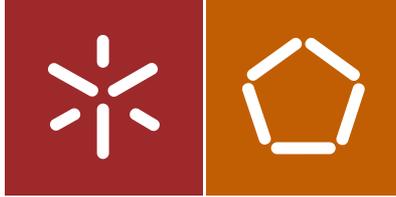




Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Virgínia Leonor Mendes Barbosa

Estudo do comportamento tribológico de
materiais compósitos à base de titânio
reforçado com partículas cerâmicas para
aplicação em implantes articulares



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Virgínia Leonor Mendes Barbosa

Estudo do comportamento tribológico de
materiais compósitos à base de titânio
reforçado com partículas cerâmicas para
aplicação em implantes articulares

Dissertação de Mestrado
Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao
Grau de Mestre em Engenharia Biomédica

Trabalho efectuado sob a orientação do
Professor Doutor José Manuel Ramos Gomes

e coorientação do
Professor Doutor Paulo Flores

DECLARAÇÃO

Nome: Virgínia Leonor Mendes Barbosa

Endereço eletrónico: a62781@alunos.uminho.pt Telefone:916017984

Bilhete de Identidade/Cartão do Cidadão: 14248231

Título da dissertação: Estudo do comportamento tribológico de materiais compósitos à base de titânio reforçado com partículas cerâmicas para aplicação em implantes articulares

Orientadores:

Professor Doutor José Manuel Ramos Gomes

Professor Doutor João Paulo Flores Fernandes

Ano de conclusão: 2015

Mestrado Integrado em Engenharia Biomédica

Área de especialização em Biomateriais, Reabilitação e Biomecânica

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA DISSERTAÇÃO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE.

Universidade do Minho, ____/____/_____

Assinatura:

Aos meus pais e irmãos

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Professor Doutor José Manuel Ramos Gomes pela confiança que depositou em mim, pelo apoio, orientação, dedicação, pelas palavras de incentivo em alturas menos boas, por todo o conhecimento que partilhou comigo. Fico-lhe eternamente grata por tudo.

Ao Professor Doutor João Paulo Flores Fernandes pelo apoio, disponibilidade e orientação na revisão da literatura.

Ao Professor Filipe Samuel Silva, por ter possibilitado o desenvolvimento deste projeto a vários níveis, por todo o apoio e disposição para o esclarecimento de todas as dúvidas.

Agradeço ao Engenheiro Sérgio Carvalho pelo auxílio técnico, pela sua prontidão e pelos constantes incentivos.

A todos que de uma forma ou outra deram o seu contributo para que este projeto fosse realizado, em particular ao Victor Neto pela maquinagem do sistema de fixação de amostras, à Doutora Edith Ariza dos Serviços de Caracterização de Materiais da Universidade do Minho (SEMAT) pela ajuda na aquisição de imagens de microscopia eletrónica de varrimento, ao Doutor Óscar Carvalho e à Doutora Georgina Miranda pelos conhecimentos transmitidos, pelo apoio na etapa de processamento de amostras, à Sónia Costa pelo apoio prestado na explicação sobre o manuseamento do equipamento dos testes de dureza.

Um obrigado a todos os meus amigos que sempre estiveram presentes com palavras de ânimo e força, que sempre me apoiaram para que nunca me desviasse do meu caminho.

Ao Júlio Silva, que ocupa um lugar essencial na minha vida e por quem tenho um carinho especial, agradeço pelas constantes palavras de incentivo nos momentos complicados, por toda a força que me deu.

Agradeço ainda aos meus irmãos pela paciência e pelo apoio, sei que estarão sempre comigo.

De uma forma especial, quero agradecer aos meus pais, Cristóvão e Maria do Céu Barbosa, por tudo o que sou e consegui até hoje, nada disto seria possível se não tivesse o vosso apoio incondicional. São, sem dúvida, os pilares da minha vida.

Este trabalho foi financiado pela *Fundação para a Ciência e a Tecnologia* através dos projetos: EXCL/EMS-TEC/0460/2012 e UID/EEA/04436/2013.



