas à temperatura ambiente e conseqüentemente, seu comportamento mecânico (LONG; RACK, 1998).

Dependendo da aplicação desejada a utilização de titânio puro se torna limitada, principalmente quando grandes solicitações mecânicas são requeridas. Nestes casos, a utilização de ligas se torna mais interessante. Em aplicações biomédicas por exemplo, projetos de novas ligas de titânio tipo β em substituição à tradicionais ligas $\alpha+\beta$ têm sido estimulados em função de maior adequação de propriedades e segurança ao organismo humano, além de possibilitarem maior controle em suas variáveis de processamento (KURODA et al., 1998; AKAHORI et al., 2005; ABDEL-HADY et al., 2008).

3.3 ZIRCÔNIO

Nas últimas décadas intensificou-se a adição de outros metais, como tântalo, zircônio e nióbio, às ligas de titânio devido a possibilidade de maximizar as propriedades já existentes, tendo em vista que as propriedades das ligas são intensamente influenciadas pelos elementos de ligas e pelos tratamentos efetuados

no processamento (OKAZAKI et al., 1996; KIM et al., 1997; GEPREE; NIINOMI, 2013). A formação de soluções sólidas substitucionais, na formação de ligas de titânio, é favorecida com elementos que apresentam entre outras características, uma pequena diferença em relação ao tamanho dos seus átomos (COLLINGS, 1984).

O zircônio é um metal cinza prateado, refratário, dúctil, com elevada resistência à tração e à corrosão, além de elevada dureza. Na crosta terrestre geralmente ocorre associado ao háfnio, sendo que a principal fonte de zircônio é a zirconita, um silicato de zircônio, também conhecida como zircão. O nome é de origem árabe *zargum*, que significa cor dourada, referência à coloração do silicato. Devido ao baixo poder absorvente de nêutrons, é utilizado principalmente na indústria nuclear, para recobrimento de reatores, e na indústria química em equipamentos resistentes à corrosão (SILVA, 2001).

Ligas com zircônio vêm sendo utilizadas, pois este elemento de liga neutro, além de não alterar a temperatura de transição alotrópica do titânio, funciona como retardador de velocidade de transformação de fase e como agente endurecedor, sua junção com o titânio resulta em ligas com excelentes propriedades mecânicas, de corrosão em uma ampla gama de ambientes e de biocompatibilidade com fluidos corpóreos (HSU et al., 2009a).

Estudos recentes mostram que ligas de zircônio ou sua adição em ligas de titânio, por exemplo, são indicadas em aplicações biomédicas devido principalmente à elevada resistência à corrosão, excelente biocompatibilidade e osseointegração (CAI et al., 2003; GEHRKE et al., 2006). A adequação de ligas de titânio-zircônio para uso em implantes foi demonstrada por Moreno e colaboradores (2013) através de estudos com ligas em solução de Ringer, com variados valores de pH de modo a simular as diferentes condições do corpo humano e, portanto, as condições funcionais severas de um implante. Os resultados foram satisfatórios e as ligas se mostraram muito estáveis a longo prazo.

De acordo com Steineman (1998), estes elementos químicos encontram-se no grupo de materiais com maior potencial biológico pois foram os únicos que não inibiram a proliferação de células do tecido conjuntivo quando em cultura direta. Em outro estudo, Ikarashi e colaboradores (2005) mostraram que ligas de titânio e zircônio não provocaram a diminuição na resposta imunitária de ratos estudados e o número de células inflamatórias ao redor das amostras da liga foi o menor até mesmo comparada ao titânio puro.

Ainda neste sentido, Williams, Cahn e Bever (1990) afirmam que o titânio e o zircônio possuem toxicidade extremamente baixa e, portanto, são bem tolerados por ossos e tecidos leves. Através de estudos experimentais em animais foi constatado que estes elementos metálicos podem ser implantados por um longo intervalo de tempo e o processo de encapsulação fibrosa é mínimo, praticamente inexistente. Além disso, as ligas de titânio e zircônio não causam hipersensibilidade e, portanto, têm substituído com vantagens as ligas de aço inoxidáveis e ligas de cobalto-cromo por não apresentarem em sua composição os elementos níquel e cromo, responsáveis por reações alérgicas.

O zircônio e o titânio apresentam propriedades físicas e químicas muito semelhantes, assim como o titânio, o zircônio também é considerado um elemento de transição leve, pertencem ao mesmo grupo na tabela periódica, possuem a mesma valência e diferença de raio inferior a 9%, favorecendo a formação de solução sólida em ambas as fases cristalinas do titânio e por fim, apresenta transformação alotrópica em temperatura próxima ao do titânio, em 872°C (OKAZAKI et al., 1998).

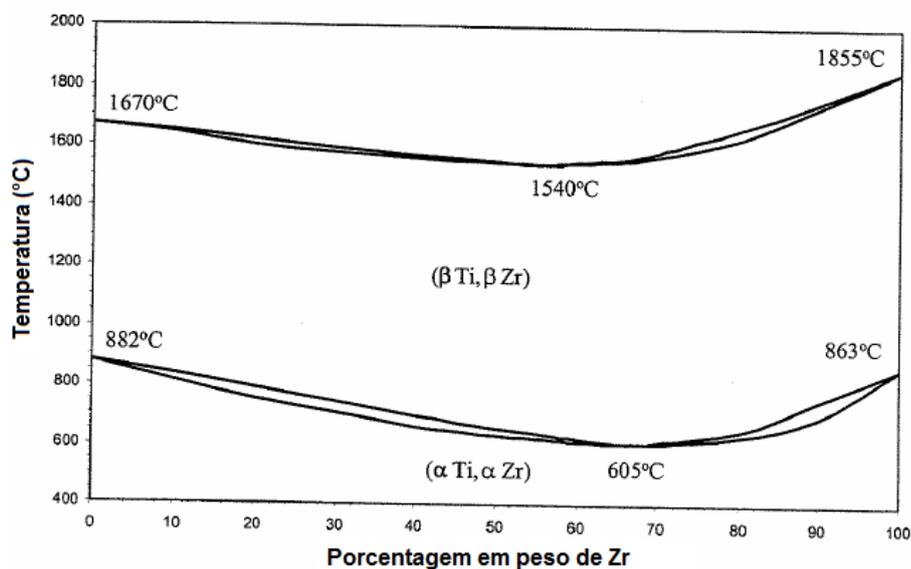
Assim como o titânio, o zircônio quando exposto a ambientes que contém oxigênio, forma espontaneamente uma camada de óxido protetora (CHEN; THOUAS, 2015), por isso, se algum material é removido do implante, esse pode ser imediatamente estabilizado pela formação de óxidos, os quais não conferem toxicidade ao tecido hospedeiro (WANG; POH, 2013).

Como observado na Figura 2, o diagrama de fases do binário Ti-Zr é um sistema isomorfo. Nota-se que a temperatura β *transus* diminui com o acréscimo de zircônio até aproximadamente 70% em peso, após este valor a temperatura volta a aumentar. O Ti e o Zr são completamente miscíveis e se não forma qualquer outro composto intermetálico, quantidades maiores de Zr podem ser adicionadas sem que ocorra precipitação de fase, possibilitando assim, a obtenção de microestruturas contendo maior quantidade de fase β (MURRAY, 1987; HO et al., 2008).

Devido às características apresentadas pelo diagrama e resultados obtidos em alguns estudos, muitos autores classificam o zircônio como um elemento β estabilizador fraco, apesar de geralmente ser utilizado com o objetivo de aumentar a resistência mecânica ou como agente supressor da precipitação da fase ω (ABDEL-HADY; HINOSHITA; MORINAGA, 2006). Do mesmo modo, a adição de zircônio pode ainda diminuir a temperatura de transformação martensítica α do titânio e sua

temperatura de fusão, facilitando e reduzindo os custos de processamento (HSU et al., 2009b).

Figura 2 - Diagrama de fases do sistema Ti-Zr.



Fonte: Adaptado de MURRAY (1987).

Quando a adição de zircônio é realizada em ligas de titânio que possuem predominantemente fase β , por algum tratamento térmico ou em elevadas temperaturas, ocorre diminuição do fator de empacotamento em relação às ligas α , deste modo, a mobilidade atômica é facilitada, além disto a fase β garante maior ductilidade, facilidade de conformação mecânica sem trincas, além de menor módulo de elasticidade, característica importante para aplicações biomédicas (ZHAO et al., 2000; HO et al., 2008).

De fato, Mello e colaboradores (2003) mostraram em estudos que ligas Ti-35Nb-5Ta que tiveram uma adição de 7% de zircônio apresentaram uma redução do módulo de elasticidade em mais de 20% em relação às ligas que não eram compostas por este elemento. Esta redução se torna ainda mais significativa quando a liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr é comparada com a liga Ti-6Al-4V, pois a redução do valor do módulo de elasticidade é de 50%. Além disso, Song et al. (1999) mostraram que ligas para aplicações ortopédicas devem apresentar elevada tensão admissível, conseguida por meio da redução do módulo de elasticidade, efeito conseguido com o acréscimo em ligas de elementos como Ta, Mo, Nb e Zr, porém estes dois últimos elementos se mostram eficazes se suas concentrações relativas forem controladas em valores mais baixos, ou seja, aproximadamente 4%.

Kobayashi e colaboradores (1995) propuseram a utilização do zircônio em ligas de titânio devido à sua maior resistência à tração. Verificou-se que esta característica em ligas contendo quantidades variáveis de zircônio aumentou de 2,5 a 3 vezes comparado aos elementos isoladamente. O aumento na resistência do sistema é possível pelo endurecimento por solução sólida, resultando em uma liga com dureza superior, em torno de duas vezes, em relação ao titânio puro, além disso, a estrutura hexagonal compacta é mantida (HO et al., 2008).

A composição dos biomateriais deve ser pensada e construída levando em consideração o comportamento biológico dos elementos metálicos de forma a evitar reações locais e/ou alergias. Essas reações são resultantes da liberação de íons do implante e variam de acordo com a taxa de corrosão e solubilidade dos produtos formados. Ligas de titânio e zircônio apresentam excelente resistência à corrosão e os óxidos protetores, gerados espontaneamente quando expostos em ambientes oxigenados, são praticamente insolúveis (STEINEMANN, 1984; CHEN; THOUAS, 2015).

3.4 SISTEMA Ti-Si-B

Devido à necessidade de desenvolvimento de ligas alternativas às ligas comerciais já existentes que apresentem melhor desempenho em ambientes de maior severidade, a utilização de microestruturas multifásicas, como na aplicação de aços e superligas, é uma solução já conhecida (WARD-CLOSE; MINOR; DOORBAR, 1996).

Entretanto, para sanar algumas dificuldades ainda encontradas, como por exemplo em relação à temperatura máxima de aplicação de tais materiais, trabalhos sugerem a utilização de materiais que apresentem microestrutura que contenham fases intermetálicas em equilíbrio com um metal ou liga refratária (SHAH et al., 1995).

Nesse sentido a fase MoSi_2 têm sido a mais estudada, devido ao seu alto ponto de fusão e resistência à oxidação ao ar. Porém, esta fase possui limitadas propriedades mecânicas e não se equilibra diretamente com nenhum metal refratário (AIKIN, 1992; PETROVIC, 2009). Assim sendo, tendo como referência a fase MoSi_2 , dentre o limitado número de sistemas encontrados cuja fase intermetálica é silício em equilíbrio com metal refratário, destaca-se o sistema Ti-Si-B (RAMOS et al., 2003).

Ligas do sistema Ti-Si-B se mostram como boa alternativa de material para implantes ósseos devido aos seus componentes silício e boro estarem presentes

normalmente na composição óssea, ao contrário dos elementos tóxicos alumínio e vanádio presentes na liga Ti-6Al-4V. De fato, em ensaios de toxicidade sistêmica em camundongos e de sensibilidade intracutânea em coelhos nenhuma reação de toxicidade de ligas Ti-Si-B foi relatada, demonstrando que a liga não libera resíduos, sendo não tóxica, compatível e indicada para uso em implantes devido à propriedade de minerais benéfica como coadjuvante as placas de osteossíntese na reabilitação de ossos lesados (BORGES et al., 2005).

Em experimentos *in vitro*, realizados com cultura de células (fibroblastos), a liga Ti-10Si-5B mostrou-se mais inerte em meios hidrossolúveis e lipossolúveis quando comparada com o titânio puro. Estes estudos revelaram ainda o crescimento uniforme de fibroblastos, confirmando a baixa toxicidade deste material (PASCHOAL et al., 2005). A mesma liga em ensaios de hemocompatibilidade apresentou uma variação volumétrica de leucócitos dentro do limite de normalidade, não apresentando leucopenia, ou seja, não houve redução de leucócitos na amostra sanguínea do doador quando comparada com outras ligas já consagradas como biomateriais (PEREIRA et al., 2006).

As boas características de biocompatibilidade óssea das ligas do sistema Ti-Si-B, produzidas por fusão a arco, foram comprovadas em estudos de Kato e colaboradores (2009), onde a análise histológica mostrou que todos os sulcos do implante foram preenchidos por osso neoformado com expressivos sinais de vitalidade sem presença de necroses ou interposição de tecido conjuntivo fibroso, havendo um significativo contato na interface osso-implante em todas as regiões. Além disso, nenhum foco de inflamação foi notado em radiografias das tíbias de coelhos que receberam os implantes.

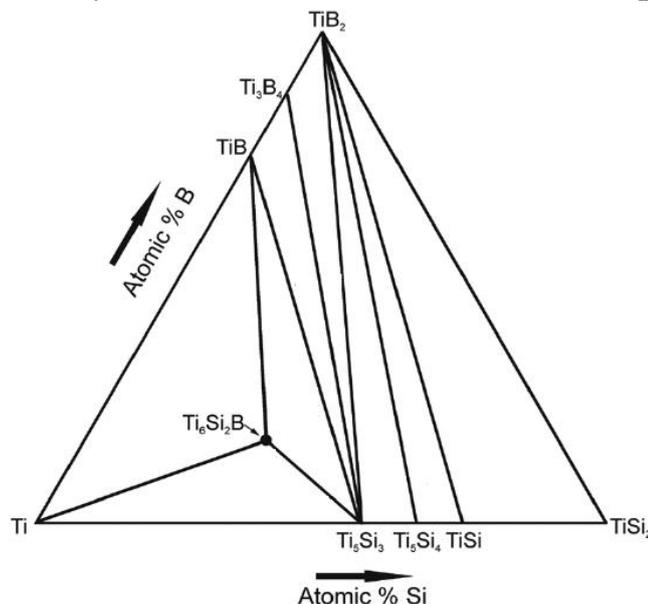
As informações obtidas a partir de diagramas de fases são essenciais para o desenvolvimento e determinação de aplicações potenciais de diversos materiais. A análise de tais projetos permite assim, a determinação e identificação das fases existentes, suas microestruturas e a sequência de formação das fases para uma dada composição, entre outras informações (RAMOS; NUNES; COELHO, 2005).

O sistema Ti-Si-B foi estudado por Ramos (2001), onde foi determinada a seção isotérmica à 1250°C e a projeção *liquidus* da região 100%Ti – 80%Si – 80%B. Este estudo permitiu a identificação de um composto ternário (Ti₆Si₂B) ainda não descrito na literatura, posteriormente confirmada por Yang, Chang e Tan (2005), cuja região

monofásica se restringe próxima à composição 66,7Ti-22,2Si-11,1B e é formado pela reação peritética $L + TiB + Ti_5Si_3 \leftrightarrow Ti_6Si_2B$.

A Figura 3 apresenta a seção isotérmica parcial à 1250°C do sistema Ti-Si-B na região Ti-TiSi₂-TiB₂. É possível notar que o composto Ti₆Si₂B se equilibra com Ti₅Si₃ e TiB por meio de estreitos campos bifásicos.

Figura 3 - Seção isotérmica parcial à 1250°C do sistema Ti-Si-B na região Ti-TiSi₂-TiB₂.

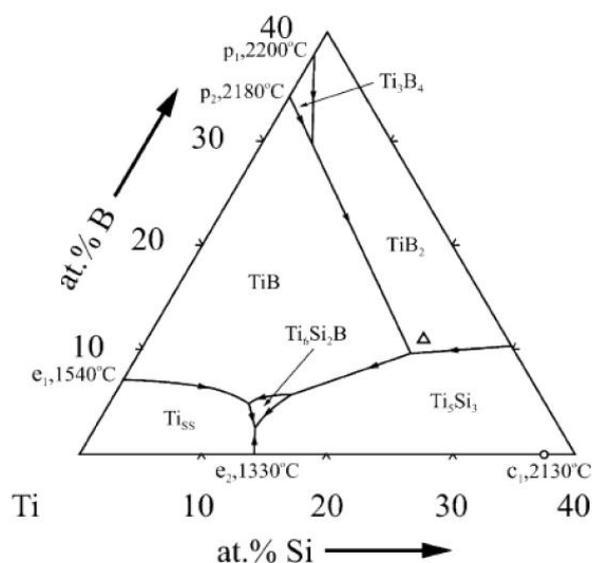


Fonte: RAMOS et al. (2013).

Por meio da projeção *liquidus* (Figura 4) observa-se as fases primárias: Ti₅Si₃, Ti₆Si₂B, Ti₅Si₃ e TiB, sendo que a fase ternária Ti₆Si₂B não se forma congruentemente. Anteriormente ao trabalho apresentado por Ramos (2001), as únicas informações contidas na literatura a respeito do sistema Ti-Si-B tinham sido obtidas por meio de cálculos termodinâmicos das fases existentes nos binários e nenhuma fase ternária tinha sido relatada.

O composto Ti₆Si₂B apresenta baixo coeficiente de expansão térmica e menor anisotropia cristalográfica, informações importantes para o desenvolvimento de materiais estruturais submetidos a variação de temperatura (RODRIGUES et al., 2006). Estudos complementares registraram aumento de resistência à oxidação em ligas do sistema Ti-Si-B com aumento da quantidade da fase Ti₆Si₂B no sistema, além disso, ligas formadas pelas fases Ti₅Si₃ e Ti₆Si₂B possuem potencial de aplicação onde a resistência ao desgaste é importante (RAMOS et al., 2003).

Figura 4 - Projeção *liquidus* do sistema Ti-Si-B.

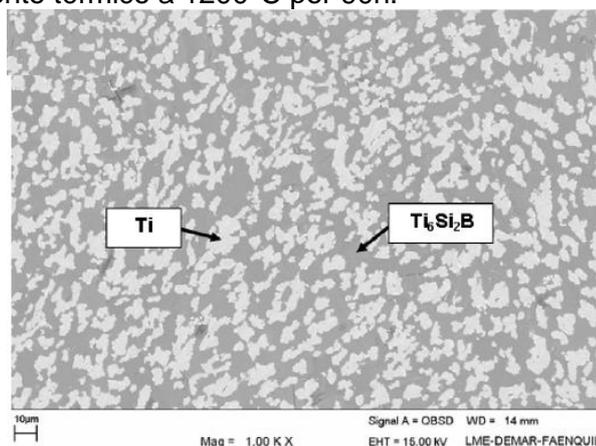


Fonte: RAMOS et al. (2004).

Estudos recentes têm procurado avaliar o efeito da adição de diferentes elementos de liga nas transformações de fases e na estabilidade do composto Ti_6Si_2B , pois espera-se que a adição destes elementos possa estender o campo monofásico do composto, o que seria de grande importância para aplicações industriais (NUNES; RAMOS; RAMOS, 2012). Ligas $(66,7-x)Ti-xZr-22,2Si-11,1B$ ($x = 5, 7, 10, 15$ e 20% at.), produzidas por moagem de alta energia e prensadas a quente, mostraram que a adição de zircônio em até 7% atômico mantém a estabilidade do composto Ti_6Si_2B , enquanto que teores maiores do ligante favorecem a formação preferencial das fases Ti_5Si_3 e TiB (RAMOS et al., 2012).

Ainda neste sentido, Ramos et al. (2014) mostraram que ligas do sistema Ti-Zr-Si-B ($Ti-7Zr-22,2Si-11,1B$, $Ti-7Zr-10Si-5B$ e $Ti-7Zr-30Si-5B$), contendo 7% at. de zircônio e obtidas por fusão a arco e posterior tratamento térmico a $1200^\circ C$ por $90h$, apresentaram semelhante caminho de solidificação comparadas às mesmas ligas sem a adição do zircônio. A Figura 5 apresenta a microestrutura obtida da liga $Ti-7Zr-10Si-5B$ após tratamento térmico (presença das fases Ti e Ti_6Si_2B).

Figura 5 - Imagem microestrutural da liga Ti-7Zr-10Si-5B (A) no estado bruto de fusão e (B) após tratamento térmico a 1200°C por 90h.



Fonte: Adaptado de RAMOS et al. (2014).

3.5 DIAGRAMAS DE FASES

Para o estudo do sistema Ti-Zr-Si-B é necessário a compreensão dos sistemas binários envolvidos. As informações obtidas a partir de diagramas de fases são essenciais para o desenvolvimento e determinação de aplicações potenciais de diversos materiais. A análise de tais projetos permite assim, a determinação e identificação das fases existentes, suas microestruturas e a sequência de formação das fases para uma dada composição, entre outras informações (RAMOS; NUNES; COELHO, 2005).

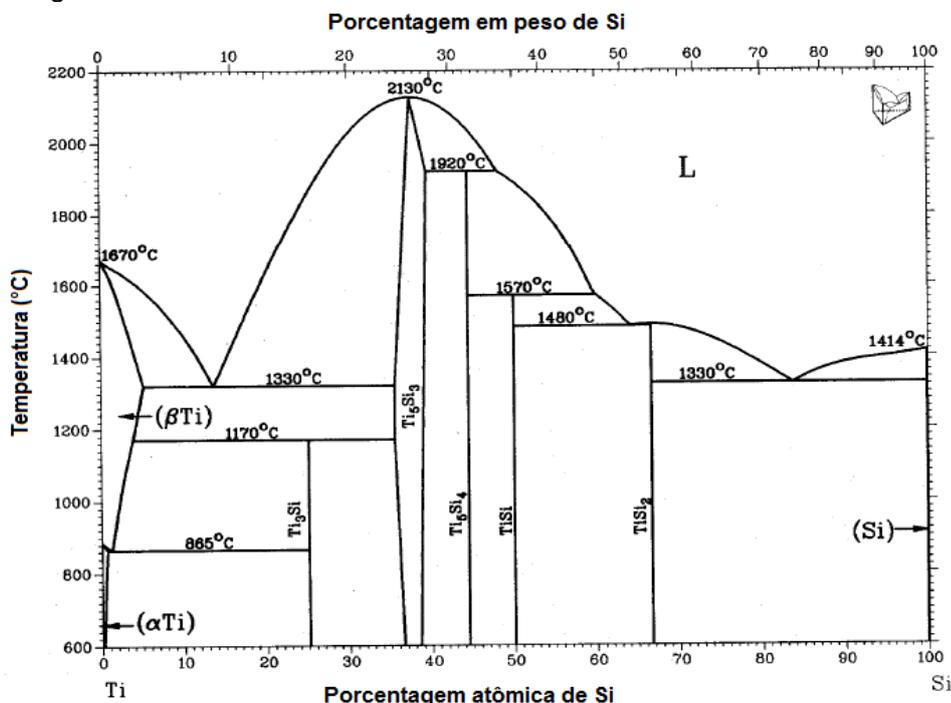
3.5.1 Diagrama de fases do sistema Ti-Si

O diagrama de fases do sistema Ti-Si, aceito atualmente, é mostrado na Figura 6 e é baseado principalmente nos resultados de Hansen, Kessler e Mcpherson (1952) e Svechnihov et al. (1970). As fases sólidas estáveis são:

- ✓ Soluções sólidas terminais: α -Ti (HC), β -Ti (CCC) e Si (diamante);
- ✓ Ti_3Si (estequiométrico – reação peritetóide β -Ti + $Ti_5Si_3 \leftrightarrow Ti_3Si$);
- ✓ Ti_5Si_3 (faixa de homogeneidade próxima de 4% atômica – transformação congruente);
- ✓ Ti_5Si_4 (estequiométrico – reação peritética $L + Ti_5Si_3 \leftrightarrow Ti_5Si_4$);
- ✓ $TiSi$ (estequiométrico - reação peritética $L + Ti_5Si_4 \leftrightarrow TiSi$);
- ✓ $TiSi_2$ (estequiométrico - transformação congruente).

Observa-se que teores de Si próximos de 2% atômico podem ser dissolvidos no titânio.

Figura 6 - Diagrama de fases do sistema Ti-Si.



Fonte: Adaptado de MASSALSKI (1986).

3.5.2 Diagrama de fases do sistema Ti-B

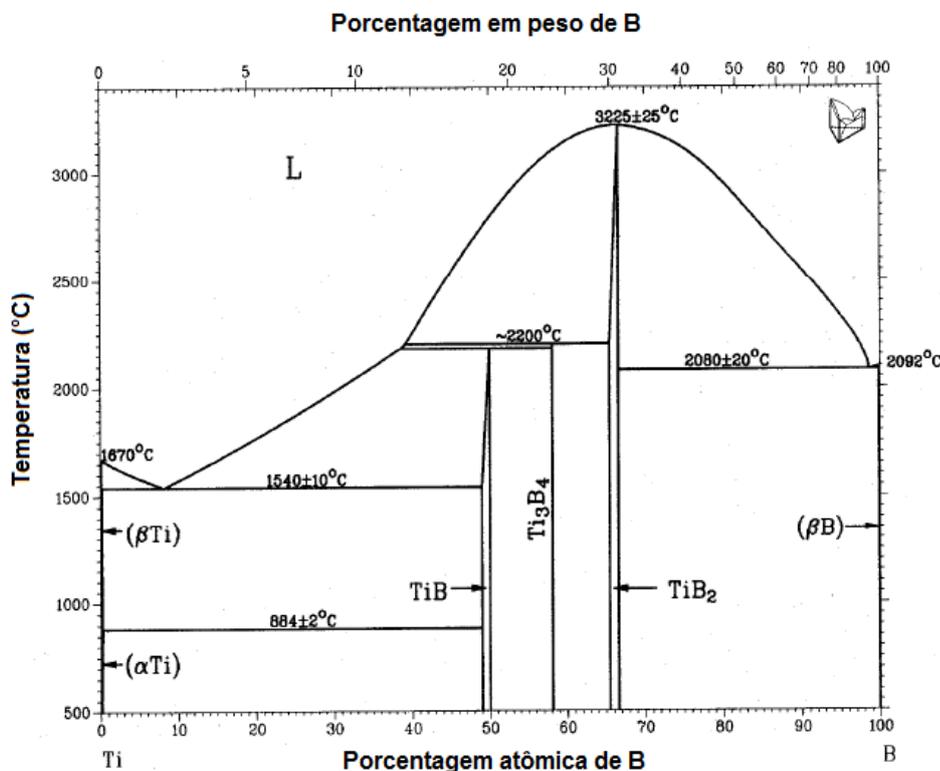
O diagrama de fases do sistema Ti-B mostrado na Figura 7 é baseado nos resultados obtidos por Rudy e Windisch (1966) e Fenish (1964). A análise do digrama permite identificar as seguintes fases estáveis:

- ✓ Soluções sólidas terminais: α-Ti (HC), β-Ti (CCC) e βB (romboédrica);
- ✓ Compostos intermetálicos: TiB (faixa de homogeneidade de 1% atômico – reação peritética $L + Ti_3B_4 \leftrightarrow TiB$) e TiB₂ (faixa de homogeneidade de 1,2% atômico – transformação congruente);
- ✓ Ti₃B₄ (estequiométrico – reação peritética $L + TiB_2 \leftrightarrow Ti_3B_4$).

Os teores de solubilidade do boro no titânio são muito baixos (~1% atômico) e dependentes da fase cristalina e da temperatura aplicada (MURRAY; LIAO; SPEAR, 1986; MA et al., 2004). Devido a muitas fases binárias terem sido obtidas a partir de estudos de sistemas ternários, ainda há muitas divergências na literatura quanto às

informações deste binário em relação às estruturas, estabilidade e composições das fases e, portanto, diversas considerações podem ser admitidas.

Figura 7 - Diagrama de fases do sistema Ti-B.



Fonte: Adaptado de MASSALSKI (1986).

3.5.3 Diagrama de fases do sistema Zr-Si

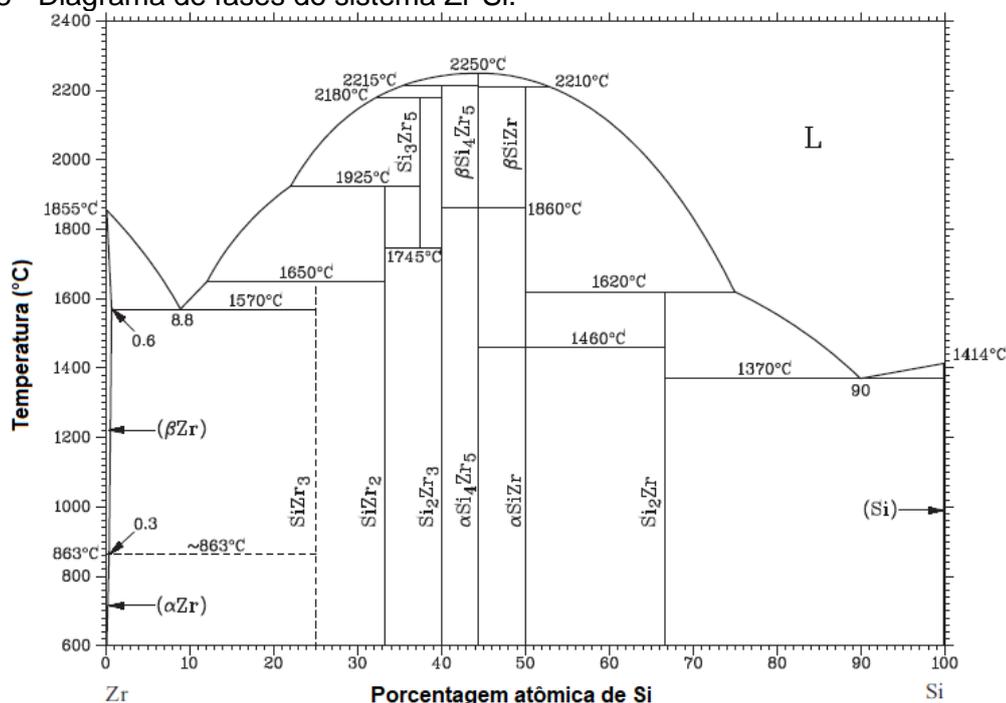
O diagrama ilustrado na Figura 8 proposto por Okamoto (1990) foi baseado principalmente nos estudos experimentais de Kocherzhinskii, Kulik e Shishkin (1976).

As seguintes fases estáveis foram relatadas:

- ✓ Soluções sólidas terminais: α -Zr (HC), β -Zr (CCC) e Si;
- ✓ Zr_3Si (reação peritética $L + Zr_2Si \leftrightarrow Zr_3Si$);
- ✓ Zr_2Si (estequiométrico – reação peritética $L + Zr_5Si_3 \leftrightarrow Zr_2Si$);
- ✓ Zr_5Si_3 (estequiométrico – reação peritética $L + Zr_3Si_2 \leftrightarrow Zr_5Si_3$);
- ✓ Zr_3Si_2 (estequiométrico – reação peritética $L + \beta\text{-}Zr_5Si_4 \leftrightarrow Zr_3Si_2$);
- ✓ $\alpha\text{-}Zr_5Si_4$ e $\beta\text{-}Zr_5Si_4$ (reação polimórfica $\beta\text{-}Zr_5Si_4 \leftrightarrow \alpha\text{-}Zr_5Si_4$ / reação congruente $L \leftrightarrow \beta\text{-}Zr_5Si_4$);
- ✓ $\alpha\text{-}ZrSi$ e $\beta\text{-}ZrSi$ (reação polimórfica $\beta\text{-}ZrSi \leftrightarrow \alpha\text{-}ZrSi$ / reação peritética $L + \beta\text{-}Zr_5Si_4 \leftrightarrow \beta\text{-}ZrSi$);

- ✓ ZrSi_2 (estequiométrico – reação peritética $\text{L} + \beta\text{-ZrSi} \leftrightarrow \text{ZrSi}_2$).

Figura 8 - Diagrama de fases do sistema Zr-Si.



Fonte: Adaptado de OKAMOTO (1990).

Inicialmente a fase Zr_3Si foi relatada como sendo Zr_4Si , porém de acordo com Okamoto (1990) a estequiometria 3:1 se torna mais correta baseada na estrutura cristalina que foi relatada. Porém de acordo com Rossteustcher e Schubert (1965) estas duas fases são na verdade apenas uma única fase já que a composição real é mais rica em zircônio do que a estequiometria ideal 3:1. Ou ainda de acordo com Brewer e Krikorian (1954) a fase Zr_3Si pode sofrer mudanças estruturais com a temperatura já que a fase Zr_4Si é estável apenas entre 1200 e 1500°C. Do mesmo modo, inicialmente a fase Zr_5Si_4 foi relatada como sendo Zr_6Si_5 , porém em estudos posteriores Karpinskij e Evseev (1966) e Pfeifer e Schubert (1966) mostraram que na verdade existe somente a fase Zr_5Si_4 , sendo esta bimórfica conforme Kocherzhinskii, Kulik e Shishkin (1976).

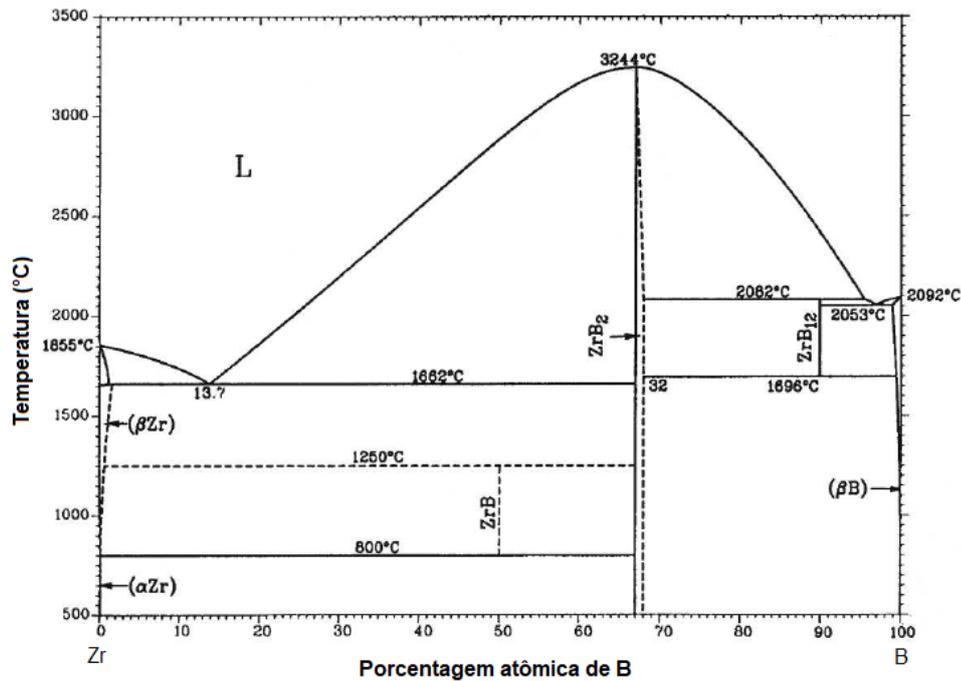
3.5.4 Diagrama de fases do sistema Zr-B

O diagrama mais recente do binário Zr-B, e aceito atualmente, é mostrado na Figura 9 (OKAMOTO, 1993). As fases estáveis do sistema são:

- ✓ Soluções sólidas terminais: $\alpha\text{-Zr}$ (HC), $\beta\text{-Zr}$ (CCC) e $\beta\text{-B}$;

- ✓ ZrB (estável entre 800°C e 1250°C – reação peritetóide $\beta\text{-Zr} + \text{ZrB}_2 \leftrightarrow \text{ZrB}$);
- ✓ ZrB₂ (faixa de homogeneidade próxima de 1% atômica – transformação congruente);
- ✓ ZrB₁₂ (estequiométrico – reação peritética $\text{L} + \text{ZrB}_2 \leftrightarrow \text{ZrB}_{12}$).

Figura 9 - Diagrama de fases do sistema Zr-B



Fonte: Adaptado de OKAMOTO (1993).

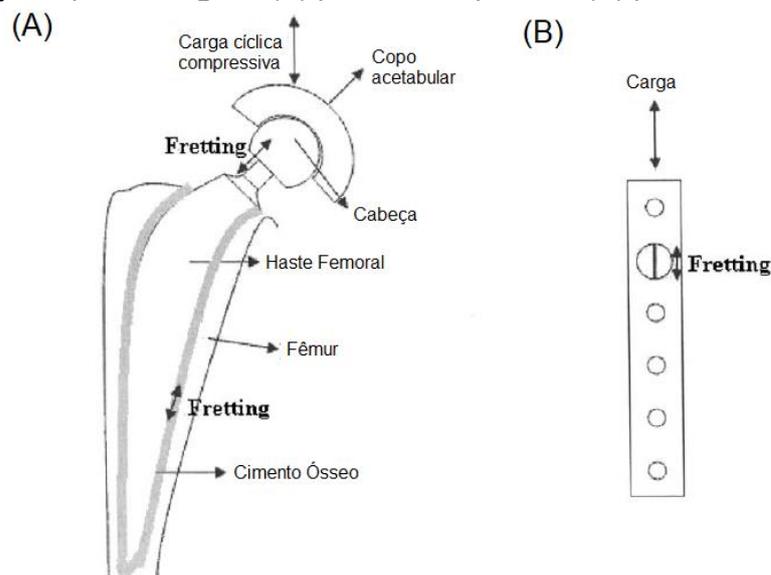
3.6 DESGASTE

Apesar de o titânio e suas ligas apresentarem excelentes e combinadas propriedades no que se refere às exigências para aplicações biomédica, elas ainda não satisfazem plenamente todos os requisitos clínicos para fabricação de próteses por apresentarem baixa resistência ao desgaste, uma vez que a liberação de fragmentos pode causar reações adversas como alergias, afrouxamento do implante e por fim, levar à necessidade de substituição da prótese, procedimento doloroso ao paciente (HANAWA, 1999; HALLAB et al., 2005).

O afrouxamento pós-operatório dos implantes pode ser observado, por exemplo, em decorrência do descolamento da ancoragem da haste femoral em artroplastias totais de quadril devido a uma rápida degradação da interface entre a haste e o cimento ósseo provocado por movimentos oscilatórios de baixa amplitude (*fretting*) na interface osso-implante (BARRIL; MISCHLER; LANDOLT, 2004). Do

mesmo modo, Hiromoto e Mischler (2006) e Duisabeau, Combrade e Forest (2004) afirmam que há uma preocupação crescente com o desgaste em implantes médicos, onde podem ocorrer atritos no contato pescoço/cabeça e na interface haste/osso das juntas modulares do quadril e na junção da cabeça/placa do parafuso das placas de fixação, conforme apresentado na Figura 10.

Figura 10 - Desgaste por *fretting* em (A) prótese de quadril e (B) placa óssea.



Fonte: Adaptado de VADIRAJ e KAMARAJ (2006).

Entre as principais causas de perdas de implantes ortopédicos, reabsorção óssea e falha precoce de implantes estão as falhas por fadiga e desgaste. Apesar dos fenômenos de desgaste serem comumente relatados em aplicações ortopédicas como em implantes de joelho e quadril, também ocasiona sérios problemas quanto a falhas em válvulas do coração, devido a impactos repetitivos entre partes móveis e suporte (TEOH, 2000).

Do mesmo modo, ligas odontológicas estão sujeitas ao processo de desgaste como resultado de interações complexas e é afetado por uma série de fatores como pH e natureza da saliva, sexo, idade, hábitos nutricionais, força neuromuscular, espessura e dureza do esmalte, entre outros (SMITH; KNIGHT, 1984; SUZUKI et al., 2002).

A baixa resistência ao desgaste do titânio e suas ligas pode ser atribuída a combinação de três fatores: fragilidade do filme de óxido formado, natureza reativa do titânio e o sistema de escorregamento de metais hexagonais compactos. Em relação ao sistema hexagonal do titânio, que apresenta baixa relação do parâmetro de rede

c/a, os modos de escorregamento produzem baixa resistência ao cisalhamento e alto coeficiente de atrito (DONG et al., 1997).

Por isso, muitas vezes, como alternativa às pobres características tribológicas das ligas de titânio, tratamentos superficiais são utilizados para melhorar a resistência ao desgaste sem que haja mudança da parte interna do material, geralmente estas alterações são realizadas por meio de tratamentos térmicos de superfície através da introdução de uma nova camada ou modificação da superfície do substrato (JOHNS et al., 1996; KORHONEN; HARJU, 2000; MAN et al., 2001).

Conforme apresentado, a resistência ao desgaste em biomateriais é imprescindível visto que materiais implantados no organismo humano estão sujeitos a carregamentos e atritos devido ao deslizamento relativo entre as partes das próteses (LANDOLT et al., 2004; CELIS; PONTTHIAUX; WENGER, 2006).

Deste modo torna-se necessário o estudo dos fenômenos envolvidos no desgaste dos biomateriais de modo que uma maior compreensão leve a obtenção de materiais mais adequados ao uso humano. Ao estudo da interação das superfícies em movimentos relativos e seus assuntos relacionados dá-se o nome de tribologia, abrangendo o estudo do atrito, desgaste e lubrificação de maneira integrada (HUTCHINGS; SHIPWAY, 1992; PENG; BHUSHAN, 2002).

Atrito pode ser entendido como a resistência ao movimento relativo entre dois corpos que se interagem, ou seja, é a perda gradual de energia cinética (WALKER; GOLD, 1971). Lubrificação é a introdução, entre dois sólidos em contato, de um material, em diferentes estados, com a função de reduzir o atrito e o desgaste, retirando calor e detritos gerados pelo movimento das superfícies (ASM HANDBOOK, 1992).

Em componentes mecânicos, o desgaste é o responsável pela maior parte dos descartes e perda de propriedades mecânicas (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2001). De acordo com a ASTM G77-17 (2017) desgaste pode ser definido como “o dano em uma superfície sólida, envolvendo perda progressiva de massa, devido ao movimento relativo entre a superfície e o contato com outro material ou materiais”, ou seja, associação de contato e movimento. Neste sentido, Zum Gahr (1987) afirma que desgaste nada mais é do que a deterioração de superfície em nível topográfico e microestrutural, ou apenas deformação plástica e mudança de forma.

Atrito e desgaste não são características intrínsecas do material, mas respostas do sistema tribológico, dependentes das condições de aplicação, podendo

causar perdas de energia e de material respectivamente (CZICHOS et al., 1995). Por isso, estudos tribológicos caracterizam o comportamento de materiais em relação a atrito e desgaste de maneira conjunta analisando características superficiais, como por exemplo rugosidade e energia superficial, condições de carregamento, presença ou não de lubrificação, resíduos do próprio processo, entre outros fatores (ZUM GAHR, 1987).

Em relação aos materiais implantados no organismo humano, é importante ressaltar que estes também estão sujeitos simultaneamente ao processo de corrosão, pela exposição ao fluido corporal que é agressivo, fator que pode danificar a superfície, comprometer a osseointegração e facilitar a proliferação de bactérias. Ao processo conjunto e dependente de desgaste e corrosão dá-se o nome de tribocorrosão, ou seja, deterioração ou transformação de material resultante da ação simultânea dos processos de desgaste e corrosão. Nestes sistemas o desgaste pode ocorrer como resultado do fluxo de líquidos, impacto de partículas ou ainda do contato entre dois corpos (STACK, 2002; LANDOLT et al., 2004; YAN et al., 2006; WOOD, 2007).

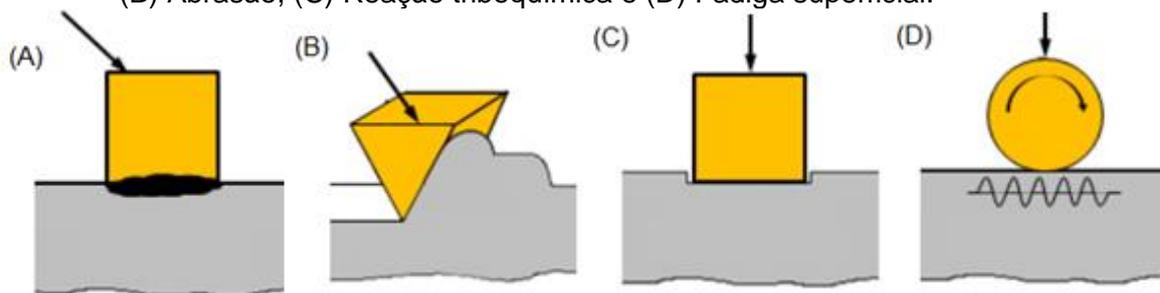
Apesar de o meio corrosivo contribuir de maneira significativa para aceleração do desgaste (TRITSCHLER; FOREST, RIEU; 1999), do mesmo modo, o movimento desgastivo induzido por cargas mecânicas, como no caso de *fretting*, também provoca maiores taxas de corrosão por causar a deformação e/ou retirada da camada de óxido protetora formada na superfície dos implantes metálicos, sendo este, portanto, um processo interdependente. Mesmo que ocorra a formação de uma nova camada repassivada, esta é mais fraca em comparação à camada de óxido original, podendo ser fragmentada mais facilmente (HALLAB; JACOBS, 2003).

Os mecanismos de desgaste estão intimamente ligados com dureza e forças de ligação, e geralmente para ligas metálicas normais estes diminuem com a temperatura (KEITH; JONES; DAVIES, 1993; STOTT, 2002; BLAU; JOLLY, 2009). Uma análise mais detalhada dos fenômenos de desgaste permite afirmar que existem diferentes tipos de desgaste, que embora apresentem características comuns também possuem diferenças fundamentais, observados microscopicamente, determinadas por propriedades mecânicas e químicas do material, temperatura da zona de contato, entre outros (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2001).

De acordo com Zum Gahr (1987), é importante conhecer dois aspectos fundamentais relacionados ao problema de desgaste. O primeiro é relacionado ao tipo

de movimento que causa o desgaste, ou seja, deslizamento, rolamento, movimento oscilatório, o de impacto e o erosivo. O segundo aspecto que merece destaque se relaciona com os mecanismos de desgaste: adesão, abrasão, reações triboquímicas e por fim fadiga superficial, conforme Figura 11.

Figura 11 - Desenho esquemático dos quatro principais mecanismos de desgaste: (A) Adesão, (B) Abrasão, (C) Reação triboquímica e (D) Fadiga superficial.



Fonte: Adaptado de ZUM GARH (1987).

3.6.1 Desgaste adesivo

Este é um dos principais e mais comuns mecanismos de desgaste, caracterizado por gerar altas taxas de desgaste (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2001). As superfícies dos materiais não são perfeitamente lisas e, portanto, contêm angulações e saliências de modo que o contato entre elas ocorre somente em alguns pontos. Sendo assim, a área real de contato é apenas uma fração da área aparente, e as tensões desenvolvidas são muito elevadas, podendo ultrapassar o limite de escoamento do material e formar uma união (KALPAKJIAN; SCHMID, 2014).

Resultante da alta pressão exercida entre superfícies em contato que tiveram estabelecidas entre si forças interatômicas e intermoleculares, quer sob uma carga pura ou combinada, sendo necessária a aplicação de uma força de tensão normal para separá-las, a adesão pode ser entendida como a formação de uma junta localizada como consequência de deformação plástica motivada por movimentos de discordância (HUTCHINGS; SHIPWAY, 1992; RIGNEY, 1997).