RESUMO

A necessidade de materiais com propriedades semelhantes às das articulações humanas leva ao surgimento de novas alternativas no que diz respeito a materiais para próteses. O grande problema dos materiais existentes prende-se com o facto de apresentarem diferentes mas persistentes fraquezas. A oferta de materiais é variada e, como tal, cada um apresenta os seus prós e contras. Os principais problemas centram-se na propensão para a fratura, desgaste e consequentes partículas de desgaste que podem causar complicações oncológicas, sendo que todos estes aspetos devem ser contornados.

O presente trabalho teve como principal objetivo a caracterização tribológica de materiais metálicos e compósitos de matriz metálica reforçados com partículas cerâmicas de alumina de diferente geometria e condição superficial recorrendo à avaliação das suas propriedades de atrito e de desgaste, tendo este estudo sido complementado com a realização de testes de dureza *Vickers*.

Os materiais considerados foram processados no âmbito do projeto de investigação em que o presente estudo se enquadra e os testes tribológicos de deslizamento linear alternativo foram realizados num tribómetro com a configuração esfera-placa à temperatura de $37\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$. Como contra corpo foi utilizada uma esfera de alumina e o deslizamento decorreu na presença de uma solução salina (PBS). A frequência de oscilação foi de 1 Hz e, a carga normal aplicada variou, tendo assumindo os valores de 3, 9, 15 e 25 N. Procedeu-se à quantificação do coeficiente de atrito e do coeficiente de desgaste para todos os testes, bem como à análise dos mecanismos de desgaste através de microscopia eletrónica de varrimento.

Feita a análise dos resultados obtidos, concluiu-se que dos compósitos testados apenas um, correspondente ao reforço com partículas não revestidas e de forma irregular, apresentou valores de resistência ao desgaste superiores ao material de referência (liga Ti6Al4V) nos testes sujeitos a 3 N. Assim, de um modo geral, a adição à liga Ti6Al4V de partículas de reforço de alumina no estado superficial e forma tal como foram consideradas no presente estudo, não trouxe melhorias em termos de comportamento tribológico do compósito, tanto a nível de atrito como de desgaste. Este resultado foi atribuído à má adesão entre as partículas cerâmicas e o material da liga metálica da matriz. Contudo, a melhoria da resistência ao desgaste dos compósitos para uma condição particular de processamento e de teste, desperta interesse pela continuação da investigação iniciada no presente estudo em torno deste tipo de materiais.

Palavras-Chave: biotribologia, próteses articulares, compósitos, atrito, desgaste

ABSTRACT

The need for materials with similar properties to the human joints leads to the emergence of new alternatives to materials for prostheses. The biggest problem with materials that already exist is related with the fact that they have different but persistent weaknesses. The material offer is varied and all of them have its pros and cons. Most serious issues are related to the propensity to fracture, wear and its consequents particles that can cause oncological complications, these are all issues to overcome.

The aim goal of this study consisted in the tribological characterization of metallic and composite materials based on a metallic matrix reinforced with ceramic particles by assessment of its friction and wear properties, this study has been completed with Vickers hardness tests.

The materials considered were processed under the investigation project where the current study fits and the tribological tests with reciprocating sliding were performed in a tribometer with a ball on plate configuration, under a physiological temperature $37\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$. As a counter body, an alumina ball was used and the sliding occurred in the presence of a saline solution (PBS). Reciprocating motion frequency was 1 Hz and applied normal loads varying between 3, 9, 15 and 25 N were used. The next procedure was to quantify the friction coefficient and wear coefficient for all tests and the analysis of wear mechanisms through scanning electron microscopy.

After the analysis of the obtained results was realized, it was concluded for all composites tested, that only one, which corresponds to the reinforcement with uncoated particles and irregular shape, presents wear resistance values higher than reference material (Ti6Al4V) on tests subjected to 3 N. Thus, in general, the addition to titanium matrix with ceramic reinforcement particles with superficial and shape states, just like has been considered on present study does not bring improvement in terms of composite tribological behaviour, which includes friction and wear. This result was attributed to poor adhesion of the ceramic particles and metallic matrix. However, the improvement of composite wear resistance for a particular processing and test condition, arouses interest for the continuation of research initiated in the present study surrounding this type of material.