O deslizamento relativo entre as superfícies provoca a ruptura destes pontos aderidos. Se a resistência da interface entre as superfícies for superior a cada uma das superfícies, de maneira isolada, haverá o arrancamento de material de uma superfície para a outra, caracterizando assim, o desgaste (RABINOWICZ; TANNER, 1966; BHUSHAN, 2000).

3.6.2 Desgaste abrasivo

Este processo de desgaste ocorre devido ao deslocamento de material pela presença de partículas duras entre, soltas ou enclausuradas, em uma ou ambas as superfícies em movimento relativo (KHRUSCHOV, 1974; BAYER, 2004). As partículas podem ser provenientes do processo de desgaste, denominadas detritos ou debris ou oriundos do sistema tribológico, desta forma este tipo de desgaste pode ser gerado por dois ou três corpos (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2001).

No sistema de abrasão a dois corpos, as partículas ou asperezas estão fixas, de forma rígida, em um corpo, e penetram causando riscos no outro corpo, ou seja, não há arrancamento de material desgastado. Na abrasão por três corpos, os abrasivos encontram-se livres no sistema, por isso é considerado como um terceiro elemento. Como consequência destas características, o desgaste a dois corpos gera taxas de desgaste maiores (MISRA; FINNIE, 1980; MISRA; FINNIE, 1981).

Os mecanismos envolvidos no desgaste abrasivo podem ser separados em macro ou micro mecanismos. Os macro mecanismos dependem essencialmente da forma de deformação: deformação plástica ou fratura frágil e ocorrem por meio de micro mecanismos, responsáveis pelo arrancamento do material, são eles: micro sulcamento, micro corte, micro fadiga e micro lascamento. A ocorrência de cada tipo de dano está relacionada com a dureza, microestrutura, e parâmetros de processo como ângulo de ataque e dureza do abrasivo (HUTCHINGS; SHIPWAY, 1992; HOKKIRIGAWA; KATO; LI, 1998; BUCHELY et al., 2005).

3.6.3 Desgaste triboquímico

O desgaste triboquímico pode ser caracterizado pelo contato e atrito entre superfícies em deslizamento em um ambiente quimicamente reativo, líquido ou gasoso, provocando a formação de uma camada superficial de composição diferente do material original, podendo ser chamada, entre outras denominações, de tribofilme. Na presença de oxigênio, os produtos da reação são, basicamente, óxidos (KOMVOPOULOS; LI; 1992; BAYER, 2004; TOH et al., 2017).

O desgaste é então descrito pela contínua remoção dos produtos gerados na reação, pelo movimento relativo entre as superfícies, porém, são continuamente renovados caso haja continuação do contato. Este tipo de desgaste é intensamente

influenciado pela cinética de formação das camadas superficiais e pelas propriedades que determinam sua resistência à remoção, tais como, ductilidade, resistência mecânica e adesão ao substrato (KATO, 2002).

De acordo com Zum Gahr (1987), os mecanismos do desgaste triboquímico podem ser divididos em quatro categorias: (1) contato metálico entre as asperezas leva à remoção de material devido a adesão, sendo que pequenas partículas produzidas pelo desgaste podem estar oxidadas; (2) reação química dos materiais com o ambiente resulta na formação de camada protetora, o que reduz o contato metálico; (3) ruptura da camada protetora devido à pressões localizadas elevadas ou micro fadiga resulta em detritos não metálicos; (4) partículas de desgaste, metálicas ou não, agem de maneira abrasiva tornando rugosas as superfícies de contato, porém, a nova formação de camada superficial leva à formação de superfícies lisas novamente.

3.6.4 Desgaste por fadiga superficial

Diferentemente dos mecanismos anteriores, este tipo de desgaste não é progressivo, aparece de forma repentina, dificultando sua previsão. O desgaste por fadiga é caracterizado pela formação de trincas e posterior lascamento do material provocado por carregamentos cíclicos e repetitivos na superfície do material. Estes carregamentos podem ser originados de rolamentos, deslizamento e impacto de sólidos e/ou líquidos na superfície, ou ainda, em escala microscópica, causado pela rugosidade ou asperezas na superfície dos materiais que estão em movimento relativo (KAJDAS; WILUSZ; HARVEY, 1990).

Para que este tipo de desgaste ocorra, provocando a formação de defeitos superficiais, é necessário que se finalize um certo número, crítico, de ciclos de contato. Geralmente, por se tratar de uma falha abrupta, é altamente indesejável principalmente quando o componente é imprescindível para o perfeito funcionamento do sistema (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2001). Neste sentido, entre as características a serem analisadas, além de dureza e tenacidade, é necessário avaliar o coeficiente de expansão térmica superficial do material, já que este também exerce uma forte influência (JIANG et al., 2005).

Segundo Azianou e colaboradores (2013) e Suh (1973), na superfície ocorre a máxima tensão de compressão e abaixo desta região ocorre a máxima tensão de

cisalhamento. Devido ao movimento relativo entre os sólidos, com carregamento e descarregamento cíclicos, ocorre o surgimento de tensões e consequentemente o surgimento de trincas abaixo da superfície, emergente à superfície em caso de propagação. A continuidade de propagação está relacionada com a penetração e surgimento de pressões hidrostáticas no lubrificante, aprisionado e comprimido, deixando crateras no material. Para evitá-las é recomendado o uso de lubrificantes de alta viscosidade. Na ausência de lubrificantes, o defeito formado terá formato de escamas, em diferentes geometrias.

Uma das grandes dificuldades encontradas no que se refere a previsão do comportamento dos materiais frente ao desgaste é a grande variedade dos mecanismos causadores do processo ao longo do tempo, além disso, o desgaste pode ser iniciado por um tipo de processo e com o tempo desencadear outro. Os mecanismos são uma importante função da interação entre as superfícies, envolvendo as propriedades intrínsecas do par estudado, as características do lubrificante e da topografia superficial, além das condições de ensaio, tais como carga e velocidade (RABINOWICZ; TANNER, 1966; ZHANG, 1998).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 PREPARAÇÃO DAS LIGAS

As matérias-primas utilizadas, Ti (mín. 99,95% de pureza), Zr (mín. 95,5% de pureza, incluindo 4,5% peso de Hf), Si (mín. 99,998% de pureza) e B (mín. 99,5% de pureza), foram cortadas manualmente em pedaços pequenos e pesados em balança analítica com precisão de 0,0001g. A massa de cada elemento foi calculada visando a obtenção de lingotes de 10 g. A Tabela 4 apresenta as massas utilizadas para a preparação das ligas Ti-6Zr-xSi-yB (x = 2, 6 e 10 % atômica; y = 1, 3 e 5 % atômica, respectivamente).

Tabela 3 - Massa (g) de Ti, Zr, Si e B utilizada na preparação das ligas Ti-6Zr-xSi-yB (% at.).

Liga (% at.)	Ti	Zr	Si	B
Ti-6Zr-2Si-1B	8,7639	1,1013	0,1130	0,0218
Ti-6Zr-6Si-3B	8,4466	1,1363	0,3498	0,0673
Ti-6Zr-10Si-5B	8,1083	1,1736	0,6022	0,1159

Fonte: Da autora.

Os elementos foram fundidos em forno formado por um cadinho de cobre eletrolítico refrigerado à água, braço móvel com eletrodo não consumível de tungstênio em sua extremidade e câmara de aço inoxidável com 2 janelas vedadas que ajudam na visualização do processo de fusão e colocação do material. Todas as amostras foram submetidas a 5 etapas de fusão para a fabricação de ligas homogêneas. A fusão foi realizada em forno de arco voltaico da marca Flükiger® pertencente à Universidade de São Paulo – Escola de Engenharia de Lorena.

4.2 TRATAMENTO TÉRMICO

Amostras das ligas Ti-6Zr-xSi-yB (x = 2, 6 e 10 % atômica; y = 1, 3 e 5 % atômica, respectivamente) foram encapsuladas em tubos de quartzo em atmosfera de argônio e tratadas termicamente por 1100°C por 20 horas. Posteriormente foram resfriadas dentro do forno até a temperatura ambiente, de modo que a baixa taxa de extração de calor permitisse o equilíbrio de fases e evitasse a formação de trincas e deformações excessivas. O tratamento térmico foi realizado em forno tubular da

marca Lindberg® modelo BlueM pertencente à Universidade de São Paulo – Escola de Engenharia de Lorena.

4.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Após tratamento térmico, as amostras foram cortadas manualmente, ao longo da seção transversal (com auxílio de disco de corte abrasivo), lixadas, em fluxo de água constante, em lixas de carvão de silício (#220, 320, 400, 600, 800, 1000, 1200 e 1500) e polidas com uma solução de alumina 0,5 µm seguida por suspensão de sílica coloidal (OP-S).

4.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Com o objetivo de identificar fases e outros detalhes microestruturais/cristalográficos decorrentes da composição e da rota de processamento adotada para a preparação das ligas de titânio, assim como para determinar os teores das fases formadas nessas ligas, as amostras foram caracterizadas por MEV/EDS e DRX. Para investigação superficial das amostras foi realizada análise por MFA.

4.4.1 Microscopia eletrônica de varredura e Espectrometria de dispersão de energia (MEV/EDS)

Imagens das microestruturas das ligas foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura da marca Leo-Zeiss® modelo 1450 VP no modo elétrons retroespalhados (ERE) usando uma tensão de 15 kV para obtenção de informações composicionais baseadas na diferença de contraste das colorações observadas. Os teores dos elementos presentes nas fases formadas nas ligas foram determinados por análises de EDS através de espectrômetro da marca Oxford INCA Energy®. As medidas foram realizadas usando padrões internos (eletrônicos) em termos de Ti, Zr e Si. As regiões foram selecionadas com base em suas dimensões e características de homogeneidade da fase na microestrutura. Para identificar a variação dos teores dos elementos em cada fase, pelo menos três medidas por fase foram feitas. Esta etapa foi realizada na Universidade de São Paulo – Escola de Engenharia de Lorena.

4.4.2 Difração de raios X (DRX)

Com objetivo de identificar as transformações de fases ocorridas e fases precipitadas foram realizadas análises por difração de raios X. Os experimentos foram realizados em difratômetro Shimadzu® modelo XRD 6000 pertencente à Universidade de São Paulo – Escola de Engenharia de Lorena, à temperatura ambiente, usando radiação de Cu-K α , que fornece raios X com comprimento de onda de $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, e filtro de Ni. As seguintes condições foram adotadas: tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, variação do ângulo (2θ) de 15 a 90°, passo angular de 0,02° e tempo de contagem por passo de 3s. As fases presentes foram identificadas com o auxílio de dados cristalográficos das fases contidas no registro Pearson's Crystal Data e o programa de computador Powdercell® foi utilizado para indexação das fases e refinamento dos parâmetros de rede.

4.4.3 Microscopia de força atômica (MFA)

Por meio da interação entre as forças sonda-amostra obteve-se o traçado do mapa de superfície das amostras. A caracterização por MFA foi realizada a fim de garantir que a rugosidade superficial das amostras fosse inferior ao valor limite de 0,8 μm (ou seja, 800 nm) determinado pela norma ASTM G99-17 (2017). Além disso, também foi possível verificar a reprodutibilidade e homogeneidade das superfícies amostrais, após os processos de lixamento e polimento, e assim, garantir que a rugosidade superficial não fosse uma variável a ser analisada e não interferisse nos valores obtidos nos ensaios de resistência ao desgaste para as diferentes ligas analisadas. Para a realização desta etapa, foi utilizado microscópio da marca Park Systems® modelo NX10 pertencente ao Laboratório de Microscopia de Força Atômica (LabAFM) da Universidade Federal de Alfenas – *campus* Alfenas.

O modo de varredura utilizado foi o True Non-Contact®, modo que prolonga a vida útil da ponteira e é capaz de permitir a obtenção de imagens de alta resolução com preservação das amostras. Através deste equipamento foi possível obter, além de imagens tridimensionais das superfícies, medidas dos parâmetros de rugosidade apresentados na Tabela 4, calculados a partir dos valores absolutos medidos pelo microscópio e processados pelo software XEI (Park Systems).

Tabela 4 - Parâmetros tridimensionais de rugosidade.

Parâmetro - Definição	Fórmula	Representação gráfica
<p>Rugosidade média (S_a)</p> <p>Representa a média da diferença de altura de cada ponto em relação ao plano médio, como valor absoluto. Equivale à média aritmética, no diagrama tridimensional, quando os vales são alterados para picos por conversão para valores absolutos.</p>	$S_a = \frac{1}{A} \iint_A z(x, y) dx dy$	
<p>Rugosidade média quadrática (S_q)</p> <p>Equivale à média quadrática da raiz dos valores das ordenadas, no diagrama tridimensional, quando os vales são alterados para altos picos por quadratura.</p>	$S_q = \sqrt{\frac{1}{A} \iint_A [z(x, y)]^2 dx dy}$	
<p>Assimetria (S_{sk})</p> <p>Expressa a simetria de picos e vales usando o plano médio como centro, indicando predominância de picos ou vales.</p> <p>Se $S_{sk} = 0$: Simétrico sobre o plano médio (distribuição Normal)</p> <p>$S_{sk} > 0$: Inclinado para baixo em relação ao plano médio (predominância de picos)</p> <p>$S_{sk} < 0$: inclinado para cima em relação ao plano médio (predominância de vales)</p>	$S_{sk} = \frac{1}{S_q^3} \left(\frac{1}{A} \iint_A [z(x, y)]^3 dx dy \right)$	
<p>Curtose (S_{ku})</p> <p>Indica o "achatamento" da distribuição da amplitude de um perfil, indicando a presença ou ausência de picos/vales extremos de maneira desordenada na superfície.</p> <p>Se $S_{ku} = 3$: Distribuição normal</p> <p>$S_{ku} > 3$: Curva da função de distribuição mais afunilada, com um pico mais alto do que a distribuição normal</p> <p>$S_{ku} < 3$: A distribuição de altura é mais achatada do que a distribuição normal.</p>	$S_{ku} = \frac{1}{S_q^4} \left(\frac{1}{A} \iint_A [z(x, y)]^4 dx dy \right)$	

Fonte: Adaptado de LÖBERG et al. (2010); LEWANDOWSKA; STEFANIUK; PNIEWSKI (2014); OLYMPUS CORPORATION (2018).

4.5 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

Com o objetivo de avaliar o efeito da composição química na microestrutura e nas propriedades mecânicas das ligas de titânio, foram realizados ensaios de microdureza Vickers e ensaios de resistência ao desgaste.

4.5.1 Microdureza Vickers

Os valores de microdureza Vickers das ligas Ti-6Zr-xSi-yB ($x = 2, 6$ e 10 % atômica; $y = 1, 3$ e 5 % atômica, respectivamente) foram obtidos a partir de 10 indentações, para fins estatísticos, mediante uma carga de 500 gf por 15 s, em diferentes regiões da seção transversal da amostra, deixando uma impressão que foi medida no microscópio, para converter os dados obtidos em índice de microdureza, ou seja, a microdureza foi determinada pela relação da força aplicada e a área de impressão dada pela medida das diagonais da impressão. Essa etapa foi realizada de acordo com a norma ASTM E384, em microdurômetro Fischer® do Laboratório de Fenômenos de Superfícies (LFS) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, o qual opera com indentador de diamante, cuja base tem geometria piramidal quadrada com ângulo de incidência de 136° entre as faces opostas.

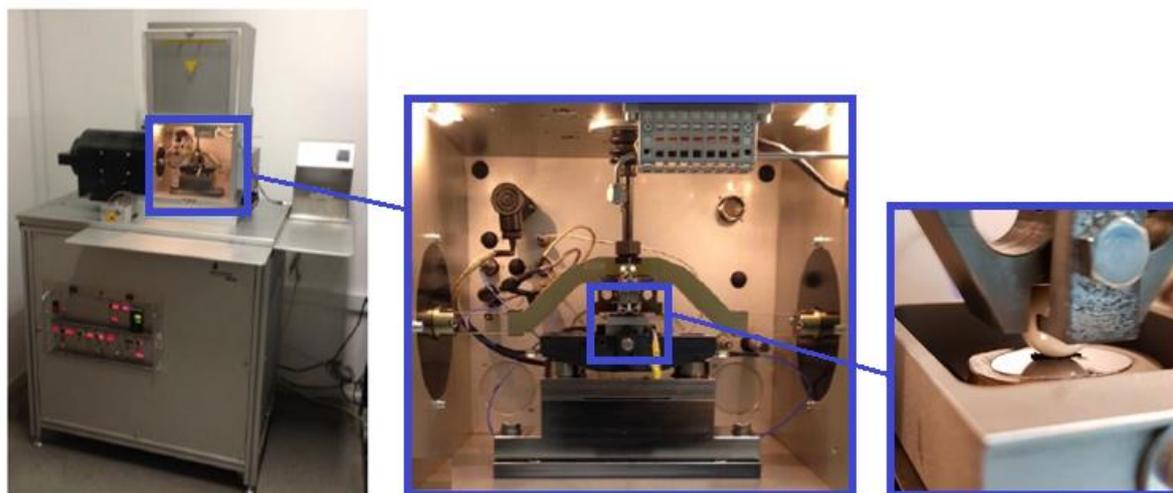
4.5.2 Resistência ao desgaste

Para realização dos ensaios de desgaste, as amostras das ligas Ti-6Zr-xSi-yB ($x = 2, 6$ e 10 % atômica; $y = 1, 3$ e 5 % atômica, respectivamente) foram inicialmente embutidas em resina a frio para que atingissem formato circular com diâmetro de 24 mm e espessura de 7 mm necessário ao encaixe no porta amostra do equipamento utilizado. Posteriormente as amostras foram lixadas e polidas conforme procedimento descrito no item 4.3.

Procedeu-se o ensaio de desgaste, na configuração esfera/disco, conforme a norma ASTM G99-17 (2017). As amostras foram limpas em ultrassom, utilizando-se álcool etílico, para garantir superfícies livres de sujeiras provenientes do processamento e manuseio e secas com jato de ar quente. O ensaio foi realizado em um tribômetro SRV-4 de movimento alternativo (*reciprocating*) da marca Optimol

Instruments® (Figura 12), instalado no Laboratório de Fenômenos de Superfícies (LFS) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Figura 12 - Máquina de movimento alternado com detalhes da câmara de teste e do contato entre esfera e disco.



Fonte: Da autora.

Dentre os variados métodos, equipamentos e configurações utilizados para ensaios de desgaste, destaca-se os ensaios pinos ou esferas sobre disco, pois apresentam a vantagem de uma pequena carga ser capaz de gerar elevadas pressões na superfície de contato como encontrado em algumas próteses e situações de carga (LI et al, 2004; GISPERT et al, 2006).

O pino, ou contra corpo de prova, utilizado em todos os ensaios realizados foi uma esfera de alumina (Al_2O_3) com diâmetro de 10 mm, policristalina, escolhida em função da elevada dureza. Foram utilizadas duas condições de ensaio para cada liga, a seco e com lubrificação, e para avaliar comparativamente os materiais testados, em ambas as condições, o restante dos parâmetros foi mantido constante em todas as amostras. Embora os testes de desgaste seco não representem as condições reais do corpo humano, este tipo de ensaio é realizado para destacar o efeito dos lubrificantes. No presente trabalho optou-se por utilizar a solução de Hank como lubrificante, adquirido da empresa Sigma-Aldrich (*Hank's balanced salt solution*), cuja composição está apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 - Composição química da solução de Hank (g/L).

NaCl	KCl	CaCl ₂ .2H ₂ O	NaHCO ₃	Na ₂ HPO ₄	KH ₂ PO ₄	MgSO ₄
8,0	0,4	0,185	0,35	0,04788	0,06	0,09767

Fonte: Da autora.

A Tabela 6 apresenta os parâmetros utilizados no ensaio de desgaste. Para a realização dos testes foram utilizadas duas amostras de cada liga (uma para cada condição testada) e cada ensaio foi realizado em duplicata.

Tabela 6 - Parâmetros utilizados no ensaio de desgaste.

Corpo de prova	Ti-6Zr-2Si-B
	Ti-6Zr-6Si-3B
	Ti-6Zr-10Si-5B
Formato	Disco (amostra + resina)
Dimensão	Diâmetro: 24 mm
Contra corpo de prova	Alumina
Formato	Esfera
Dimensão	Diâmetro: 10 mm
Condições do meio	Seco
	Solução de Hank
Carga	10 N
Velocidade	5 cm/s
Amplitude	4 mm
Frequência	50 Hz
Duração	1250 s
Temperatura	25,3°C
Umidade	50,4%

Fonte: Da autora.

A velocidade de deslizamento tangencial (5 cm/s) foi escolhida em função de ser uma medida dentro da faixa tipicamente encontrada nas articulações de quadril por exemplo, que varia entre 0 – 50 mm/s de acordo com Widmer e colaboradores (2001). De acordo com Dumbleton (1981) as cargas que atuam nas articulações humanas variam consideravelmente de articulação para articulação, com o tempo durante o ciclo de carregamento e com a taxa de carga. Porém, é relatado que as tensões nas juntas “vivas” são aproximadamente 1 MPa, consistente com esta informação, a carga de 10 N aplicada à amostra foi escolhida a fim de promover a tensão especificada.

Para determinação do desempenho tribológico do sistema, foram obtidos valores de coeficientes de atrito e perda de massa (medida por pesagem dos corpos de prova, em balança analítica, antes e depois de cada ensaio). Porém, a análise do desgaste foi efetuada segundo o volume perdido de cada amostra, por se constituir

de materiais com massas específicas diferentes e somente assim pode-se efetuar a comparação entre estes. Para uma melhor análise da superfície desgastada e identificação dos mecanismos de desgaste, as amostras foram analisadas por MEV nas marcas superficiais geradas no ensaio.

4.5.3 Determinação da massa específica das amostras

Para determinação da massa específica das amostras e cálculo futuro do volume perdido e taxa específica de desgaste, o procedimento foi baseado no princípio de Arquimedes. Para tanto, inicialmente pesou-se todas as amostras secas (m_s) em balança analítica com precisão de 0,0001g. Posteriormente, foi medida a massa de um béquer contendo uma determinada quantidade de água destilada, escolhida como líquido padrão ($\rho_{\text{água}} = 0,9982 \text{ g/cm}^3$), à temperatura ambiente. A seguir, imergiu-se inteiramente a amostra na água contida no frasco e obteve-se a diferença de massa (Δm). Assim a massa específica da amostra (ρ_{amostra}) foi obtida pela equação:

$$\rho_{\text{amostra}} = \rho_{\text{água}} \cdot \frac{m_s}{\Delta m}$$

4.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados obtidos de rugosidade e relacionados, microdureza Vickers e massas específicas foram apresentados pelas médias e desvios-padrão. A comparação entre os resultados foi determinada por análise de variância e teste *post-hoc* de Tukey. O nível de significância (valor p-) adotado foi 0,05. Para a comparação das médias obtidas e valores pré-estabelecidos foi realizado teste t para uma amostra.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

5.1.1 Microscopia eletrônica de varredura e Espectrometria de dispersão de energia (MEV/EDS) e Difração de raios X (DRX)

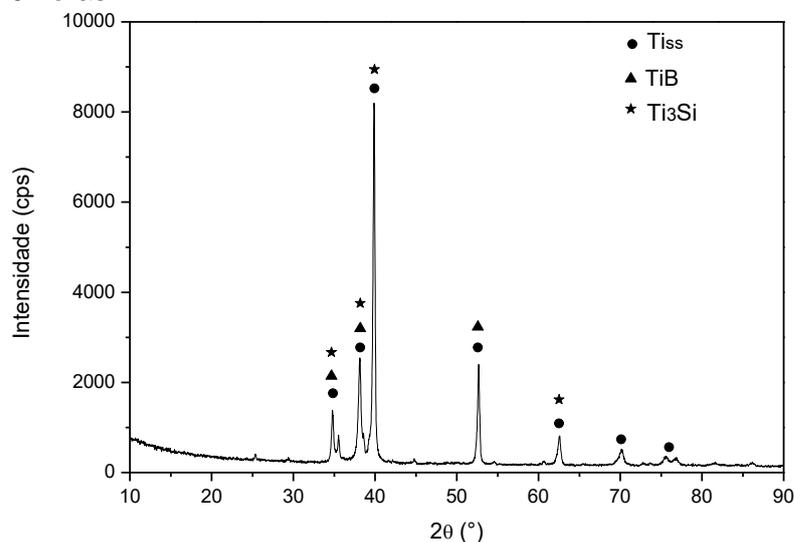
As ligas produzidas neste trabalho compreendem a faixa de composição (% atômica) de Ti-6Zr-xSi-yB (x=2, 6 e 10; y=1, 3 e 5). De modo geral, as perdas das massas na produção dos lingotes não excederam 1% em peso e desta maneira foram consideradas as composições nominais das ligas. A Tabela 7 apresenta a faixa de valores (em % atômica) obtida para os elementos constituintes de cada fase observada e as Figuras 13 e 14 apresentam, respectivamente, o difratograma de raios X e a micrografia da liga Ti-6Zr-2Si-1B após tratamento térmico de 1100°C por 20 h. Por ambas as análises foi possível identificar a presença das fases Ti_{ss}, TiB e Ti₃Si.

Tabela 7 - Teores de Ti, Si e Zr (% at.) obtidos por EDS das fases presentes na liga Ti-6Zr-2Si-1B

Liga (% at.)	Fase	Ti (% at.)	Si (% at.)	Zr (% at.)
Ti-6Zr-2Si-1B	Ti ₃ Si	52,756-53,045	23,543-24,083	22,872-23,698
	TiB	89,088-95,654	1,288-4,585	3,058-6,327
	Ti _{ss}	92,755-93,460	1,655-1,757	4,871-5,528

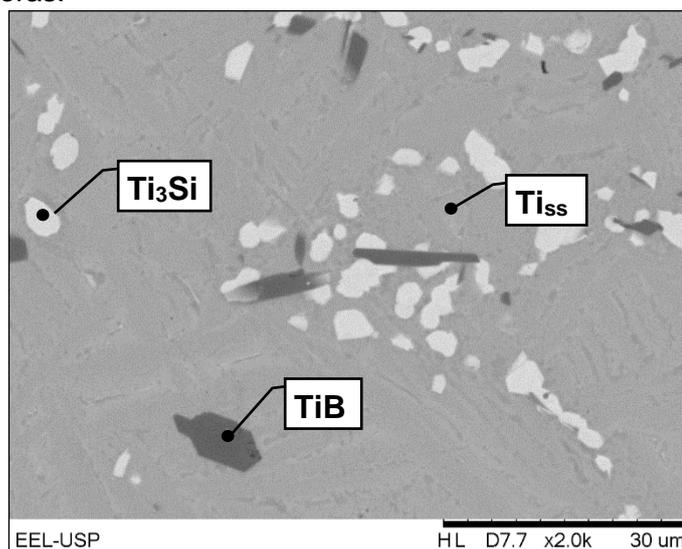
Fonte: Da autora.

Figura 13 - Difratograma de raios X da liga Ti-6Zr-2Si-1B após tratamento térmico de 1100°C por 20 horas.



Fonte: Da autora.

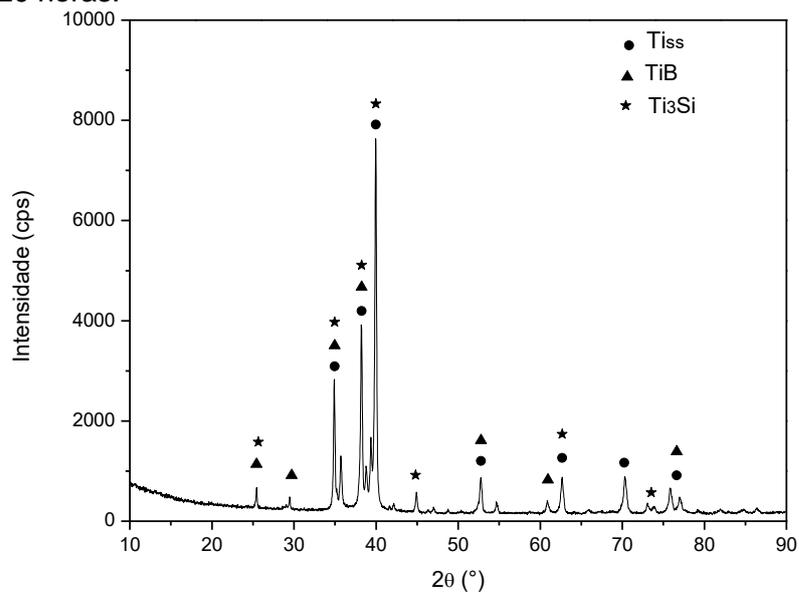
Figura 14 - Micrografia (MEV/ERE) da liga Ti-6Zr-2Si-1B após tratamento térmico de 1100°C por 20 horas.



Fonte: Da autora.

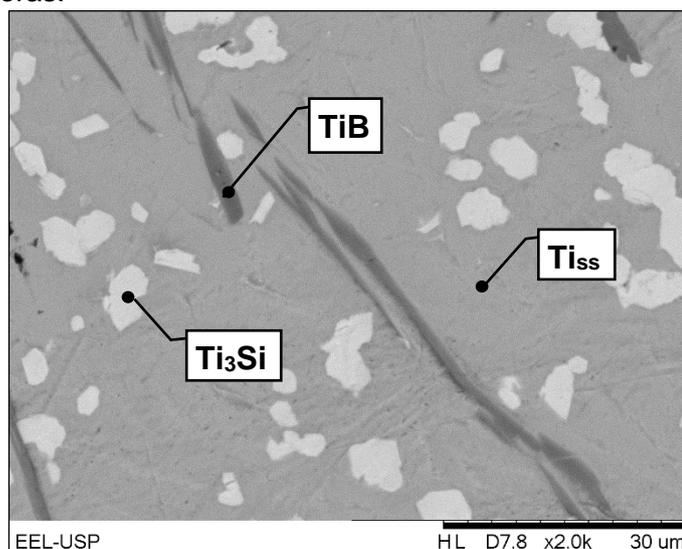
De maneira semelhante, a liga Ti-6Zr-6Si-3B apresentou a presença das fases Ti_{SS} , TiB e Ti_3Si . As Figuras 15 e 16 apresentam, respectivamente, o difratograma de raios X e a micrografia da liga Ti-6Zr-6Si-3B após tratamento térmico de 1100°C por 20 h, e a Tabela 8 apresenta a faixa de valores (em % atômica) obtida para os elementos constituintes de cada fase observada.

Figura 125 - Difratograma de raios X da liga Ti-6Zr-6Si-3B após tratamento térmico de 1100°C por 20 horas.



Fonte: Da autora.

Figura 16 - Micrografia (MEV/ERE) da liga Ti-6Zr-6Si-3B após tratamento térmico de 1100°C por 20 horas.



Fonte: Da autora.

Tabela 8 - Teores de Ti, Si e Zr (% at.) obtidos por EDS das fases presentes na liga Ti-6Zr-6Si-3B.

Liga (% at.)	Fase	Ti (% at.)	Si (% at.)	Zr (% at.)
Ti-6Zr-6Si-3B	Ti ₃ Si	55,628-56,567	23,811-24,575	19,186-19,797
	TiB	94,680-95,557	2,025-2,680	2,413-2,640
	Ti _{ss}	94,440-94,782	2,305-2,698	2,862-3,121

Fonte: Da autora.

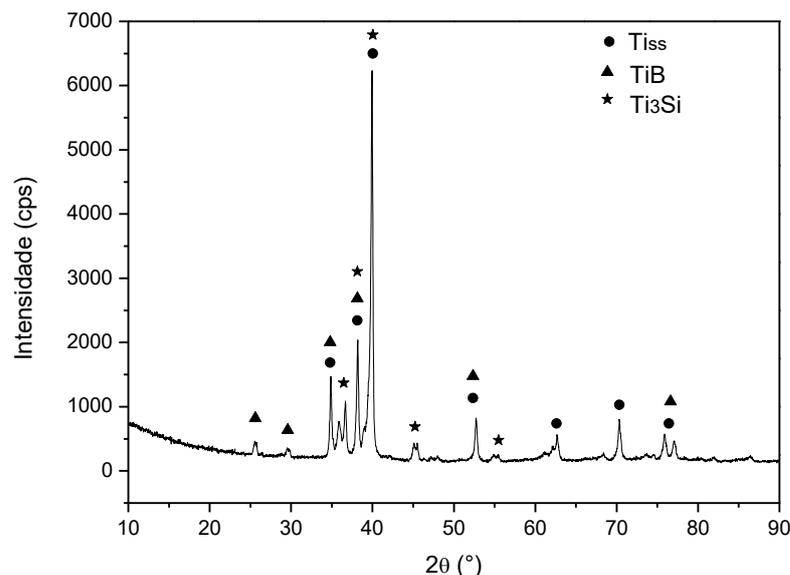
A Tabela 9 apresenta a faixa de valores (em % atômica) obtida para os elementos constituintes de cada fase observada e as Figuras 17 e 18 apresentam, respectivamente, o difratograma de raios X e a micrografia da liga Ti-6Zr-10Si-5B após tratamento térmico de 1100°C por 20 h. O difratograma de raios X indica a presença das fases Ti_{ss}, TiB e Ti₃Si. A micrografia da liga Ti-6Zr-10Si-5B apresenta a precipitação primária da fase Ti_{ss}, seguida de precipitação simultânea de Ti_{ss} + TiB e, por fim, a formação do eutético na última região a se solidificar. Este eutético, que constitui a matriz, é formado por Ti_{ss} + Ti₃Si.

Tabela 9 - Teores de Ti, Si e Zr (% at.) obtidos por EDS das fases presentes na liga Ti-6Zr-10Si-5B.

Liga (% at.)	Fase	Ti (% at.)	Si (% at.)	Zr (% at.)
Ti-6Zr-10Si-5B	Ti ₃ Si	60,163-72,861	16,644-23,924	10,494-15,913
	TiB	89,486-93,759	3,505-6,084	2,675-4,430
	Ti _{ss}	84,104-92,937	3,958-9,913	3,104-5,984

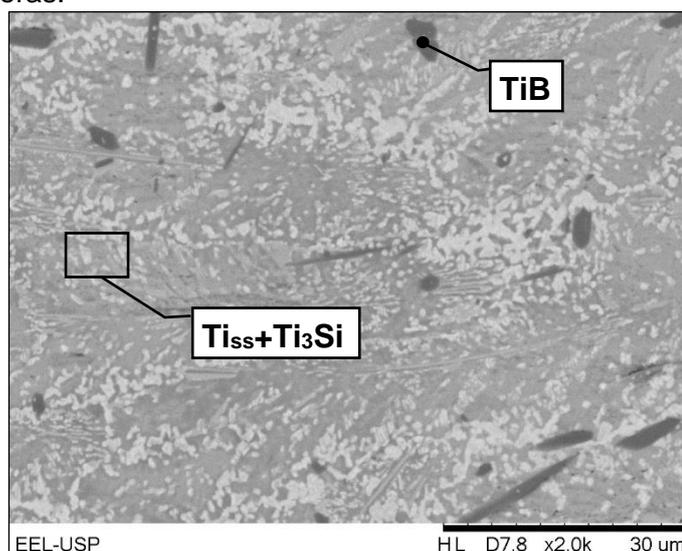
Fonte: Da autora.

Figura 17 - Difratoograma de raios X da liga Ti-6Zr-10Si-5B após tratamento térmico de 1100°C por 20 horas



Fonte: Da autora.

Figura 18 - Micrografia (MEV/ERE) da liga Ti-6Zr-10Si-5B após tratamento térmico de 1100°C por 20 horas.



Fonte: Da autora.

Independentemente da composição da liga, os resultados obtidos por EDS indicam que o zircônio adicionado foi dissolvido preferencialmente na fase Ti_3Si seguida pela fase Ti_{ss} , cujas solubilidades máximas de zircônio foram de 27,3% e 6%, respectivamente. Os resultados de difração de raios X das ligas Ti-6Zr-xSi-yB ($x=2, 6$ e 10 ; $y=1, 3$ e 5) indicam também um deslocamento, para ângulos de difração menores, nas reflexões principais da fase Ti_3Si devido a presença de átomos de zircônio.

De modo contrário ao observado durante a solidificação de ligas do sistema Ti-Si-B, fundidas a arco e tratadas termicamente a 1250°C por 16 horas (RAMOS et al., 2003), e ligas do sistema Ti-Zr-Si-B, igualmente fundidas a arco e tratadas termicamente a 1200°C por 90 horas (RAMOS et al., 2014), as ligas deste estudo, contendo 6% at. de zircônio não indicaram a formação da fase ternária Ti_6Si_2B a partir do líquido. Possivelmente, a não obtenção da fase Ti_6Si_2B para as ligas do sistema Ti-Zr-Si-B deste estudo se deve à insuficiência do tempo de tratamento térmico utilizado, não possibilitando assim o atingimento da microestrutura de equilíbrio.

5.1.2 Microscopia de força atômica (MFA)

A Tabela 10 apresenta os valores dos parâmetros de rugosidade (S_a , S_q , S_{sk} e S_{ku}) obtidos por MFA para as amostras das ligas Ti-6Zr-xSi-yB ($x = 2, 6$ e 10 % atômica; $y = 1, 3$ e 5 % atômica, respectivamente). As medidas de cada parâmetro observado não apresentaram diferenças estatísticas entre si para cada liga e de acordo com os resultados obtidos através da análise estatística de Tukey (com nível de significância de 5%), as médias dos parâmetros de rugosidade das ligas também são estatisticamente iguais, indicando que os processos de lixamento e polimento possibilitaram a obtenção de ligas com valores de rugosidade superficiais homogêneos.

Tabela 10 – Valores médios e desvios-padrões dos parâmetros de rugosidade para as ligas Ti-6Zr-2Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B.

Parâmetro	Liga	Média (95% IC)
S_a (nm)	Ti-6Zr-2Si-1B	25,9 nm (21,4 a 30,4 nm)
	Ti-6Zr-6Si-3B	25,5 nm (25,3 a 25,7 nm)
	Ti-6Zr-10Si-5B	20,1 nm (10,7 a 29,5 nm)
S_q (nm)	Ti-6Zr-2Si-1B	32,0 nm (20,8 a 43,1 nm)
	Ti-6Zr-6Si-3B	31,9 nm (31,6 a 32,2 nm)
	Ti-6Zr-10Si-5B	24,9 nm (12,4 a 37,4 nm)
S_{sk}	Ti-6Zr-2Si-1B	-0,5047 (-0,6182 a -0,3911)
	Ti-6Zr-6Si-3B	-0,5977 (-0,6561 a -0,5312)
	Ti-6Zr-10Si-5B	-0,5207 (-0,6279 a -0,4135)
S_{ku}	Ti-6Zr-2Si-1B	7,9787 (7,7435 a 8,214)
	Ti-6Zr-6Si-3B	8,0411 (7,7714 a 8,3108)
	Ti-6Zr-10Si-5B	8,087 (7,8351 a 8,3189)

Fonte: Da autora.

Os valores médios de S_a , para as amostras das ligas Ti-6Zr-2Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B foram 25,9 nm, 25,5 nm e 20,1 nm respectivamente (Tabela 10), todos significativamente abaixo ($p < 0,05$) do valor limite de 0,8 μm (ou seja, 800 nm) determinado pela norma ASTM G99-17 (2017), necessário para a realização do ensaio de desgaste.

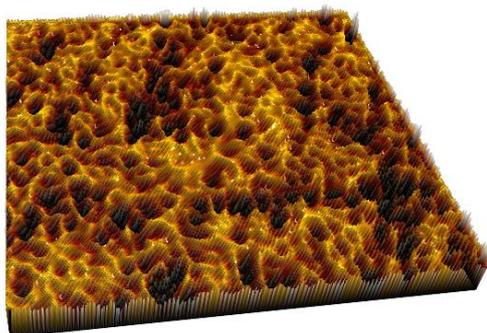
Os valores de S_q para as ligas Ti-6Zr-2Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B foram, respectivamente, 32,0 nm, 31,9 nm e 24,9 nm (Tabela 10), valores considerados estatisticamente iguais à S_a para todas as ligas ($p > 0,05$), e por se tratar de um cálculo que leva em conta a quadratura da amplitude, demonstra maior sensibilidade as variações de altura do que S_a , dando peso extra para os valores mais altos. Deste modo, seus valores demonstram que o valor da rugosidade média foi bem representativo e provavelmente não existam muitos valores que destoam do plano médio considerado, ou seja, as alturas das asperezas são uniformes.

O valor zero foi utilizado como hipótese nula para análise dos valores de assimetria ($S_{sk}=0$) e o valor três foi utilizado como hipótese nula para análise dos valores de curtose ($S_{ku}=0$) por serem padrões numéricos de referência para classificação. Estas condições foram rejeitadas em todas as situações ($p < 0,05$), ou seja, os valores de S_{sk} e S_{ku} foram estatisticamente diferentes de zero e três, respectivamente. Os parâmetros adimensionais de assimetria e curtose fornecem uma descrição mais detalhada da superfície e de acordo com Gadelmawla e colaboradores (2002) podem ser utilizadas para diferenciar superfícies que apresentem valores iguais ou muito próximos de S_a e/ou S_q . Os valores de S_{sk} obtidos permitem afirmar que a assimetria negativa apresentada representa uma ligeira predominância de vales ($S_{sk} < 0$) em todas as ligas estudadas e os elevados valores de S_{ku} permitem assegurar que as curvas de distribuição da amplitude dos perfis das ligas apresentam pico mais alto que a distribuição normal, ou seja, existem poucos valores que se dispersaram das médias obtidas.

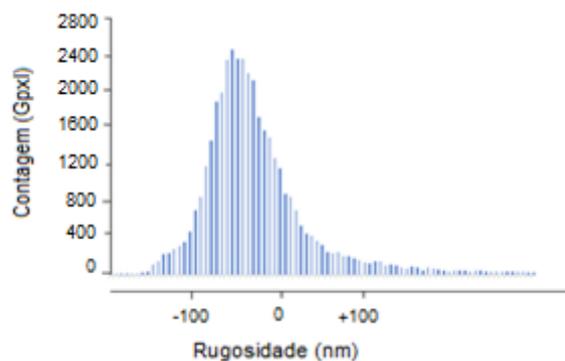
Para uma melhor ilustração dos resultados apresentados, são apresentadas as representações topográficas das ligas em estudo (Figuras 19, 20 e 21) juntamente com seus respectivos histogramas, fornecendo uma explicação para os valores negativos de S_{sk} e altos valores de S_{ku} .

Figura 19 - (A) Representação topográfica e (B) Histograma com distribuição assimétrica negativa e curtose elevada da liga Ti-6Zr-2Si-1B.

(A)



(B)



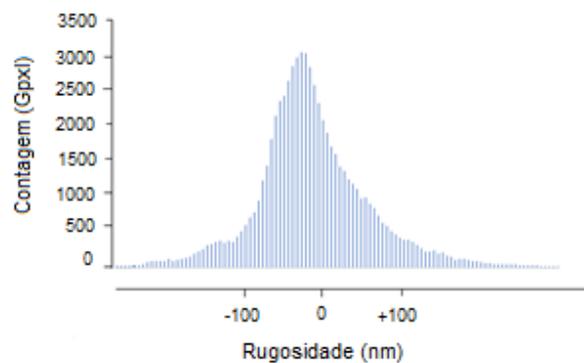
Fonte: Da autora.

Figura 20 - (A) Representação topográfica e (B) Histograma com distribuição assimétrica negativa e curtose elevada da liga 2 Ti-6Zr-6Si-3B.

(A)



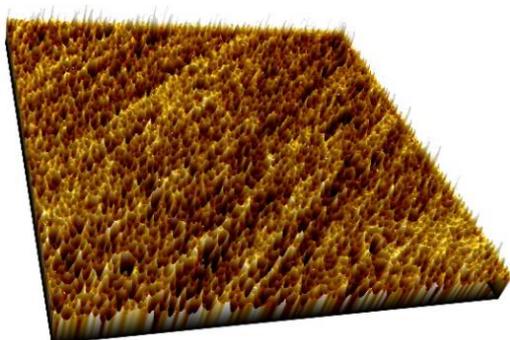
(B)



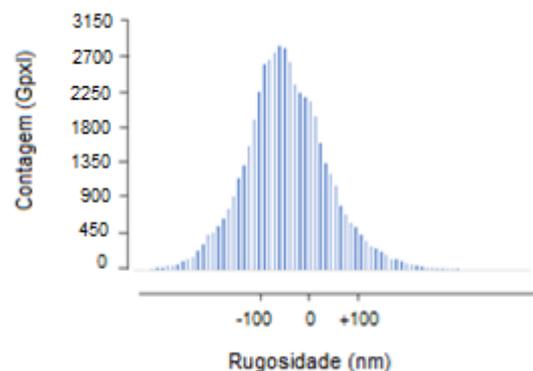
Fonte: Da autora.

Figura 21 - (A) Representação topográfica e (B) Histograma com distribuição assimétrica negativa e curtose da liga Ti-6Zr-10Si-5B.

(A)



(B)



Fonte: Da autora.

As características topográficas dos biomateriais influenciam significativamente muitas aplicações biomédicas e tecnológicas destes. De maneira especial, a rugosidade superficial determina os principais aspectos das interações biológicas e permite a previsão de eventual falha ou sucesso de uma implantação realizada (PARK et al., 2012; HAM; POWERS, 2014). Definir a influência da rugosidade nas características básicas e recomendadas em biomateriais ainda é um desafio e objeto de estudo de diversos pesquisadores, porém de maneira geral pode-se dizer que a rugosidade exerce influência, direta ou indiretamente, nas propriedades de biocompatibilidade e no comportamento frente ao desgaste dos implantes.

A rugosidade de uma superfície é considerada um parâmetro chave que influencia o comportamento de desgaste e atrito, pois é através destas pequenas regiões que ocorre o contato e a interação entre sólidos em movimento relativo, responsável pela transferência de carga entre superfícies. Com a continuidade do movimento e aumento da carga normal, as superfícies ficam mais próximas e uma maior quantidade de pequenas áreas passam a se interagir (ZUM GAHR, 1987, HUTCHINGS, 1992). Por esta razão Blau (2008) afirma que se a pressão de contato for alta o suficiente para destruir a geometria inicial do material analisado, a rugosidade terá pouca influência no desgaste. Ainda neste sentido, Sedlaček, Podgornik e Vižintin (2009) relatam que quando a taxa de desgaste é alta e ocorre a alteração da topografia muito rapidamente qualquer tentativa de correlacionar com a rugosidade se torna difícil. O mesmo conceito foi apresentado por Böesch Júnior e colaboradores (2012) que evidenciam que no início do processo de desgaste o contato ocorre apenas nas asperezas, por isso a rugosidade tem forte influência no coeficiente de atrito, porém com a evolução do processo, ocorre a deformação dos picos, diminuindo assim a interferência da rugosidade.

O efeito da rugosidade no desgaste varia de acordo com as características e parâmetros de cada tribossistema. Em contatos lubrificados, foi demonstrado experimentalmente que baixos valores de rugosidade, assimetria negativa e elevados valores de curtose resultaram em menores valores de atrito, pois a presença de pequenos vales fornece reservatórios de lubrificação ao contato, pequenos o suficiente para não armazenarem partículas resultantes do processo de desgaste (GELINK; SCHIPPER, 2000; ETSION, 2005; MENEZES et al., 2008; SEDLAČEK; PODGORNIK; VIŽINTIN, 2012).