Keywords: biotribology, articular prostheses, composites, friction, wear

ÍNDICE

Agradecimentos.....	vii
Resumo	ix
Abstract.....	xi
Lista de Figuras.....	xvii
Lista de Tabelas	xxiii
Lista de símbolos.....	xxv
Lista de abreviaturas.....	xxvii
1. Introdução	1
1.1 Objetivos	1
1.2 Relevância e motivação.....	2
1.3 Estrutura do projeto	3
2. Articulação coxo-femoral	5
2.1 Anatomia da articulação coxo-femoral	5
2.2 Patologias.....	8
2.3 Artroplastia da anca.....	12
2.3.1 Procedimento cirúrgico.....	12
2.3.2 Perspetiva histórica	16
3. Prótese da anca	19
3.1 Componente femoral	19
3.2 Componente acetabular.....	21
3.3 Tipos de próteses	21
3.3.1 Próteses cimentadas	22
3.3.2 Próteses não-cimentadas.....	22
3.3.3 Próteses híbridas.....	23
3.3.4 Próteses modulares.....	23
3.4 Materiais das próteses	24
3.4.1 Materiais metálicos	24
3.4.2 Materiais poliméricos.....	26

5.4.2	Coeficiente de desgaste.....	60
5.4.3	Microscopia eletrônica de varrimento.....	60
6.	Resultados e discussão.....	63
6.1	Caracterização mecânica dos materiais em termos de dureza.....	63
6.1.1	Caracterização mecânica em termos de dureza.....	63
6.2	Caracterização tribológica.....	65
6.2.2	Evolução do coeficiente de atrito.....	65
6.2.3	Análise dos mecanismos de desgaste.....	67
6.3	Caracterização tribológica do par CNRE/alumina.....	76
6.3.1	Evolução do coeficiente de atrito.....	76
6.3.2	Análise dos mecanismos de desgaste.....	78
6.4	Caracterização tribológica do par CRE/alumina.....	83
6.4.1	Evolução do coeficiente de atrito.....	84
6.4.2	Análise dos mecanismos de desgaste.....	85
6.5	Caracterização das partículas de alumina utilizadas no processamento dos compósitos CNRE e CRE.....	93
6.6	Caracterização tribológica do par compósito CNRI/alumina.....	95
6.6.1	Evolução do coeficiente de atrito.....	96
6.6.2	Análise dos mecanismos de desgaste.....	97
7.	Conclusões.....	105
7.1	Conclusões gerais.....	105
7.2	Sugestões de trabalho futuro.....	106
8.	Bibliografia.....	109

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estruturas envolvidas na articulação da anca (adaptado de [5])	6
Figura 2- Vista posterior das estruturas articulares da anca (adaptado de [5])	7
Figura 3- Vista anterior das estruturas articulares da anca (adaptado de [5])	7
Figura 4- Representação da articulação da anca com osteoartrite (adaptado de [15])	10
Figura 5- Microestrutura do osso normal e do osso com osteoporose (adaptado de [20])	12
Figura 6- Artroplastia da anca (adaptado de [1])	14
Figura 7- Representação dos locais de incisão (adaptado de [26])	15
Figura 8- Componentes da articulação artificial da anca (adaptado de [37])	19
Figura 9- Componente femoral da articulação da anca (adaptado de [38])	20
Figura 10- Componente acetabular da articulação da anca (adaptado de [42])	21
Figura 11- Prótese modular S-ROM * (adaptado de [46])	23
Figura 12- Parafusos e placas ósseas (adaptado de [66])	33
Figura 13- Estabelecimento de ligações entre as superfícies (adaptado de [76])	39
Figura 14- Exemplos de modos de deformação (adaptado de [76])	39
Figura 15- Exemplificação do mecanismo de desgaste por adesão (adaptado de [76])	40
Figura 16- Exemplificação do mecanismo de desgaste por abrasão (adaptado de [76])	40
Figura 17- Exemplificação do mecanismo de desgaste por fadiga (adaptado de [76])	40
Figura 18- Exemplificação do mecanismo de desgaste triboquímico (adaptado de [76])	41
Figura 19- Organograma das etapas do projeto	46
Figura 20- Modelação numérica do sistema de grafite (representação em corte) evidenciando ao centro o volume onde a amostra paralelepípedica é produzida	47
Figura 21- Modelação 3D do sistema completo de sinterização construído em grafite	48
Figura 22- Equipamento de <i>hot-pressing</i> (aspeto geral)	48
Figura 23- Detalhe da bobine de indução no equipamento de <i>hot-pressing</i>	49
Figura 24- Leitor de sinal do termopar e monitor – Equipamento de <i>hot-pressing</i>	49
Figura 25- Pintura do molde de grafite com tinta de zircónia	50
Figura 26- Ciclo térmico e de pressão adotado no processamento por <i>hot-pressing</i>	51
Figura 27- Equipamento de desbaste e polimento	52
Figura 28- Rotação da amostra a cada troca de lixa	53
Figura 29- Contentor de lubrificante em liga de alumínio com amostra montada	54