5.2 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

5.2.1 Microdureza Vickers

A Tabela 11 apresenta os valores médios e desvios padrões dos valores obtidos nos ensaios de microdureza Vickers.

Tabela 11 - Valores de Microdureza Vickers (HV) para cada liga deste estudo.

Liga (% at.)	Microdureza Vickers (HV)
Ti-6Zr-2Si-1B	272,2 ± 14,75
Ti-6Zr-6Si-3B	304,4 ± 13,61
Ti-6Zr-10Si-5B	397,8 ± 17,68

Fonte: Da autora.

Os valores de microdureza obtidos representam um balanço das microdurezas das fases existentes nas diferentes microestruturas. Os resultados apresentados são estatisticamente diferentes entre si ($p < 0,05$), demonstrando que a composição química e as fases presentes na microestrutura têm influência no parâmetro microdureza. Deste modo, após classificação em ordem decrescente pode-se afirmar que a liga Ti-6Zr-10Si-5B apresenta a maior microdureza entre as ligas deste estudo (Ti-6Zr-10Si-5B > Ti-6Zr-6Si-3B > Ti-6Zr-2Si-1B).

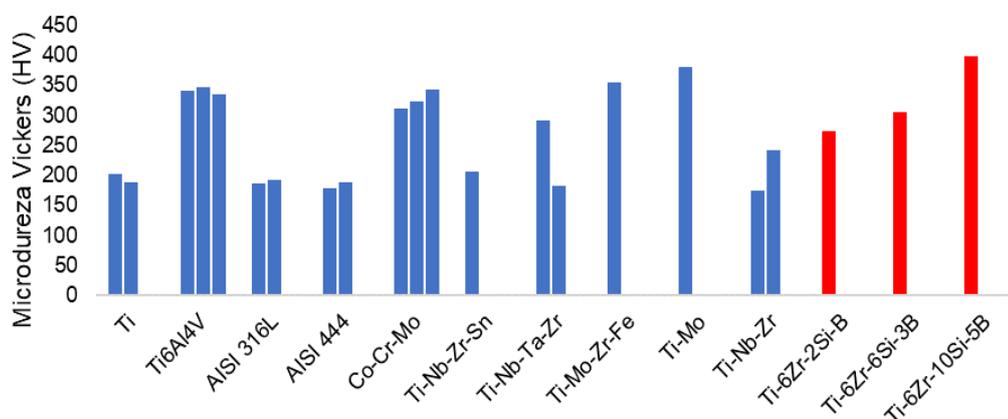
Os valores mostram a tendência de decaimento da microdureza relativo ao aumento da fração volumétrica de titânio, já que há menos formação de fase dúctil (Ti_{ss}) e a presença em maior quantidade de fases intermetálicas frágeis (Ti_3Si e TiB). Portanto, observa-se um aumento da microdureza média com relação ao aumento dos teores de silício e boro na composição das ligas.

Esta mesma tendência foi observada por Candioto (2009) e Medeiros (2007) que estudaram ligas com diferentes composições do sistema Ti-Si-B produzidas por fusão a arco. Ambas constataram que os teores de microdureza são inversamente proporcionais aos teores de titânio e diretamente proporcionais aos teores de silício e boro. Os valores médios de microdureza apresentados pelas ligas Ti-6Zr-xSi-yB ($x=2, 6$ e 10 ; $y=1, 3$ e 5) apresentaram diferenças pequenas em relação aos valores obtidos por Candioto (2009) e Medeiros (2007) para as ligas com maior semelhança composicional, o que pode ter ocorrido em decorrência à presença de zircônio.

Diversos autores relataram a influência da adição de zircônio em ligas de titânio, tratadas termicamente, em relação à microestrutura e conseqüentemente em relação à microdureza. Ferrandini e colaboradores (2007) demonstraram que a adição de Zr em ligas do sistema Ti-Nb-Ta dificultou a precipitação de fase α , corroborando com Tang, Ahmed e Rack (2000) sobre a influência do Zr deslocando a transformação $\beta \rightarrow \alpha$ para tempos maiores. O mesmo fenômeno foi observado por Ribeiro et al. (2009) e Martins (2007), que observaram que o Zr pode ser elemento limitador do aumento de dureza por eliminar fase α em ligas tratadas termicamente, ou seja, ligas com menores ou nulas quantidades de Zr possuem maior dureza por terem fase α em sua estrutura como endurecedora da matriz β , além disso, o zircônio foi agente supressor da fase ω e das fases martensíticas, tornando-a menos rígida e principalmente com menor dureza. De maneira geral a fase ω possui a maior dureza entre as fases do titânio, seguido pelas fases martensíticas α' e α'' respectivamente (LEE; JU; LIN, 2002).

Tendo em vista que as ligas deste estudo possuem potencial e são indicadas para utilização ortopédica, é importante o conhecimento dos valores de microdurezas de outras ligas, como publicado na literatura, tradicionalmente usadas como biomateriais ou ligas propostas para tal finalidade. A Figura 22 demonstra a representação gráfica destes valores, juntamente com os valores de microdureza das ligas deste estudo (Ti-6Zr-2Si-B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B), de modo a facilitar a análise quantitativa comparativamente.

Figura 22 - Representação gráfica da microdureza Vickers das ligas Ti-6Zr-xSi-yB (x=2, 6 e 10; y=1, 3 e 5) em comparação com outras ligas biomédicas.



Fonte: Adaptado de NIINOMI (1998), CAWLEY et al. (2003); NAG; BANERJEE; FRASER (2005); SOUZA et al. (2005); ELIAS et al. (2006); HAO et al. (2006); ROCHA et al. (2006); TAVARES et al. (2008); POONDLA et al. (2009); JULIAN; MUNOZ (2011); DONI et al. (2013); BAKHTIARI; BERENJANI (2015); OZAN et al. (2015); YUSUF et al. (2017).

De maneira geral, observa-se que as ligas estudadas apresentam microdureza superior à maioria das ligas da Figura 22. Das 19 ligas utilizadas para comparação, a liga Ti-6Zr-2Si-B apresentou maior valor r de microdureza em relação a 53% das ligas ($p < 0,05$). Do mesmo modo, a liga Ti-6Zr-6Si-3B apresentou microdureza inferior ($p < 0,05$) em comparação com apenas 37% das ligas e valor estatisticamente igual ($p > 0,05$) à umas das ligas Co-Cr-Mo (CAWLEY et al., 2003) relacionadas. Por fim, a liga Ti-6Zr-10Si-5B apresentou microdureza média superior ($p < 0,05$) a todas as ligas comparadas neste estudo. Apesar das ligas utilizadas para comparação não estarem nas mesmas condições das ligas estudadas, a maioria dos autores referenciados afirma que os tratamentos térmicos alteraram a microdureza apenas superficialmente.

Espera-se que a importância de uma liga apresentar elevada dureza esteja relacionada com sua resistência ao desgaste, apesar de não haver um consenso, entre os pesquisadores, sobre a relação direta entre estas propriedades. Nesse sentido, Chan, Kooike e Okabe (2007) concluíram que a resistência ao desgaste de ligas de titânio para fins odontológicos aumenta com a diminuição da ductilidade e aumento da dureza conseguidos, neste estudo, através da precipitação de eutetóides e fases intermetálicas na microestrutura. Doni e colaboradores (2013) compararam o comportamento tribológico de implantes biomédicos Cr-Co-Mo fundidas e produzidas por prensagem a quente. Foi observado que a rota de processamento influenciou diretamente a microestrutura, a dureza e a resistência ao desgaste, de modo que microestruturas com maiores valores de dureza apresentaram menor taxa de desgaste. De maneira semelhante, Martin e colaboradores (2010) analisaram o comportamento de corrosão e tribocorrosão de ligas Ti-6Al-4V, cuja dureza foi considerada fator de controle, principalmente quando desgaste e corrosão estavam envolvidos, de forma que superfícies com maiores durezas tiveram menores perdas de material e conseqüentemente maior resistência ao desgaste. Porém de modo inverso, Li et al. (2004) em estudo sobre a influência do tratamento térmico, variação no teor de Nb, modificação de superfície e materiais de contraface nas características de desgaste de ligas Ti-Nb-Ta-Zr e Ti-6Al-4V em solução de NaCl a 0,9% demonstraram que a resistência ao desgaste das ligas foram insensíveis às propriedades mecânicas, a exemplo da dureza. Do mesmo modo, Majumdar, Singh e Chakraborty (2008, 2011) estudaram o efeito do tratamento térmico na microestrutura, dureza e resistência ao desgaste de ligas Ti-13Zr-13Nb e o efeito do tratamento térmico e acréscimo de boro em ligas Ti-Nb-Zr-Ta em relação à resistência ao

desgaste em fluidos corporais simulados e verificou-se que a dureza não tem efeito significativo no comportamento tribológico das ligas, em ambos os estudos.

5.2.2 Determinação das massas específicas

As massas específicas das ligas Ti-6Zr-xSi-yB (x = 2, 6 e 10 % atômica; y = 1, 3 e 5 % atômica, respectivamente) foram determinadas para cálculo do volume perdido durante o ensaio de desgaste pelos métodos teórico (Tabela 12) e experimental (Tabela 13) e, em seguida, comparadas para análise da igualdade ou desigualdade entre os valores.

Tabela 12 - Teores percentuais em peso dos elementos componentes das ligas Ti-6Zr-xSi-yB (x = 2, 6 e 10 % atômica; y = 1, 3 e 5 % atômica, respectivamente) e massas específicas teóricas calculadas.

Liga	% em peso				Massa específica teórica (g/cm ³)
	Ti (4,507)	Zr (6,506)	Si (2,332)	B (2,34)	
Ti-6Zr-2Si-1B	87,64	11,01	1,13	0,22	4,6978
Ti-6Zr-6Si-3B	84,47	11,36	3,50	0,67	4,6435
Ti-6Zr-10Si-5B	81,08	11,74	6,02	1,16	4,5855

Fonte: Da autora.

Os valores entre parênteses, após cada elemento, se referem à suas massas específicas em g/cm³.

Tabela 13 - Valores das massas secas médias e variações médias da massa líquida após imersão das amostras utilizadas para cálculo das massas específicas experimentais das ligas Ti-6Zr-xSi-yB (x = 2, 6 e 10 % atômica; y = 1, 3 e 5 % atômica, respectivamente)

Liga	m _s (g)	Δm (g)	Massa específica experimental (g/cm ³)
Ti-6Zr-2Si-1B	6,0348 ± 0,3621	1,2858 ± 0,0771	4,6850 ± 0,2811
Ti-6Zr-6Si-3B	5,6032 ± 0,3082	1,2005 ± 0,0662	4,6589 ± 0,2562
Ti-6Zr-10Si-5B	6,9835 ± 0,4539	1,5139 ± 0,0984	4,6047 ± 0,2993

Fonte: Da autora.

Para este cálculo foi considerada a massa específica da água igual a 0,9982 g/cm³.

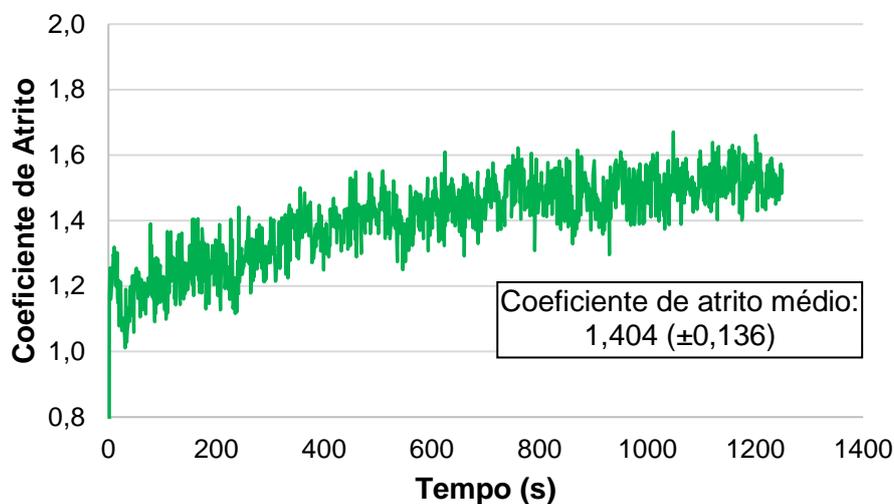
Os valores teóricos e experimentais não apresentaram diferenças estatísticas entre si (p<0,05), desta forma, para todas as etapas posteriores, foram considerados os valores das massas específicas obtidos de modo experimental.

5.2.3 Resistência ao desgaste

5.2.3.1 Coeficiente de atrito

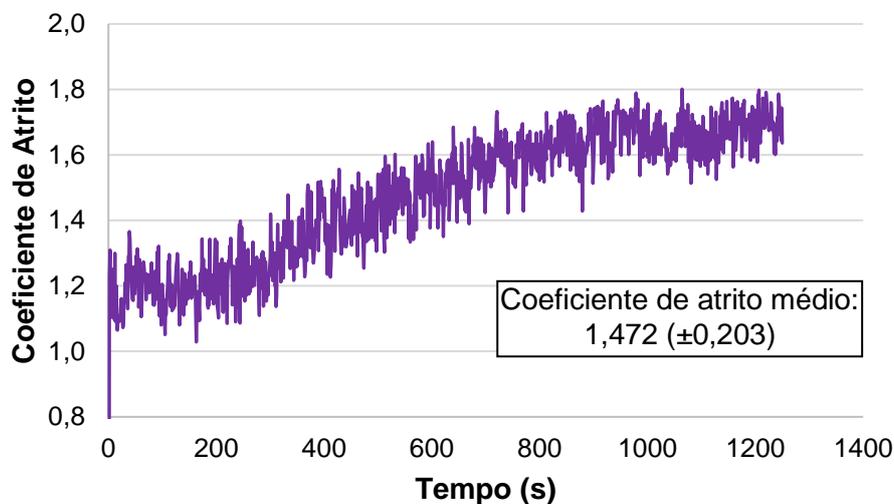
A variação do coeficiente de atrito das ligas Ti-6Zr-xSi-yB ($x = 2, 6$ e 10 % atômica; $y = 1, 3$ e 5 % atômica, respectivamente), na condições seca, com o tempo de teste é apresentado nas Figuras 23 a 25.

Figura 23 - Variação do coeficiente de atrito em função do tempo para a liga Ti-6Zr-2Si-1B na condição seca.



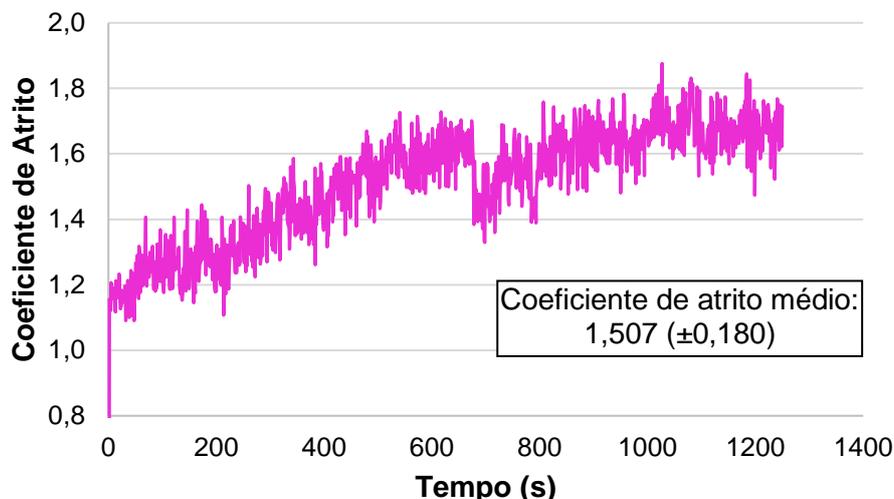
Fonte: Da autora.

Figura 24 - Variação do coeficiente de atrito em função do tempo para a liga Ti-6Zr-6Si-3B na condição seca.



Fonte: Da autora.

Figura 25 - Variação do coeficiente de atrito em função do tempo para a liga Ti-6Zr-10Si-5B na condição seca.

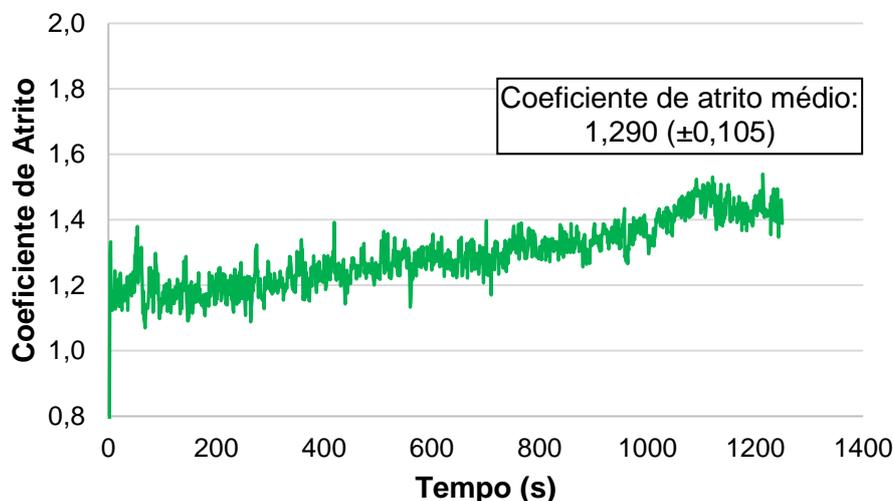


Fonte: Da autora.

De acordo com os valores médios dos coeficientes de atrito apresentados por cada liga, na condição seca, pode-se afirmar que a liga Ti-6Zr-2Si-1B apresentou o menor índice, seguido pelas ligas Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B, respectivamente, ou seja, o aumento nos teores de silício e boro contribuíram para o aumento dos valores de coeficientes de atrito. Este fenômeno já era esperado, pois o mesmo comportamento foi observado em relação aos valores de microdureza.

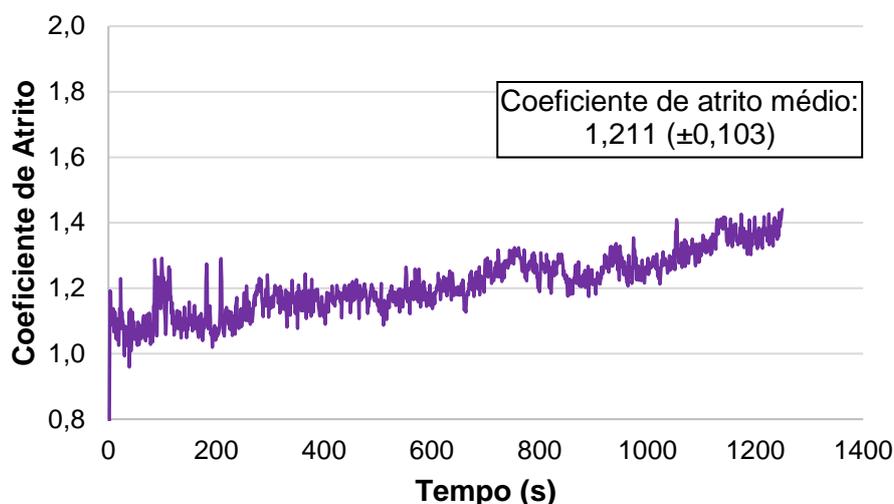
As Figuras 26 a 28 apresentam a variação do coeficiente de atrito das ligas Ti-6Zr-xSi-yB ($x = 2, 6$ e 10 % atômica; $y = 1, 3$ e 5 % atômica, respectivamente), na condições lubrificada, com o tempo de teste.

Figura 26 - Variação do coeficiente de atrito em função do tempo para a liga Ti-6Zr-2Si-1B na condição lubrificada.



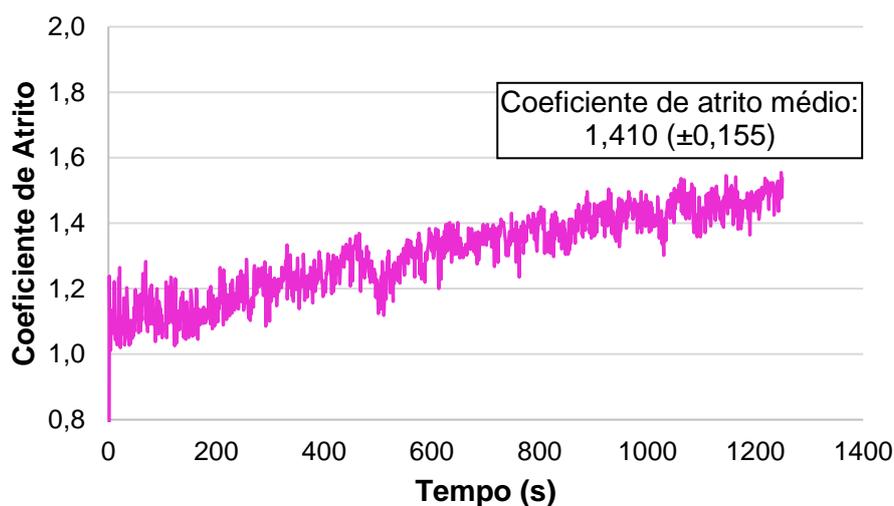
Fonte: Da autora.

Figura 27 - Variação do coeficiente de atrito em função do tempo para a liga Ti-6Zr-6Si-3B na condição lubrificada.



Fonte: Da autora.

Figura 28 - Variação do coeficiente de atrito em função do tempo para a liga Ti-6Zr-10Si-5B na condição lubrificada.



Fonte: Da autora.

Diferentemente do observado sob a condição seca, os valores de coeficiente de atrito em condição lubrificada não seguiram uma tendência de acordo com a variação da composição e conseqüentemente da microdureza das ligas, uma vez que a liga Ti-6Zr-6Si-3B apresentou o menor valor médio, seguido pelas ligas Ti-6Zr-2Si-1B e Ti-6Zr-10Si-5B, respectivamente. Esse fato possivelmente é decorrente do efeito da interação do lubrificante com as superfícies das amostras. A não observância de uma seqüência esperada nos valores dos coeficientes de atrito pode ser resultante de falhas da lubrificação na totalidade da região submetida ao contato deslizante,

portanto o aumento ou diminuição dos seus valores podem estar associados a grandes esforços de contato desenvolvidos em regiões localizadas, entre as superfícies opostas, intercaladas com regiões onde o fluido impedia o contato direto, sendo possível então, nessas regiões, diminuição dos valores de atrito e calor gerados pela ação lubrificante (AMARAL et al. 2007).

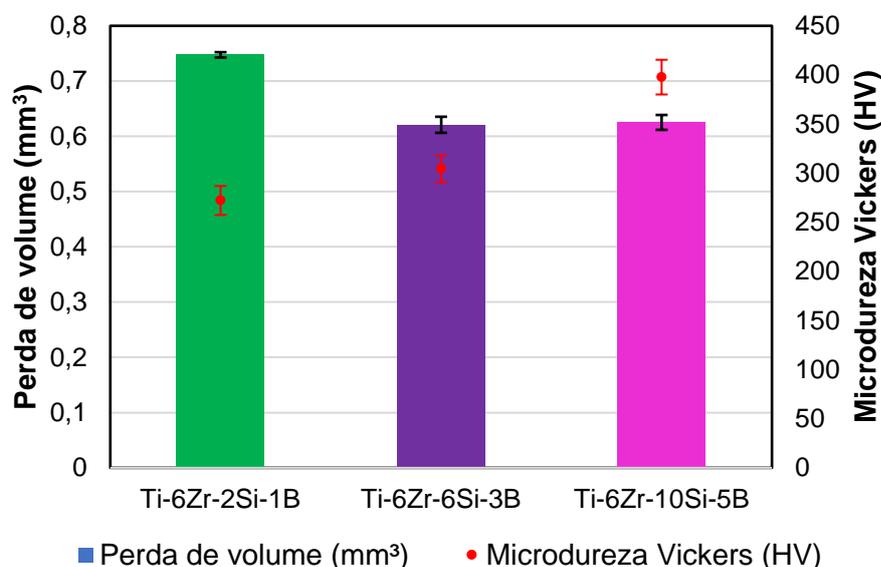
Como esperado, houve redução na flutuação dos valores ao longo do ensaio lubrificado e redução nos valores médios de coeficiente de atrito, porém esta foi pequena, o que pode ser resultado da insuficiência da espessura do filme lubrificante formado, resultado da baixa viscosidade da solução de Hank e da baixa velocidade de deslizamento entre o corpo e contra corpo (WIMMER et al., 2001; STACHOWIAK; BATCHELOR, 2005).

Percebe-se em todos os gráficos, em ambas as condições de ensaio, que os valores apresentados para cada liga não são constantes e assumem valores iniciais mais baixos quando comparados aos valores intermediários e/ou finais. Essas mudanças nos valores dos coeficientes refletem o estágio inicial seguido por uma fase relativamente estável, uma transição comum para pares submetidos ao atrito e geralmente são atribuídas à mudança na natureza do contato e aquecimento por fricção em áreas locais (CHEN et al., 2014). No estágio inicial, a estrutura da liga é levemente pressionada e após algum tempo de ensaio, algumas partículas se despreendem das bordas de contato, de maneira gradual, acompanhadas por um aumento do coeficiente de atrito.

5.2.3.2 *Perda de volume*

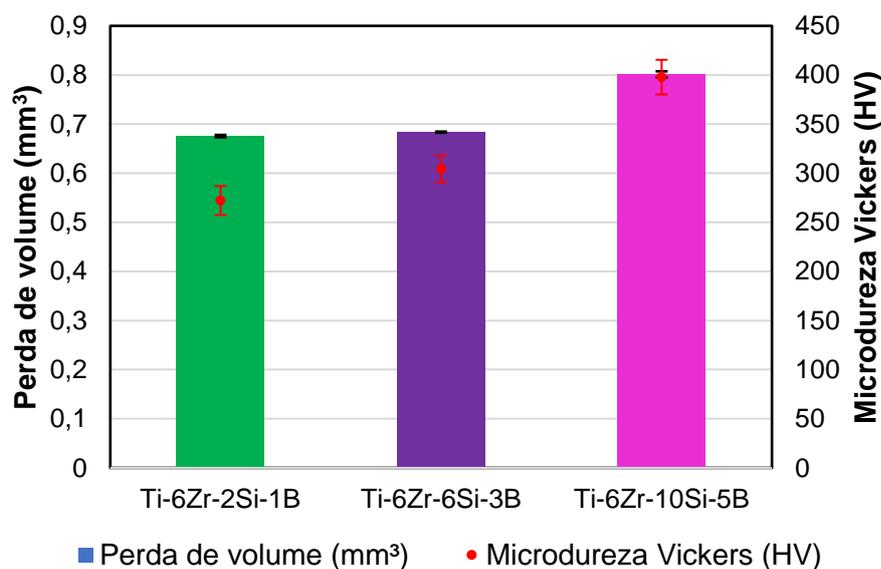
As perdas médias de volume e os valores de microdureza Vickers (HV) das ligas estudadas, nas condições seca e lubrificada, são apresentadas nas Figuras 29 e 30. Na condição seca, pode-se observar que a perda de volume das ligas Ti-6Zr-6Si-3B ($0,6210 \pm 0,0145 \text{ mm}^3$) e Ti-6Zr-10Si-5B ($0,6252 \pm 0,0135 \text{ mm}^3$) foram estatisticamente iguais ($p > 0,05$) e inferiores ao valor apresentado pela liga Ti-6Zr-2Si-B ($0,7475 \pm 0,0048 \text{ mm}^3$), indicando que, nesta condição, aquelas apresentam maiores resistências ao desgaste.

Figura 29 - Perda de volume por desgaste e valores de microdureza das ligas Ti-6Zr-2Si-B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B na condição seca.



Fonte: Da autora.

Figura 30 - Perda de volume por desgaste e valores de microdureza das ligas Ti-6Zr-2Si-B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B na condição lubrificada.



Fonte: Da autora.

Uma tendência um pouco diferente foi observada na condição lubrificada, onde nota-se que a perda de volume das ligas Ti-6Zr-2Si-B ($0,6756 \pm 0,0024 \text{ mm}^3$) e Ti-6Zr-6Si-3B ($0,6836 \pm 0,0011 \text{ mm}^3$) foram estatisticamente iguais ($p > 0,05$) e inferiores ao valor apresentado pela liga Ti-6Zr-10Si-5B ($0,8013 \pm 0,0062 \text{ mm}^3$) indicando que esta possui inferior resistência ao desgaste. Em comparação com a perda de volume na condição seca, a perda de volume da liga Ti-6Zr-2Si-B diminuiu de modo considerável

indicando a eficácia da lubrificação da solução de Hank nas condições experimentais utilizadas no presente estudo. De modo oposto, a perda de volume na condição lubrificada das ligas Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B aumentou substancialmente, em comparação com a condição seca. Isto pode ser resultado da corrosão simultânea das amostras pelo lubrificante, especialmente para a liga Ti-6Zr-10Si-5B, fato também verificado por Manivasagam e colaboradores (2003) em ligas de titânio de fases mistas, uma vez que além de função lubrificante, a solução de Hank pode causar reações eletroquímicas. O presente estudo indica que a reação eletroquímica na superfície de contato das ligas estudadas na presença do fluido corporal simulado tem uma intensa influência no desgaste e conseqüentemente da perda de volume do material, ou seja, conforme apresentado por (JASTY, 1993) a corrosão é um fator de aceleração do desgaste, que varia de acordo com o material analisado. Desta forma, observa-se que a liga Ti-6Zr-10Si-5B apresentou a maior perda de volume por desgaste e, portanto, infere-se que esta sofreu maior dano corrosivo, porém para confirmação desta hipótese é necessário estudos mais detalhados.

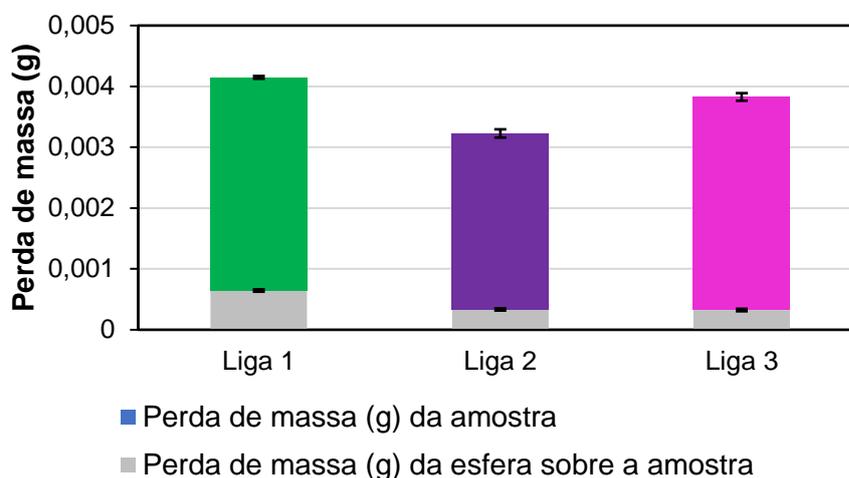
Contudo, não se pode concluir que a tendência de perda de volume médio para as ligas estudadas, em ambas as condições experimentais, é consistente com a do número de microdureza Vickers, pois foi considerado um número limitado de amostras e existem outras variáveis que podem ter interferido no processo, uma vez que as propriedades de desgaste das ligas são governadas por vários mecanismos que atuam simultaneamente. A variação de microdureza entre as ligas foi, de maneira expressiva, depende da composição da liga, a mesma dependência não foi verificada em relação à perda de volume pois as ligas Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B apresentaram perdas de volume similares, na condição seca e as ligas Ti-6Zr-2Si-1B e Ti-6Zr-6Si-3B apresentaram perdas de volume similares, na condição lubrificada. Nesse sentido, alguns autores como Li e colaboradores (2004) e Majumdar, Singh e Chakraborty (2011) afirmam que a resistência ao desgaste de ligas de titânio não é influenciada por suas propriedades mecânicas.

O desempenho apresentado por ligas de titânio frente ao desgaste também está relacionado com as propriedades da camada de óxido protetora como o TiO_2 que pode se formar espontânea e instantaneamente nas suas superfícies quando são expostas ao ar ou ambientes úmidos. Porém, essas camadas apresentam pobres e heterogêneas propriedades mecânicas que variam de acordo com a composição da liga (ZHOU et al., 2005; GÜLERYÜZ; ÇIMENOĞLU, 2004).

Embora seja normalmente admitido que quanto menor o coeficiente de atrito, menor a quantidade de material removido e dano causado pelo desgaste, este pressuposto não se aplica neste estudo, como também verificado por Ramos-Saenz, Sundaram e Diffoot-Carlo (2010).

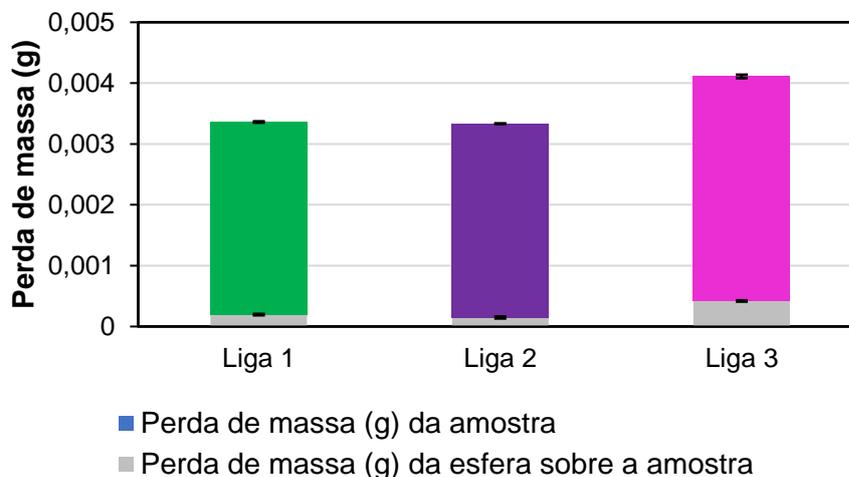
De modo a verificar a maior suscetibilidade ao desgaste das ligas Ti-6Zr-2Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B em comparação com as esferas utilizadas como contra corpo, as Figuras 31 e 32 apresentam os valores médios das massas perdidas, em ambas as condições. Como esperado, é possível notar que as esferas apresentaram menores perdas médias de massa do que as amostras estudadas.

Figura 31 - Perda média de massa das ligas Ti-6Zr-2Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B comparadas aos da esfera (contra-corpo) na condição seca.



Fonte: Da autora.

Figura 32 - Perda média de massa das ligas Ti-6Zr-2Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B comparadas aos da esfera (contra-corpo) na condição lubrificada.

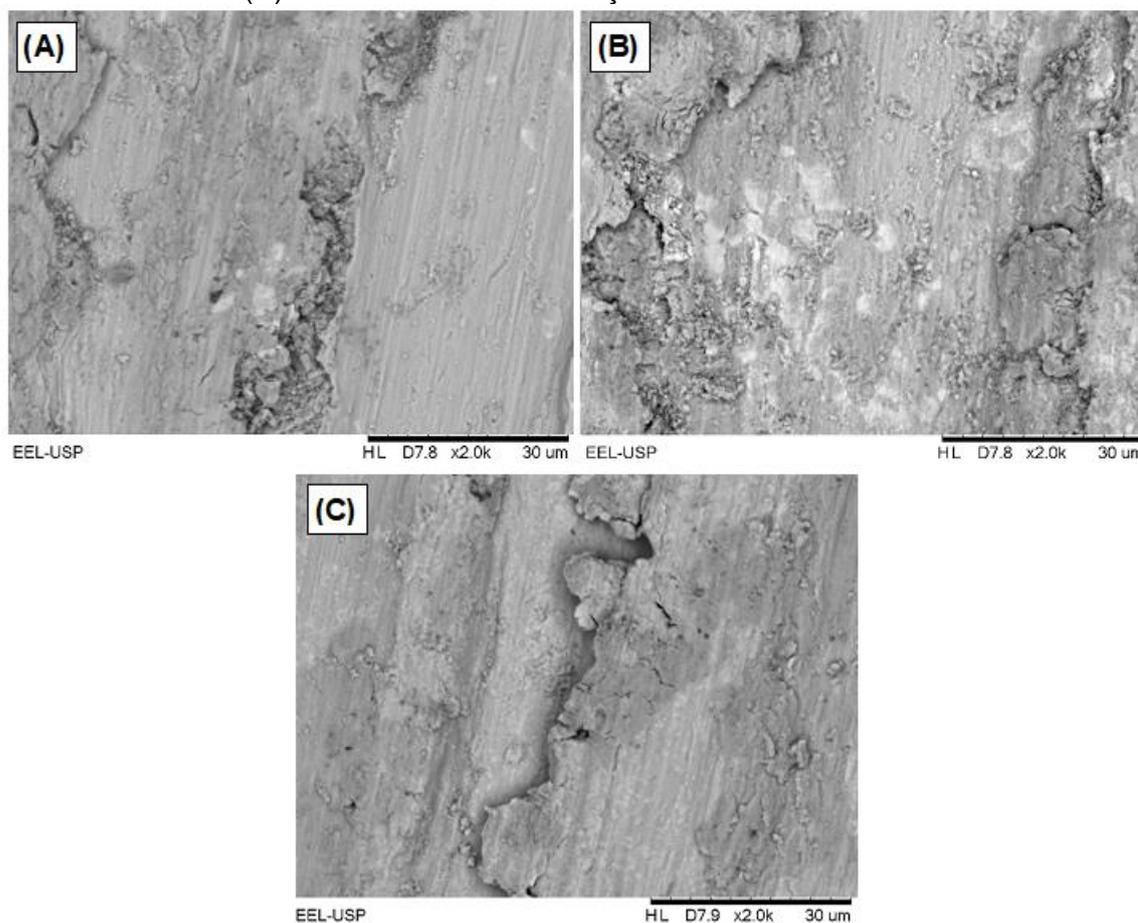


Fonte: Da autora.

5.2.3.3 Mecanismos de desgaste

As superfícies desgastadas das ligas Ti-6Zr-2Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B (Figura 33) à seco evidenciam, claramente, a presença de camadas contínuas danificadas de maneira quebradiça alinhadas na direção do deslizamento e micro cortes, os quais se desenvolvem pelo contato entre cada uma das ligas e as esferas utilizadas durante o ensaio. Rachaduras em formato de “língua” também são notadas, principalmente, nas imagens das ligas Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B, e são causadas pelo fluxo plástico, as quais confirmam a baixa resistência à deformação plástica dessas ligas, assim como verificado por Cvijović-Alagić et al. (2010) em ligas de titânio de diferentes composições e destinadas à aplicação ortopédica. As características observadas por MEV são típicas de desgaste abrasivo e, sugerem que esse seja o principal mecanismo de desgaste nos ensaios tribológicos à seco, nas ligas de titânio propostas, conforme também verificado por Straffelini e Molinari (1999).

Figura 33 - Micrografias das superfícies de desgastes das ligas (A) Ti-6Zr-2Si-1B, (B) Ti-6Zr-6Si-3B e (C) Ti-6Zr-10Si-5B na condição seca.



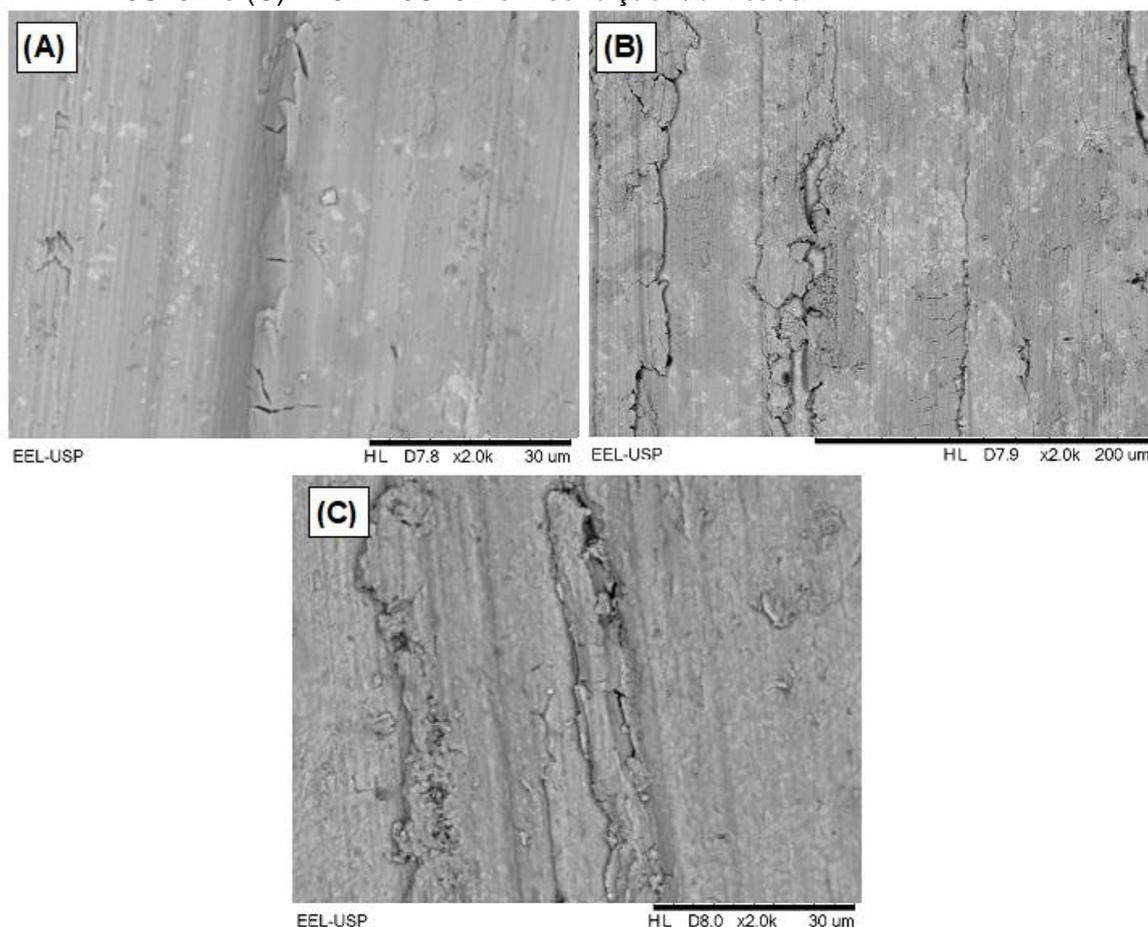
Fonte: Da autora.

Entretanto, apesar de ter ocorrido desgaste abrasivo em todas as ligas, há uma diferença entre a extensão em que ocorreu o desgaste em cada amostra, uma vez que a liga Ti-6Zr-2Si-1B apresenta dano relativamente superficial, ao passo que as ligas Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B apresentaram dano mais extenso. Apesar de a liga Ti-6Zr-2Si-1B ter apresentado dano menos expressivo através da análise das imagens de MEV, o contrário foi observado quando observa-se o volume perdido de cada liga, ou seja, a liga Ti-6Zr-2Si-1B foi a que teve maior perda de volume devido ao desgaste. Tal aparente controvérsia pode ser explicada por duas hipóteses distintas. A primeira delas sugere que haja uma rápida formação de camada passiva na superfície de contato da liga Ti-6Zr-2Si-1B e sua subsequente remoção durante o próximo contato deslizante (LI et al., 2004). A outra hipótese, por sua vez, indica que apesar da aparência mais lisa, abaixo da superfície observada pode haver a presença de muitas ranhuras abrasivas na direção do deslizamento.

Na condição lubrificada, as superfícies das amostras (Figura 34) evidenciam ranhuras no sentido do deslizamento da esfera e rachaduras com formato característico, as quais são tipicamente observados em desgastes abrasivos. Este mecanismo de falha em sistemas tribológicos também já foram observados na condição seca. Adicionalmente, observa-se, de maneira mais intensa que na condição seca, que nos trilhos de desgaste em condição lubrificada houve remoção de partículas da superfície, possivelmente partículas de TiB, devido à sua alta fragilidade (de modo a provocar abrasão de três corpos) indicativo de ocorrência de delaminação durante o desgaste. Isto provavelmente ocorre devido à formação de uma junção entre a superfície da amostra e o contra corpo utilizado, ou seja, durante o contato deslizante, ocorre deformação plástica adicional nas asperezas aderidas. Quando um valor crítico de tensão é atingido, a junção entre as asperezas se rompe produzindo descolamento do material por adesão à superfície (STRAFFELINI; MOLINARI, 1999). Parte do material removido é perdido, porém, alguns fragmentos são reincorporados e depositados sobre a superfície de contato. Sabe-se que a tensão crítica é dada pela ductilidade dos materiais e, como as ligas de titânio apresentam alta ductilidade, uma grande tendência à adesão é esperada. Assim, a força adesiva das junções formadas supera a resistência da liga e essas junções se rompem nos pontos onde as asperezas são mais fracas, resultando em vales na superfície desgastada, conforme relatado por Dong e Bell (2000). Portanto, nas ligas na condição lubrificada, a interferência da ductilidade das ligas parece ter maior influência do que na condição

seca, ou seja, na condição lubrificada, ocorrem concomitantemente desgastes abrasivo e adesivo.

Figura 34 - Micrografias das superfícies de desgastes das ligas (A) Ti-6Zr-2Si-1B, (B) Ti-6Zr-6Si-3B e (C) Ti-6Zr-10Si-5B em condição lubrificada.



Fonte: Da autora.

Comparado com a condição seca, o desgaste na solução de Hank apresenta menos manchas e trilhas de desgaste mais lisas com sulcos mais rasos, por causa da rápida formação de uma camada passiva na superfície de contato e sua subsequente remoção durante o próximo contato, portanto, a capacidade de repassivação da camada superficial desempenha importante papel durante o processo de desgaste na condição lubrificada.

Segundo Rigney (1997) o desgaste por deslizamento em ligas metálicas pode ser descrito pela evolução de alguns fenômenos, sendo os principais a deformação plástica superficial e subsuperficial, a formação de detritos e transferência de material e a reação com o ambiente. Em todas as ligas estudadas, em ambas as condições, foram identificadas deformações plásticas superficiais perceptíveis, fragmentos parcialmente fraturados (partes residuais nas extremidades das trilhas – abrasão de

dois corpos), acentuando a formação de sulcos e riscos, além de formação de escamas oxidadas na superfície de desgaste, indicando a ocorrência de interação com o oxigênio do meio ambiente, causando a formação de óxidos de titânio (com destaque para TiO_2 e TiO) na superfície de contato das ligas de titânio, devido à sua alta reatividade (XU et al., 2013). Embora o filme formado na superfície de titânio em contato com o ar, tenha uma função quimicamente protetora, provavelmente este não foi capaz de desempenhar um papel protetor no processo de abrasão, nas condições experimentais usadas, pois o filme formado é muito fino, possivelmente menor que a penetração do arranhão abrasivo (LONG; RACK, 1997). Porém, segundo Mercer e Hutchings (1988), a formação desta fina e frágil camada é importante pois facilita a remoção de partículas por abrasão e reduz a ocorrência de desgaste adesivo, sendo este mais severo.

A fim de melhorar a resistência ao desgaste das ligas estudadas, recomenda-se a realização de tratamentos superficiais, pois a presença de fragmentos provocados pelo desgaste em tecidos ao redor do implante devido ao atrito provocado por movimentos deslizantes entre implante/osso ou implante/implante, ou seja, devido às suas pobres propriedades tribológicas, podem fazer com que as ligas de titânio sejam consideradas opções inferiores quando a resistência ao desgaste é imprescindível.