Figura 30- Pormenores do sistema de fixação de amostras com uma amostra inserida e apertada	54
Figura 31- Vista geral do tribómetro <i>Plint TE67-R</i> utilizado para a realização dos testes tribológicos	56
Figura 32- Esquema ilustrativo da montagem dos diferentes elementos inerentes aos testes tribológicos, em que foi adotada uma amplitude de oscilação pico a pico de 8 mm	58
Figura 33- Equipamento utilizado nos testes de dureza	59
Figura 34- Ensaio de dureza <i>Vickers</i> : (a) Geometria do penetrador $\alpha=136^{\circ}$; (b) Impressão da penetração (d1 e d2 são diagonais de impressão)	64
Figura 35- Coeficiente de atrito do par Ti6Al4V/alumina ao longo do teste (W=3 N)	66
Figura 36- Valores médios do coeficiente de atrito em fase estacionária para o par Ti6Al4V/alumina em função da carga aplicada	66
Figura 37- Coeficiente de desgaste da liga Ti6Al4V em função da carga normal após deslizamento linear alternativo contra Al_2O_3	68
Figura 38-Imagens SEM da pista de desgaste da liga Ti6Al4V (W=3 N): (A) aspeto geral da superfície, (B) aspeto geral da superfície, (C) e (D) pormenores evidenciando tribocamada aderente em diferentes zonas	70
Figura 39- Ampliação da superfície de desgaste da liga Ti6Al4V (W=3 N): (A) pormenor evidenciando a presença de sulcos de abrasão (B) Pormenor ampliado	71
Figura 40- Espectros EDS da superfície de desgaste da liga Ti6Al4V correspondentes às zonas Z1, Z2 e, Z3 apresentadas na Figura 38	72
Figura 41- Imagem SEM da superfície de desgaste da esfera de alumina após deslizamento contra Ti6Al4V (W=3 N): (A) aspeto geral da superfície de desgaste (modo BSE), (B) aspeto geral da superfície de desgaste (modo SE) e (C) pormenor da superfície de desgaste	73
Figura 42- Imagens SEM da superfície de desgaste da liga Ti6Al4V (W= 25 N): (A) aspeto geral da superfície de desgaste (modo SE) e (B) aspeto geral da superfície de desgaste (modo BSE)	74
Figura 43- Imagens SEM da pista de desgaste da liga Ti6Al4V (W=25 N): (A) ampliação da superfície de desgaste, (B) pormenor de uma zona de depressão e, (C) pormenor da tribocamada aderente	74
Figura 44- Imagens SEM da superfície de desgaste na esfera de alumina após deslizamento contra liga Ti6Al4V (W=25 N): (A) aspeto geral da superfície de desgaste (modo BSE) e (B) pormenor de adesão de material	75