6 CONCLUSÃO

- As microestruturas obtidas nas ligas Ti-6Zr-xSi-yB (x=2, 6 e 10; y=1,3 e 5) se assemelham em relação as fases presentes, sendo elas: Ti_{ss}, TiB e Ti₃Si. Diferentemente das ligas Ti-6Zr-2Si-1B e Ti-6Zr-6Si-3B, a liga Ti-6Zr-10Si-5B apresenta a formação de uma matriz eutética formada pelas fases Ti_{ss} e Ti₃Si. Em todas as três ligas, o zircônio adicionado dissolveu-se preferencialmente na fase Ti₃Si, seguida pela fase Ti_{ss}. Ao contrário do que acontece durante a solidificação de ligas Ti-Si-B, as ligas Ti-Zr-Si-B, contendo 6% atômico de zircônio, não indicaram a formação da fase ternária Ti₆Si₂B a partir do líquido.
- Os resultados obtidos por MFA permitem afirmar que os processos de lixamento e polimento possibilitaram a obtenção de amostras com rugosidades semelhantes e inferiores ao valor limite recomendado. Todas as ligas apresentaram assimetria negativa e elevada curtose, parâmetros considerados vantajosos em sistemas tribológicos lubrificados.
- Os valores médios de microdureza das ligas ficaram entre 272,2 e 387,8 HV. A liga Ti-6Zr-10Si-5B apresentou o maior valor de microdureza, seguida pelas ligas Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-2Si-1B respectivamente. Estes resultados demonstraram que o aumento na concentração de metalóides (Si e B) provoca aumento de dureza nas ligas.
- Os valores médios dos coeficientes de atrito para as ligas ensaiadas na condição seca variaram de 1,404 a 1,507. A liga Ti-6Zr-10Si-5B apresentou o maior valor médio de coeficiente de atrito, seguida pelas ligas Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-2Si-1B, respectivamente, seguindo a tendência observada nos valores de microdureza. Na condição lubrificada, entretanto, a mesma tendência não foi observada, cujo os valores variaram de 1,211 a 1,410, sendo maior para a liga Ti-6Zr-10Si-5B e menor para a liga Ti-6Zr-6Si-3B.
- Na condição seca, a perda média de volume por desgaste da liga Ti-6Zr-2Si-1B apresentou o maior valor, seguido pelas ligas Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B que apresentaram valores próximos, enquanto em condição lubrificada a liga Ti-6Zr-10Si-5B apresentou a maior perda, seguida pelas ligas Ti-6Zr-2Si-1B e Ti-6Zr-6Si-3B que também apresentaram valores semelhantes entre si.

- O mecanismo de desgaste em todas as ligas, na condição seca, pareceu ser por abrasão, enquanto que na condição lubrificada, além da abrasão foram observadas características típicas de desgaste adesivo, juntamente com simultânea corrosão pela solução lubrificante na liga Ti-6Zr-10Si-5B.
- A fim de possivelmente melhorar a resistência ao desgaste recomenda-se a realização de tratamentos superficiais ou um tratamento térmico mais prolongado, de modo que a microestrutura de equilíbrio seja atingida.

REFERÊNCIAS

- ABDEL-AAL, H. A.; NOUARI, M.; EL MANSORI, M. Tribo-energetic correlation of tool thermal properties to wear of WC-Co inserts in high speeds dry machining of aeronautical grade titanium alloys. **Wear**, v. 266, n. 3, p. 432-443, 2009.
- ABDEL-HADY, M. et al. Change in anisotropy of mechanical properties with β -phase stability in high Zr-containing Ti-based alloys. **Materials Science and Engineering A**. v. 480, n.1-2, p. 167-174, 2008.
- ABDEL-HADY, M. HINOSHITA, K.; MORINAGA, M. General approach to phase stability and elastic properties of β -type Ti-alloys using electronic parameters. **Scripta Materialia**, v. 55, n. 5, p. 477-480, 2006.
- AIKIN, R. M. On the ductile-to-brittle transition temperature in MoSi₂. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 26, n. 7, p. 1025-1030, 1992.
- AKAHORI, T. et al. Improvement in fatigue characteristics of newly developed beta type titanium alloy for biomedical applications by thermo-mechanical treatments. **Materials Science and Engineering: C**, v. 25, n. 3, p. 248-254, 2005.
- AMARAL, M. et al. Biotribological performance of NCD coated Si₃N₄-bioglass composites. **Diamond and Related Materials**, v. 16, n. 4-7, p. 790-795, 2007.
- ANKEM, S.; GREENE, C. A. Recent developments in microstructure/property relationships of beta titanium alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 263, n. 2, p. 127-131, 1999.
- ASM HANDBOOK, Vol. 18, Friction, lubrication and wear technology. **ASM International**, Materials Park, Ohio. 1992.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E384**: Standard test method for knoop and Vickers Hardness of materials. West Conshohocken, 2011.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **G77-17**: Standard test method for ranking resistance of materials to sliding wear using Block-on-Ring Wear test. West Conshohocken, 2017.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **G99-17**: Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus. West Conshohocken, 2017.
- AZEVEDO, C. R.; HIPPERT JR, E. Análise de falhas de implantes cirúrgicos no Brasil: a necessidade de uma regulamentação adequada. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 18, p. 1347-1358, 2002.
- AZEVEDO, V. V. C. et al. Materiais cerâmicos utilizados para implantes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, n. 1, p. 31-39, 2008.
- AZIANOU, A. E. et al. Modeling of the behavior of a deep groove ball bearing in its housing. **Journal of Applied Mathematics and Physics**, v. 1, n. 04, p. 45, 2013.

- BAKHTIARI, A.; BERENJANI, I. Texture, microhardness and corrosion resistance of 316L stainless steel. **Metallurgical and Materials Engineering**, v. 21, n. 1, p. 1-6, 2015.
- BALTAR, C. A. M.; SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M. C. Titânio: minerais de titânio. In: LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. **Rochas & minerais industriais: usos e especificações**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005. Parte II. cap.31. p.655-676.
- BARRIL, S.; MISCHLER, S.; LANDOLT, D. Influence of fretting regimes on the tribocorrosion behaviour of Ti6Al4V in 0.9 wt.% sodium chloride solution. **Wear**, v. 256, n. 9-10, p. 963-972, 2004.
- BAUER, J. R. O. et al. Titânio e ligas de titânio: propriedades e técnicas de fundição. **RPG, Rev. Pós-Grad**, v. 9, n. 2, p. 179-185, 2002.
- BAYER, R. G. **Mechanical Wear Fundamentals and Testing, revised and expanded**. CRC Press, 2004.
- BETNER, D. R. et. al. **Introduction to Titanium and Its Alloys**. 9. ed. Cleveland: American Society for Metals, 1985.
- BHUSHAN, B. **Modern tribology handbook, two volume set**. CRC press, 2000.
- BIANCO, P. D.; DUCHEYNE, P.; CUCKLER, J. M. Systemic titanium levels in rabbits with a titanium implant in the absence of wear. **Journal of Materials Sciences: Materials in Medicine**, v. 8, n. 9, p. 525-529, 1997.
- BLACK, J.; HASTINGS, G. (Ed.). **Handbook of biomaterial properties**. Springer Science & Business Media, 2013.
- BLAU, P. J. **Friction science and technology: from concepts to applications**. 2. ed. CRC Press, 2008.
- BLAU, P. J.; JOLLY, B. C. Relationships between abrasive wear, hardness, and grinding characteristics of titanium-based metal-matrix composites. **Journal of materials engineering and performance**, v. 18, n. 4, p. 424, 2009.
- BÖESCH JÚNIOR, P. R. et al. Effect of surface roughness on the coefficient of friction in the ring compression test. **Estudos Tecnológicos em Engenharia**, v. 8, n. 1, p. 1-7, 2012.
- BORETOS, J. W.; EDEN, M. Contemporary biomaterials: Material and host response, clinical applications, new technology and legal aspects. **Journal of Membrane Science**, v. 21, n. 2, 1984.
- BORGES, R. O. A. et al. Teste de biocompatibilidade da liga TiSiB: estudo da sensibilidade intracutânea, toxicidade sistêmica em pequenos animais. In: ENCONTRO LATINO AMERICANO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 9., 2005, São José dos Campos. **Anais...** São José dos Campos, 2005, p. 285-288.

BOSCHI, A. O. O que é necessário para que um material possa ser considerado um biomaterial. In: **Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia**. 1995. p. 43.

BOSS, J. H.; SHAJRAWI, I.; MENDES, D. G. The nature of the bone-implant interface. The lessons learned from implant retrieval and analysis in man and experimental animal. **Medical progress through technology**, v. 20, n. 3-4, p. 119-142, 1994.

BOTHE, R. T.; BEATON, L. E.; DAVENPORT, H. A. Reaction of bone to multiple metallic implants. **Sur Gynecol Obst**, v. 71, n. 6, p. 598-602, 1940.

BOYAN, B. D. et al. Role of material surfaces in regulating bone and cartilage cell response. **Biomaterials**, v. 17, n. 2, p. 137-146, 1996.

BRANEMARK, P. I. Osseointegration and its experimental background. **The Journal of prosthetic dentistry**, v. 50, n. 3, p. 399-410, 1983.

BRASIL, Ministério da Saúde. **Sistema de Informações Hospitalares do SUS (SIH/SUS)**. 2018. Disponível em: <<http://tabnet.datasus.gov.br/cgi/tabcgi.exe?sih/cnv/qiuf.def.htm>>. Acesso em: 14 mar. 2018.

BREWER, L.; KRIKORIAN, O. [S.I.], 1954. USAEC, UCRL-2544.

BUCHELY, M. F. et al. The effect of microstructure on abrasive wear of hardfacing alloys. **Wear**, v. 259, n. 1-6, p. 52-61, 2005.

CAI, Z. et al. Electrochemical characterization of cast titanium alloys. **Biomaterials**, v. 24, n. 2, p. 213-218, 2003.

CANDIOTO, K. C. G. **Solidificação rápida e avaliação de estabilidade de fases de ligas Ti-Si-B**. 2009. 111 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, USP, Lorena, 2009.

CAWLEY, J. et al. A tribological study of cobalt chromium molybdenum alloys used in metal-on-metal resurfacing hip arthroplasty. **Wear**, v. 255, n. 7-12, p. 999-1006, 2003.

CELIS, J. P.; PONTIAUX, P.; WENGER, F. Tribo-corrosion of materials: interplay between chemical, electrochemical, and mechanical reactivity of surfaces. **Wear**, v. 261, n. 9, p. 939-946, 2006.

CHAN, Kwai S.; KOIKE, Marie; OKABE, Toru. Modeling wear of cast Ti alloys. **Acta biomaterialia**, v. 3, n. 3, p. 383-389, 2007.

CHARNLEY, J. Anchorage of the femoral head prosthesis to the shaft of the femur. **Bone & Joint Journal**, v. 42, n. 1, p. 28-30, 1960.

- CHEN, Y. et al. Effects of sigma phase and carbide on the wear behavior of CoCrMo alloys in Hanks' solution. **Wear**, v. 310, n. 1-2, p. 51-62, 2014.
- CHEN, G. Z.; FRAY, D. J.; FARTHING, T. W. Cathodic deoxygenation of the alpha case on titanium and alloys in molten calcium chloride. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 32, n. 6, p. 1041-1052, 2001.
- CHEN, Q.; THOUAS, G. A. Metallic implant biomaterials. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 87, p. 1-57, 2015.
- CHRISTIE, A. B.; BRATHWAITE, R. L. Mineral commodity report 16-titanium. **New Zealand mining**, v. 23, p. 15-25, 1998.
- COLLINGS, E. W. **The physical metallurgy of titanium alloys**. 1. ed. Cleveland: American Society for Metals, 1984.
- CVIJOVIĆ-ALAGIĆ, I. et al. Tribological behaviour of orthopaedic Ti-13Nb-13Zr and Ti-6Al-4V alloys. **Tribology letters**, v. 40, n. 1, p. 59-70, 2010.
- CZICHOS, H. et al. Advances in tribology: the materials point of view. **Wear**, v. 190, n. 2, p. 155-161, 1995.
- DONACHIE, M. J. **Titanium: A Technical Guide**. 2. ed. Cleveland: ASM International, 2000.
- DONG, H. et al. Surface engineering to improve tribological performance of Ti-6Al-4V. **Surface engineering**, v. 13, n. 5, p. 402-406, 1997.
- DONG, H.; BELL, T. Enhanced wear resistance of titanium surfaces by a new thermal oxidation treatment. **Wear**, v. 238, n. 2, p. 131-137, 2000.
- DONI, Z. et al. Dry sliding and tribocorrosion behaviour of hot pressed CoCrMo biomedical alloy as compared with the cast CoCrMo and Ti6Al4V alloys. **Materials & Design (1980-2015)**, v. 52, p. 47-57, 2013.
- DONLEY, T. G.; GILLETTE, W. B. Titanium endosseous implant-soft tissue interface: a literature review. **Journal of periodontology**, v. 62, n. 2, p. 153-160, 1991.
- DUISABEAU, L.; COMBRADE, P.; FOREST, B. Environmental effect on fretting of metallic materials for orthopaedic implants. **Wear**, v. 256, n. 7-8, p. 805-816, 2004.
- DUMBLETON, John H. **Tribology of natural and artificial joints**. Elsevier, 1981.
- ELIAS, L. M. et al. Microstructural and mechanical characterization of biomedical Ti-Nb-Zr (-Ta) alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 432, n. 1-2, p. 108-112, 2006.
- ETSION, I. State of the art in laser surface texturing. **Journal of tribology**, v. 127, n. 1, p. 248-253, 2005.

FENISH, R. G. Phase Relationships in the Titanium-Boron System. **NRM-138**, v. 1, p. 1-37, 1964.

FERRANDINI, P. L. et al. Aging response of the Ti–35Nb–7Zr–5Ta and Ti-35Nb-7Ta alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 433, n. 1-2, p. 207-210, 2007.

FERREIRA NETO, Y. Perfil analítico do titânio. **Boletim Técnico do Departamento Nacional da Produção Mineral**, Rio de Janeiro, n. 23, 1973.

FLOROIAN, L. et al. Functionalized antimicrobial composite thin films printing for stainless steel implant coatings. **Molecules**, v. 21, n. 6, p. 740, 2016.

GADELMAWLA, E. S. et al. Roughness parameters. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 123, n. 1, p. 133-145, 2002.

GEETHA, M. et al. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants—a review. **Progress in materials science**, v. 54, n. 3, p. 397-425, 2009.

GEHRKE, P. et al. Zirconium implant abutments: fracture strength and influence of cyclic loading on retaining-screw loosening. **QUINTESSENCE INTERNATIONAL-ENGLISH EDITION**, v. 37, n. 1, p. 19, 2006.

GELINCK, E. R. M.; SCHIPPER, D. J. Calculation of Stribeck curves for line contacts. **Tribology International**, v. 33, n. 3-4, p. 175-181, 2000.

GEPREEL, M. A. H.; NIINOMI, M. Biocompatibility of Ti-alloys for long-term implantation. **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**, v. 20, p. 407-415, 2013.

GISPERT, M. P. et al. Friction and wear mechanisms in hip prosthesis: Comparison of joint materials behaviour in several lubricants. **Wear**, v. 260, n. 1-2, p. 149-158, 2006.

iGORYNIN, I. V. Titanium alloys for marine application. **Materials Science and Engineering: A**, v. 263, n. 2, p. 112-116, 1999.

GÜLERYÜZ, H.; ÇIMENOĞLU, H. Effect of thermal oxidation on corrosion and corrosion–wear behaviour of a Ti–6Al–4V alloy. **Biomaterials**, v. 25, n. 16, p. 3325-3333, 2004.

HALLAB, N. J. et al. Lymphocyte responses in patients with total hip arthroplasty. **Journal of Orthopaedic Research**, v. 23, n. 2, p. 384-391, 2005.

HALLAB, N. J.; JACOBS, J. J. Orthopedic implant fretting corrosion. **Corrosion reviews**, v. 21, n. 2-3, p. 183-213, 2003.

HAM, M.; POWERS, B. M. Roughness parameter selection for novel manufacturing processes. **Scanning**, v. 36, n. 1, p. 21-29, 2014.

HANAHA, T. In vivo metallic biomaterials and surface modification. **Materials Science and Engineering: A**, v. 267, n. 2, p. 260-266, 1999.

HANAHA, T. Materials for metallic stents. **Journal of Artificial Organs**, v. 12, n. 2, p. 73-79, 2009.

HANSEN, M., KESSLER, H. D., MCPHERSON, D. J. Ti-Si phase diagram. **Transactions ASM**, v.44, p.518-538, 1952.

HAO, Y. L. et al. Effect of Zr and Sn on Young's modulus and superelasticity of Ti-Nb based alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 441, n. 1-2, p. 112-118, 2006.

HAO, Y. L. et al. Young's modulus and mechanical properties of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr in relation to α 'martensite. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 33, n. 10, p. 3137-3144, 2002.

HENCH, L. L.; WILSON, J. Introduction. In: **An introduction to bioceramics**. 1993. p. 1-24.

HENCH, L.; JONES, J. (Ed.). **Biomaterials, artificial organs and tissue engineering**. Elsevier, 2005.

HIROMOTO, S.; MISCHLER, S. The influence of proteins on the fretting–corrosion behaviour of a Ti6Al4V alloy. **Wear**, v. 261, n. 9, p. 1002-1011, 2006.

HO, W. F. et al. Structure, mechanical properties, and grindability of dental Ti–Zr alloys. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 19, n. 10, p. 3179-3186, 2008.

HOKKIRIGAWA, K.; KATO, K.; LI, Z. Z. The effect of hardness on the transition of the abrasive wear mechanism of steels. **Wear**, v. 123, n. 2, p. 241-251, 1988.

HSU, H. C. et al. The structure and mechanical properties of as-cast Zr–Ti alloys. **Journal of alloys and Compounds**, v. 488, n. 1, p. 279-283, 2009.

HSU, H. C. et al. Mechanical properties and deformation behavior of as-cast Ti–Sn alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 479, n. 1-2, p. 390-394, 2009.

HUANG, H. H. Effect of fluoride and albumin concentration on the corrosion behavior of Ti–6Al–4V alloy. **Biomaterials**, v. 24, n. 2, p. 275-282, 2003.

HUTCHINGS, I.; SHIPWAY, P. **Tribology: friction and wear of engineering materials**. 1 ed. 280 p. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1992.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Síntese de indicadores sociais**: uma análise das condições de vida da população brasileira: 2016. Rio de Janeiro, 2016.

IKARASHI, Y. et al. Improved biocompatibility of titanium–zirconium (Ti–Zr) alloy: tissue reaction and sensitization to Ti–Zr alloy compared with pure Ti and Zr in rat implantation study. **Materials transactions**, v. 46, n. 10, p. 2260-2267, 2005.

JASTY, M. Clinical reviews: particulate debris and failure of total hip replacements. **Journal of applied biomaterials**, v. 4, n. 3, p. 273-276, 1993.

JIANG, X et al. High temperature tribology behaviors of brush plated Ni–W–Co/SiC composite coating. **Surface and coatings technology**, v. 194, n. 1, p. 10-15, 2005.

JOHNS, S. M. et al. Wear resistance of plasma immersion ion implanted Ti6Al4V. **Surface and Coatings Technology**, v. 85, n. 1-2, p. 7-14, 1996.

JOSHI, V. A. **Titanium Alloys: An Atlas of Structures and Fracture Features**. Boca Raton: CRC Press, 2006.

JULIAN, Leandre Casaban; MUNOZ, Anna Igual. Influence of microstructure of HC CoCrMo biomedical alloys on the corrosion and wear behaviour in simulated body fluids. **Tribology International**, v. 44, n. 3, p. 318-329, 2011.

KAJDAS, C.; WILUSZ, E.; HARVEY, S. **Encyclopedia of tribology**. Elsevier, 1990.

KALPAKJIAN, Serope; SCHMID, Steven R. **Manufacturing engineering and technology**. Upper Saddle River, NJ, USA: Pearson, 2014.

KARPINSKIJ, O. G.; EVSEEV, B. A. The crystal structure of the compound Zr₅Si₄. **Acta Crystallogr.**, v. 21, n. 7, p. A82–A83, 1966.

KATO, K. Classification of wear mechanisms/models. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology**, v. 216, n. 6, p. 349-355, 2002.

KATO, M. K. N. et al. Osseointegration features of orthopedic Ti–10Si–5B implants. **Materials Science and Engineering: C**, v. 29, n. 3, p. 980-986, 2009.

KEEGAN, G. M.; LEARMONTH, I. D.; CASE, C. A systematic comparison of the actual, potential, and theoretical health effects of cobalt and chromium exposures from industry and surgical implants. **Critical reviews in toxicology**, v. 38, n. 8, p. 645-674, 2008.

KEITH, O.; JONES, S. P.; DAVIES, E. H. The influence of bracket material, ligation force and wear on frictional resistance of orthodontic brackets. **British journal of orthodontics**, v. 20, n. 2, p. 109-115, 1993.

KHRUSCHOV, M. M. Principles of abrasive wear. **wear**, v. 28, n. 1, p. 69-88, 1974.

KIM, T. I. et al. New titanium alloys for biomaterials: A study of mechanical and corrosion properties and cytotoxicity. **Bio-Medical Materials and Engineering**, v. 7, n. 4, p. 253-263, 1997.

KLEIN, A.; FREDEL, M. C.; WENDHAUSEN, P. A. P. Novos materiais: realidade e tendências de desenvolvimento. **Revista Nexus**, 2001.

KOBAYASHI, E. et al. Mechanical properties of binary titanium-zirconium alloys and their potential for biomedical materials. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 29, n. 8, p. 943-950, 1995.

KOHN, D. H., DUCHEYNE, P. In: WILLIAMS, D.F. (Ed.), **Medical and Dental Materials**, Serie Materials Science and Technology, vol. 14, VCH, Weinheim, 1992. Chapter 2

KOLACHEV, B. A.; EGOROVA, Yu B.; BELOVA, S. B. Relation between the temperature of the $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ transformation of commercial titanium alloys and their chemical composition. **Metal Science and Heat Treatment**, v. 50, n. 7, p. 367-372, 2008.

KOMVOPOULOS, K.; LI, H. The effect of tribofilm formation and humidity on the friction and wear properties of ceramic materials. **Journal of tribology**, v. 114, n. 1, p. 131-140, 1992.

KORHONEN, A. S.; HARJU, E. Surface engineering with light alloys—hard coatings, thin films, and plasma nitriding. **Journal of materials engineering and performance**, v. 9, n. 3, p. 302-305, 2000.

KURODA, D. et al. Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials. **Materials Science and Engineering: A**, v. 243, n. 1, p. 244-249, 1998.

LANDOLT, D. et al. Third body effects and material fluxes in tribocorrosion systems involving a sliding contact. **Wear**, v. 256, n. 5, p. 517-524, 2004.

LEE, C. M.; JU, C. P.; LIN, J. H. C. Structure–property relationship of cast Ti–Nb alloys. **Journal of Oral Rehabilitation**, v. 29, n. 4, p. 314-322, 2002.

LEVENTHAL, G. S. Titanium, a metal for surgery. **J Bone Joint Surg Am**, v. 33, n. 2, p. 473-474, 1951.

LEWANDOWSKA, M.; STEFANIUK, T.; PNIEWSKI, J. The technique of measurement of intraocular lens surface roughness using Atomic Force Microscopy. **Interdisciplinary Journal of Engineering Sciences**, v. 2, n. 1, p. 21--25, 2014.

LEYENS, C.; PETERS, M. (Ed.). **Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications**. John Wiley & Sons, 2003.

LI, S. J. et al. Wear characteristics of Ti–Nb–Ta–Zr and Ti–6Al–4V alloys for biomedical applications. **Wear**, v. 257, n. 9-10, p. 869-876, 2004.

LIU, X.; CHU, P. K.; DING, C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 47, n. 3, p. 49-121, 2004.

LÖBERG, J. et al. Characterisation of titanium dental implants I: critical assessment of surface roughness parameters. **The Open Biomaterials Journal**, v. 2, n. 1, 2010.

LONG, M.; RACK, H. J. Friction and surface behavior of selected titanium alloys during reciprocating-sliding motion. **Wear**, v. 249, n. 1, p. 157-167, 2001.

LONG, M.; RACK, H. J. Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective. **Biomaterials**, v. 19, n. 18, p. 1621-1639, 1998.

LONG, M.; RACK, H. J. Ultrasonic in situ continuous wear measurements of orthopaedic titanium alloys. **Wear**, v. 205, n. 1-2, p. 130-136, 1997.

LÓPEZ, M. F.; GUTIÉRREZ, A.; JIMÉNEZ, J. A. Surface characterization of new non-toxic titanium alloys for use as biomaterials. **Surface Science**, v. 482, p. 300-305, 2001.

LÜTJERING, G.; WILLIAMS, J. C. **Titanium**. Berlin: Springer, 2003.

MA, X. et al. Thermodynamic assessment of the Ti–B system. **Journal of alloys and compounds**, v. 370, n. 1-2, p. 149-158, 2004.

MACHADO, A. R.; WALLBANK, J. Machining of titanium and its alloys—a review. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture**, v. 204, n. 1, p. 53-60, 1990.

MAJUMDAR, P.; SINGH, S. B.; CHAKRABORTY, M. Wear response of heat-treated Ti–13Zr–13Nb alloy in dry condition and simulated body fluid. **Wear**, v. 264, n. 11-12, p. 1015-1025, 2008.

MAJUMDAR, P.; SINGH, S. B.; CHAKRABORTY, M. The role of heat treatment on microstructure and mechanical properties of Ti–13Zr–13Nb alloy for biomedical load bearing applications. **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**, v. 4, n. 7, p. 1132-1144, 2011.

MAN, H. C. et al. Microstructure and formation mechanism of in situ synthesized TiC/Ti surface MMC on Ti-6Al-4V by laser cladding. **Scripta Materialia**, v. 44, n. 12, p. 2801-2807, 2001.

MANIVASAGAM, G. et al. Corrosion and microstructural aspects of titanium and its alloys as orthopaedic devices. **Corrosion Reviews**, v.21, n. 2-3, p. 125-160, 2003.

MARTÍN, E. C. **Biomateriales de naturaleza inorgánica: Metales, aleaciones y cerâmicas**, v. 4, 2005. Discurso de Toma de Posesión em La Real Academia Nacional de Farmacia. Real Academia Nacional de Farmacia. Disponível em: <<http://www.analesranf.com/index.php/discurso/issue/view/303>>. Acesso em 12 fev. 2018.

MARTIN, É. et al. Influence of microstructure and texture on the corrosion and tribocorrosion behavior of Ti–6Al–4V. **Tribology International**, v. 43, n. 5-6, p. 918-924, 2010.

MARTINS, D. Q. **Efeito da Adição de Zr no Comportamento Elástico de Ligas Ti-Nb Aplicadas em Implantes Ortopédicos**. 2007. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Unicamp, Campinas, 2007.

MASSALSKI, T. B. **Binally Alloy Phase Diagrams**. 2 ed. Materials Park, Ohio: American society for metals, 1986.

MAZZOCCA, A. D. et al. Principles of internal fixation, In: BROWNER et al. **Skeletal Trauma: basic science, management and reconstruction**. New York: Saunders, 2003. cap. 8, p. 195 – 249.

MCGREGOR, D. B. et al. Evaluation of the carcinogenic risks to humans associated with surgical implants and other foreign bodies—a report of an IARC Monographs Programme Meeting. **European journal of cancer**, v. 36, n. 3, p. 307-313, 2000.

MEDEIROS, M. M. **Estudo de propriedades mecânicas e caracterização microestrutural de ligas do sistema Ti-Si-B**. 2007. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena, USP, Lorena, 2007.

MELLO, G. M. R. et al. Desenvolvimento de ligas de titânio do tipo β para aplicações em próteses totais de quadril. In: JORNADAS SAM/ CONAMET/ SIMPÓSIO MATERIA, 3, 2003, San Carlos de Bariloche. **Anais...** San Carlos de Bariloche: S. E., 2003. p. 198-201.

MENEZES, P. L. et al. Influence of roughness parameters on coefficient of friction under lubricated conditions. **Sadhana**, v. 33, n. 3, p. 181, 2008.

MERCER, A. P.; HUTCHINGS, I. M. The influence of atmospheric composition on the abrasive wear of titanium and Ti-6Al-4V. **Wear**, v. 124, n. 2, p. 165-176, 1988.

MISRA, A.; FINNIE, I. A classification of three-body abrasive wear and design of a new tester. **Wear**, v. 60, n. 1, p. 111-121, 1980.

MISRA, A.; FINNIE, I. Some observations on two-body abrasive wear. **Wear**, v. 68, n. 1, p. 41-56, 1981.

MOLINARI, A. et al. Dry sliding wear mechanisms of the Ti6Al4V alloy. **Wear**, v. 208, n. 1-2, p. 105-112, 1997.

MORENO, J. M. C. et al. Surface analysis and electrochemical behavior of Ti–20Zr alloy in simulated physiological fluids. **Materials Science and Engineering: B**, v. 178, n. 18, p. 1195-1204, 2013.

MURRAY, D. W.; RAE, T.; RUSHTON, N. The influence of the surface energy and roughness of implants on bone resorption. **Bone & Joint Journal**, v. 71, n. 4, p. 632-637, 1989.

MURRAY, J. L. **Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys**. Cleveland: ASM International, 1987.

MURRAY, J. L.; LIAO, P. K.; SPEAR, K. E. The B– Ti (Boron-Titanium) system. **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, v. 7, n. 6, p. 550-555, 1986.

NAG, S.; BANERJEE, R.; FRASER, H. L. Microstructural evolution and strengthening mechanisms in Ti–Nb–Zr–Ta, Ti–Mo–Zr–Fe and Ti–15Mo biocompatible alloys. **Materials Science and Engineering: C**, v. 25, n. 3, p. 357-362, 2005.

NASAB, M. B; HASSAN, M. R.; SAHARI, B. B. Metallic biomaterials of knee and hip- A review. **Trends Biomater. Artif. Organs**, v. 24, n. 1, p. 69-82, 2010.

NIINOMI, M. et al. Corrosion wear fracture of new β type biomedical titanium alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 263, n. 2, p. 193-199, 1999.

NIINOMI, M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 243, n. 1, p. 231-236, 1998.

NIINOMI, M.; HATTORI, T.; NIWA, S. Material characteristics and biocompatibility of low rigidity titanium alloys for biomedical applications. **Biomaterials in orthopedics**, p. 41-62, 2004.

NIINOMI, M.; NAKAI, M.; HIEDA, J. Development of new metallic alloys for biomedical applications. **Acta biomaterialia**, v. 8, n. 11, p. 3888-3903, 2012.

NUNES, P. A.; RAMOS, A. S.; RAMOS, E. C. T. Effect of Molybdenum on the Formation of Ti₆Si₂B in Mechanically Alloyed Ti–Mo–Si–B Powders. In: **Materials Science Forum**. Trans Tech Publications, 2012. p. 216-221.

OKAMOTO, H. B–Zr (Boron--Zirconium). **Journal of Phase Equilibria (USA)**, v. 14, n. 2, p. 261-262, 1993.

OKAMOTO, H. The Si–Zr (silicon-zirconium) system. **Journal of Phase Equilibria**, v. 11, n. 5, p. 513-519, 1990.

OKAZAKI, Y. et al. Corrosion resistance and corrosion fatigue strength of new titanium alloys for medical implants without V and Al. **Materials Science and Engineering: A**, v. 213, n. 1-2, p. 138-147, 1996.

OKAZAKI, Y. et al. Cytocompatibility of various metal and development of new titanium alloys for medical implants. **Materials Science and Engineering: A**, v. 243, n. 1, p. 250-256, 1998.

OKAZAKI, Y. et al. Effect of alloying elements on mechanical properties of titanium alloys for medical implants. **Materials Transactions, JIM**, v. 34, n. 12, p. 1217-1222, 1993.

OKAZAKI, Y.; GOTOH, E. Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro. **Biomaterials**, v. 26, n. 1, p. 11-21, 2005.

OLESINSKI, R. W.; ABBASCHIAN, G. J. The Si– Sn (Silicon– Tin) system. **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, v. 5, n. 3, p. 273-276, 1984.

OLYMPUS CORPORATION. **Parâmetros de rugosidade (3D)**. 2018. Disponível em: <https://www.olympus-ims.com/pt/knowledge/metrology/roughness/3d_parameter/>. Acesso em: 25 jun. 2018.

OZAN, Sertan et al. Development of Ti–Nb–Zr alloys with high elastic admissible strain for temporary orthopedic devices. **Acta biomaterialia**, v. 20, p. 176-187, 2015.

PARK, J. H. et al. The responses to surface wettability gradients induced by chitosan nanofilms on microtextured titanium mediated by specific integrin receptors. **Biomaterials**, v. 33, n. 30, p. 7386-7393, 2012.

PASCHOAL, A. L., et al. Estudo da toxicidade sistêmica da liga Ti-Si-B. In: SIMPÓSIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLOGIA, 7., **Anais...** São Paulo, 2005. p. 1-2.

PATEL, N. R.; GOHIL, P. P. A review on biomaterials: scope, applications & human anatomy significance. **International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering**, v. 2, n. 4, p. 91-101, 2012.

PEDRAZZI, E. C.; RODRIGUES, R. A. P.; SCHIAVETO, F. V.. Morbidade referida e capacidade funcional de idosos. **Ciência, cuidado e saúde**, v. 6, n. 4, p. 407-413, 2007.

PENG, W.; BHUSHAN, B. Sliding contact analysis of layered elastic/plastic solids with rough surfaces. **Journal of tribology**, v. 124, n. 1, p. 46-61, 2002.

PEREIRA, K. R. et al. Hemocompatibilidade da Liga candidata a Biomaterial: Ti-Si-B. CBECIMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 17, 2006. **Anais...** Foz do Iguaçu, 2006, p. 4630-4639.

PETROVIC, J. J. High temperature structural silicides. In: **21st Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures-A: Ceramic Engineering and Science Proceedings, Volume 18**. John Wiley & Sons, 2009. p. 3.

PFEIFER, H. U.; SCHUBERT, K. Crystal structure of Zr₅Si₄. **Zeitschrift fuer Metallkunde**, v. 57, p. 884–8, 1966.

PIRES, A. L. R.; BIERHALZ, A. C. K; MORAES, A. M. Biomaterials: Types, Applications, And Market. **Química Nova**, v. 38, n. 7, p. 957-971, 2015.

POLMEAR, I. J. **Light Alloys Metallurgy of the Light Metals**, 1995, pp.248-314.

PONSONNET, L. et al. Relationship between surface properties (roughness, wettability) of titanium and titanium alloys and cell behaviour. **Materials Science and Engineering: C**, v. 23, n. 4, p. 551-560, 2003.

POONDLA, Narendra et al. A study of the microstructure and hardness of two titanium alloys: Commercially pure and Ti–6Al–4V. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 486, n. 1-2, p. 162-167, 2009.

PRECHEUR, H. V. Bone graft materials. **Dental Clinics**, v. 51, n. 3, p. 729-746, 2007.

RABINOWICZ, E.; TANNER, R. I. Friction and wear of materials. **Journal of Applied Mechanics**, v. 33, p. 479, 1966.

RAMAKRISHNA, S. et al. Biomedical applications of polymer-composite materials: a review. **Composites science and technology**, v. 61, n. 9, p. 1189-1224, 2001.

RAMOS, A. S. **Determinação da seção isotérmica a 1250 °C e da projeção *liquidus* do sistema Ti-Si-B na região delimitada por 100%Ti-80%Si-80%B**. 2001. 125 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 2001.

RAMOS, A. S. et al. Effect of zirconium addition on the phase transformations in as-cast and heat-treated Ti–Zr–Si–B alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 601, p. 94-99, 2014.

RAMOS, A. S. et al. Isothermal section of the Ti-Si-B system at 1250° C in the Ti-TiSi₂-TiB₂ region. **Materials Research**, v. 17, n. 2, p. 392-396, 201.

RAMOS, A. S. et al. Structural Evaluation of Mechanically Alloyed (67-x) Ti-xZr-22Si-11B Powders. In: **Materials Science Forum**. Trans Tech Publications, 2012. p. 210-215.

RAMOS, A. S. et al. Ti₆Si₂B, a new ternary phase in the Ti–Si–B system. **Intermetallics**, v. 12, n. 5, p. 487-491, 2004.

RAMOS, A. S.; NUNES, C. A.; COELHO, G. C. Solidificação de Ligas Ti-B. **Revista Matéria**, v. 10, n. 3, p. 481-489, 2005.

RAMOS, E. C. T. et al. Microstructure and oxidation behavior of Ti–Si–B alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 363, n. 1, p. 297-306, 2003.

RAMOS-SAENZ, C. R.; SUNDARAM, P. A.; DIFFOOT-CARLO, N. Tribological properties of Ti-based alloys in a simulated bone–implant interface with Ringer’s solution at fretting contacts. **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**, v. 3, n. 8, p. 549-558, 2010.

- RIBEIRO, A.L. R. et al. Mechanical, physical, and chemical characterization of Ti–35Nb–5Zr and Ti–35Nb–10Zr casting alloys. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 20, n. 8, p. 1629-1636, 2009.
- RIBEIRO, M. V.; MOREIRA, M. R. V.; FERREIRA, J. R. Optimization of titanium alloy (6Al-4V) machining. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 143-144, n. 1, p. 458-463, 2003.
- RIGNEY, D. A. Comments on the sliding wear of metals. **Tribology international**, v. 30, n. 5, p. 361-367, 1997.
- ROCHA, Sicknan Soares da et al. Vickers hardness of cast commercially pure titanium and Ti-6Al-4V alloy submitted to heat treatments. **Brazilian dental journal**, v. 17, n. 2, p. 126-129, 2006.
- RODRIGUES, G. et al. Thermal expansion of the Ti₅Si₃ and Ti₆Si₂B phases investigated by high-temperature X-ray diffraction. **Intermetallics**, v. 14, n. 3, p. 236-240, 2006.
- ROSSTEUTSCHER, W.; SCHUBERT, K. Structural investigations in some T₄...5-B₄...5 systems. **Zeitschrift fuer Metallkunde**, v. 56W, p. 813–22, 1965.
- RUDY, E.; WINDISCH, ST. **Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems**. Part I. Related Binary System Volume VII. Ti–B System, Technical Rep. No. AFML-TR-65-2, v. VII. 1966.
- SAIKKO, V.; AHLROSS, T.; CALONIUS, O. A three-axis knee wear simulation with ball-on-flat contact. **Wear**, v. 249, n. 3, p. 310-315, 2001.
- SARGEANT, A.; GOSWAMI, T. Hip implants—paper VI—ion concentrations. **Materials & Design**, v. 28, n. 1, p. 155-171, 2007.
- SCHUTZ, R. W.; WATKINS, H. B. Recent developments in titanium alloy application in the energy industry. **Materials Science and Engineering: A**, v. 243, n. 1, p. 305-315, 1998.
- SEDLAČEK, M.; PODGORNIK, B.; VIŽINTIN, J. Correlation between standard roughness parameters skewness and kurtosis and tribological behaviour of contact surfaces. **Tribology international**, v. 48, p. 102-112, 2012.
- SEDLAČEK, M.; PODGORNIK, B.; VIŽINTIN, J. Influence of surface preparation on roughness parameters, friction and wear. **Wear**, v. 266, n. 3-4, p. 482-487, 2009.
- SHAH, D. M. et al. In-situ Refractory Intermetallic-Based Composites, **Materials Science and Engineering**, v. 192, p. 658-672, 1995.
- SILVA, M. B. F. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). Zircônio. **Balanco Mineral Brasileiro**, 2001. Disponível em:

<<http://www.anm.gov.br/dnpm/paginas/balanco-mineral/arquivos/balanco-mineral-brasileiro-2001-zirconio/view>>. Acesso em: 28 mar. 2018.

SMITH, B. G.; KNIGHT, J. K. An index for measuring the wear of teeth. **British dental journal**, v. 156, n. 12, p. 435, 1984.

SMITH, W. **Structure and Properties of Engineering Alloys**, 2. ed. New York: McGraw-Hill, 1993.

SOARES, G. A. Biomateriais. In: **Fórum de Biotecnologia Biomateriais**, 2005, Rio de Janeiro.

SONG, Y. et al. Theoretical study of the effects of alloying elements on the strength and modulus of β -type bio-titanium alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 260, n. 1, p. 269-274, 1999.

SOUZA, José A. et al. Effects of low-temperature aging on AISI 444 steel. **Journal of materials engineering and performance**, v. 14, n. 3, p. 367-372, 2005.

STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, A. W. Abrasive, erosive and cavitation wear. **Stachowiak GW, Batchelor AW. Engineering Tribology. Boston: Butterworths-Heinemann**, p. 481-531, 2001.

STACHOWIAK, G. W., BATCHELOR, A. W. **Engineering Tribology**. 3 ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2005.

STACK, M. M. Mapping tribo-corrosion processes in dry and in aqueous conditions: some new directions for the new millennium. **Tribology International**, v. 35, n. 10, p. 681-689, 2002.

STRAFFELINI, G.; MOLINARI, A. Dry sliding wear of Ti-6Al-4V alloy as influenced by the counterface and sliding conditions. **Wear**, v. 236, n. 1-2, p. 328-338, 1999.

STEINEMANN, S. G. Corrosion of titanium and titanium alloys for surgical implants. **Titanium-Science and Technology**, v. 2, p. 1373-1379, 1984.

STEINEMANN, S. G. Titanium—the material of choice?. **Periodontology 2000**, v. 17, n. 1, p. 7-21, 1998.

STOTT, F. H. High-temperature sliding wear of metals. **Tribology International**, v. 35, n. 8, p. 489-495, 2002.

SUH, N. P. The delamination theory of wear. **Wear**, v. 25, n. 1, p. 111-124, 1973.

SUMNER, D. R. et al. Functional adaptation and ingrowth of bone vary as a function of hip implant stiffness. **Journal of biomechanics**, v. 31, n. 10, p. 909-917, 1998.

SUZUKI, S. et al. In vitro wear of indirect composite restoratives. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 88, n. 4, p. 431-436, 2002.

SVECHNIKOV, V. N. et al. Phase diagram of the titanium-silicon system. In: **DOKLADY AKAD NAUK SSSR**, v. 193, p. 393-396, 1970.

SYKARAS, N. et al. Implant materials, designs, and surface topographies: their effect on osseointegration. A literature review. **International Journal of Oral & Maxillofacial Implants**, v. 15, n. 5, 2000.

TANG, X.; AHMED, T.; RACK, H. J. Phase transformations in Ti-Nb-Ta and Ti-Nb-Ta-Zr alloys. **Journal of Materials Science**, v. 35, n. 7, p. 1805-1811, 2000.

TAVARES, S. S. M. et al. Microstructural, magnetic and mechanical property changes in an AISI 444 stainless steel aged in the 560 C to 800 C range. **Materials characterization**, v. 59, n. 2, p. 112-116, 2008.

TEOH, S. H. Fatigue of biomaterials: a review. **International Journal of Fatigue**, v. 22, n. 10, p. 825-837, 2000.

TOH, W. Q. et al. Tribochemical Characterization and Tribocorrosive Behavior of CoCrMo Alloys: A Review. **Materials**, v. 11, n. 1, p. 30, 2017.

TRITSCHLER, B.; FOREST, B; RIEU, J. Fretting corrosion of materials for orthopaedic implants: a study of a metal/polymer contact in an artificial physiological medium. **Tribology international**, v. 32, n. 10, p. 587-596, 1999.

VADIRAJ, A.; KAMARAJ, M. Characterization of fretting fatigue damage of PVD TiN coated biomedical titanium alloys. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 14-15, p. 4538-4542, 2006.

XU, L. J. et al. Microstructure, mechanical properties and dry wear resistance of β -type Ti-15Mo-xNb alloys for biomedical applications. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 23, n. 3, p. 692-698, 2013.

WALKER, P. S.; GOLD, B. L. The tribology (friction, lubrication and wear) of all-metal artificial hip joints. **Wear**, v. 17, n. 4, p. 285-299, 1971.

WANG, K. The use of titanium for medical applications in the USA. **Materials Science and Engineering: A**, v. 213, n. 1-2, p. 134-137, 1996.

WANG, W.; POH, C. K. Titanium alloys in orthopaedics. In: **Titanium Alloys-Advances in Properties Control**. InTech, 2013.

WARD-CLOSE, C. M., MINOR, R., DOORBAR, P. J. Intermetallic-Matrix Composites – A Review. **Intermetallics**, v. 4, n. 3, p. 217-229, 1996.

WIDMER, Martin R. et al. Influence of polymer surface chemistry on frictional properties under protein-lubrication conditions: implications for hip-implant design. **Tribology Letters**, v. 10, n. 1-2, p. 111-116, 2001.

WILLIAMS, D. F. On the mechanisms of biocompatibility. **Biomaterials**, v. 29, n. 20, p. 2941-2953, 2008.

WILLIAMS, D. F. Titanium for Medical Applications. In: **Brunette, D. M.; Tengvall, P.; Textor, M.; Thomsen, P. (Ed.). Titanium in Medicine**. Nova Iorque: Springer Publishing, 2001. cap. 2, p. 13-24.

WILLIAMS, D. F. **Definitions in biomaterials: proceedings of a consensus conference of the European Society for Biomaterials, Chester, England, March 3-5, 1986**. Elsevier Science Limited, 1987.

WILLIAMS, D. F.; CAHN, R. W.; BEVER, M. B. **Concise encyclopedia of medical & dental materials**. Pergamon Press. Distributed in North and South America by MIT Press, 1990.

WIMMER, M. A. et al. The acting wear mechanisms on metal-on-metal hip joint bearings: in vitro results. **Wear**, v. 250, n. 1-12, p. 129-139, 2001.

WOOD, R. J. K. Tribo-corrosion of coatings: a review. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 40, n. 18, p. 5502, 2007.

YAN, Y. et al. Tribocorrosion in implants—assessing high carbon and low carbon Co–Cr–Mo alloys by in situ electrochemical measurements. **Tribology International**, v. 39, n. 12, p. 1509-1517, 2006.

YANG, Y.; CHANG, Y. A.; TAN L. Thermodynamic modeling and experimental investigation of the Ti-rich corner of the Ti–Si–B system. **Intermetallics**, v. 13, n. 10, p. 1110-1115, 2005.

YUSUF, Shahir Mohd et al. Investigation on porosity and microhardness of 316L stainless steel fabricated by selective laser melting. **Metals**, v. 7, n. 2, p. 64, 2017.

ZAFFE, D., BERTOLDI, C., CONSOLO, U. Accumulation of aluminium in lamellar bone after implantation of titanium plates, Ti-6Al-4V screws, hydroxyapatite granules. **Biomaterials**, v. 25, n. 17, p.3837-3844, 2004.

ZHANG, S. W. State-of-the-art of polymer tribology. **Tribology International**, v. 31, n. 1-3, p. 49-60, 1998.

ZHAO, Y. Q. et al. Microstructures of a burn resistant highly stabilized β -titanium alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 282, n. 1, p. 153-157, 2000.

ZHECHEVA, A. et al. Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 7, p. 2192-2207, 2005.

ZHOU, Y. L.; NIINOMI, M.; AKAHORI, T. Effects of Ta content on Young's modulus and tensile properties of binary Ti–Ta alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering: A**, v. 371, n. 1, p. 283-290, 2004.

ZHOU, Y. L. et al. Corrosion resistance and biocompatibility of Ti–Ta alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering: A**, v. 398, n. 1-2, p. 28-36, 2005.

ZUM GAHR, K. H. **Microstructure and wear of materials**. Tribology series-Elsevier, v.10, 560 p., 1987.