Figura 45- Valores médios do coeficiente de atrito em regime estacionário para o par compósito CNRE/alumina em função da carga aplicada em comparação com os valores de referência obtidos para o par Ti6Al4V/alumina	77
Figura 46- Valores do coeficiente de desgaste para o compósito CNRE e para a liga Ti6Al4V e CNRE em função da carga normal aplicada	78
Figura 47- Pormenor evidenciando cavidades na superfície do compósito CNRE após polimento e em zona não testada tribologicamente	79
Figura 48- Imagens SEM da pista de desgaste do compósito CNRE (W=3 N): (A) aspeto geral da superfície de desgaste denotando abrasão, (B) pormenor da pista de desgaste, (C) e (D) pormenores ampliados da pista de desgaste em diferentes zonas	80
Figura 49- Aspeto geral da pista de desgaste do compósito CNRE (W=25 N): (A) aspeto geral da superfície de desgaste (modo SE), (B) aspeto geral da superfície de desgaste (modo BSE), (C) e (D) pormenor evidenciando a presença de tribocamada aderente	82
Figura 50- Espetros EDS da superfície de desgaste do compósito CNRE correspondente às zonas Z1 (tribocamada) e Z2 assinaladas na Figura 49C.....	83
Figura 51- Valores médios do coeficiente de atrito em regime estacionário para os pares compósito CRE/alumina, CNRE/alumina e liga Ti6Al4V/alumina Ti6Al4V/alumina em função da carga aplicada durante o teste tribológico	84
Figura 52- Valores médios de coeficiente de desgaste para os compósitos CRE, CNRE e liga Ti6Al4V em função da carga normal aplicada nos testes tribológicos	86
Figura 53- Micrografias representativas da superfície polida do compósito CRE fora de qualquer pista de desgaste: (A) Aspeto geral da superfície, (B) ampliação da zona mais escura assinalada como Z1 e (C) pormenor ampliado evidenciando uma partícula de reforço incorporada na matriz metálica..	87
Figura 54- Espetros EDS da superfície polida do compósito CRE nas zonas identificadas como Z1, Z2 e Z3 na Figura 53.....	88
Figura 55- Imagens SEM da pista de desgaste do compósito CRE (W=3 N): (A) aspeto geral da superfície de desgaste, (B) pormenor evidenciando um sulco de abrasão e (C) pormenor ampliado de tribocamadas aderentes e fortemente deformadas	89
Figura 56- Micrografias SEM da pista de desgaste do compósito CRE (W=25 N): (A) aspeto geral da superfície de desgaste (modo SE), (B) aspeto geral da superfície de desgaste (modo BSE), pormenor de sulco de abrasão e depressões (C) e pormenor ampliado denotando elevado grau de deformação plástica	90

Figura 57- Imagem SEM da marca de desgaste da esfera de alumina: (A) aspeto geral da superfície de desgaste (W=3 N; modo SE), (B) pormenor evidenciando adesão de material metálico (W=3 N; modo BSE), (C) aspeto geral da superfície de desgaste (W=25 N; modo SE) e (D) pormenor revelando adesão de material metálico (W=25 N; modo BSE)	91
Figura 58- Espectros EDS referentes às marcas de desgaste da esfera de alumina resultantes de testes tribológicos contra o compósito CRE para carga normal de 3 N (A) e 25 N (B).....	92
Figura 59- Partículas de alumina em secção utilizadas no processamento dos compósitos CNRE e CRE: (A), (B) Aspeto geral das partículas de alumina revelando-se como esferas ocas de material cerâmico poroso e (C) pormenor do interior de uma partícula de alumina	94
Figura 60- (A), (B) Aspeto geral das partículas de alumina com forma irregular em diferentes zonas da amostra e (C) pormenor de uma partícula de alumina seccionada por polimento	95
Figura 61- Valores médios do coeficiente de atrito em regime estacionário resultantes dos contactos entre vários compósitos e a alumina bem como para o par liga Ti6Al4V/alumina em função da carga aplicada durante o teste tribológico.....	96
Figura 62- Valores médios de coeficiente de desgaste para os compósitos CNRI, CRE e CNRE, bem como para a liga Ti6Al4V em função da carga normal aplicada.....	98
Figura 63- Micrografias SEM da superfície polida do compósito CNRI: (A) Aspeto geral da superfície (modo BSE), (B) pormenor evidenciando duas zonas mais escuras (modo BSE), (C) pormenor ampliado mostrando a partícula de reforço protuberante (modo SE), (D) pormenor ampliado da partícula de reforço protuberante com indicação de zona Z1 para análise EDS (modo BSE) e (E) espectro EDS obtido na zona Z1 revelando picos de Al e O	99
Figura 64- Micrografias SEM da pista de desgaste do compósito CNRI (W=3 N): (A) aspeto geral da superfície de desgaste (modo SE), (B) aspeto geral da superfície de desgaste (modo BSE), (C) ampliação da região central da pista de desgaste e (D) pormenor ampliado de tribocamada aderente	100
Figura 65- Micrografias SEM da pista de desgaste do compósito CNRI (W=25 N): (A) aspeto geral da superfície de desgaste (modo SE), (B) aspeto geral da superfície de desgaste (modo BSE), (C) ampliação da região central da pista de desgaste e (D) pormenor ampliado evidenciando tribocamada aderente.....	101
Figura 66- Micrografias SEM da marca de desgaste na esfera de alumina: (A) aspeto geral da superfície de desgaste (W=3 N; modo SE), (B) aspeto geral da superfície de desgaste (W=3 N; modo	

BSE), (C) aspeto geral da superfície de desgaste ($W=25$ N; modo SE) e (D) aspeto geral da superfície de desgaste ($W=25$ N; modo BSE)..... 103

Figura 67- Espetros EDS referentes às marcas de desgaste na esfera de alumina resultantes do deslizamento contra o compósito CNRI para a carga normal de 3 N (A) e 25 N (B)..... 104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-Composição química da liga Ti6Al4V (% m/m) (adaptado de [63])	31
Tabela 2- Propriedades mecânicas da liga Ti6Al4V (adaptado de [36])	31
Tabela 3- Propriedades mecânicas da liga Ti6Al4V (continuação) (adaptado de [64,65])	32
Tabela 4- Relação da temperatura com o Módulo de Young para a alumina policristalina (adaptado de [69]).....	35
Tabela 5- Propriedades físicas/mecânicas do monocristal de alumina (adaptado de [71])	36
Tabela 6- Parâmetros considerados nos testes tribológicos	56
Tabela 7- Valores médios do coeficiente de atrito em regime estacionário do Ti6Al4V e CNRE obtidos nos testes tribológicos contra alumina na presença de PBS.....	78
Tabela 8- Valores médios do coeficiente de atrito em regime estacionário para os contactos envolvendo a liga Ti6Al4V e os compósitos CNRE e CRE contra alumina na presença de PBS.....	85

LISTA DE SÍMBOLOS

YS - Tensão de cedência

UTS - Tensão de ruptura

ϵ_R - Alongamento de ruptura

RA - Redução da área

S_{NF} - Resistência à fadiga

E - Módulo de Young

E_c - Módulo de elasticidade à compressão

σ_{cc} - Tensão de cedência à compressão

ρ - Densidade

G - Módulo de corte

ν - Coeficiente de Poisson

μ - Coeficiente de atrito

Fa - Força de atrito

N - Carga normal aplicada

t - Taxa de desgaste

V - Volume de desgaste

x - Distância de deslizamento

W - Carga normal aplicada

HV - Dureza Vickers

F - Força aplicada

d - Comprimento médio das diagonais de impressão

K - Coeficiente de desgaste

LISTA DE ABREVIATURAS

ALCAP- Ligas de fosfato de cálcio e alumínio

CMC- Carboximetilcelulose

CNRE- Compósito não-revestido (Ti6Al4V+2,5% Al₂O₃ com partículas esféricas)

CNRI- Compósito não-revestido (Ti6Al4V+2,5% Al₂O₃ com partículas de forma irregular)

cpTi- Titânio comercialmente puro

CRE- Compósito revestido (Ti6Al4V+2,5% Al₂O₃ com partículas esféricas revestidas por Ti6Al4V)

DDA- Displasia de desenvolvimento da anca

DLC- Carbono tipo diamante

EDS- Análise química por dispersão de energias

FDA- Food and Drug Administration

HAP- Hidroxiapatite

MWCNT- Nanotubos de carbono de paredes múltiplas

NITINOL- Liga de Titânio-Níquel

PBS- Solução tampão de fosfato

PLA- Ácido polilático

PMMA- Polimetilmetacrilato

PMPC- Poli(2-(metacrilóiloxi) etilfosforilcolina)

PP- Polipropileno

PTA- Prótese total da anca

PTFE- Politetrafluoroetileno

PU- Poliuretano

PVD- Deposição física em fase de vapor

SEM- Microscopia eletrônica de varrimento

TCP- Fosfato de tricálcio

THR- Substituição total da anca

UHMWPE- Polietileno de ultra alto peso molecular

ZCAP- Óxido fosforoso-cálcio-zinco

1. INTRODUÇÃO

A articulação da anca é de crucial importância no organismo humano, sendo que para além da sustentação está perfeitamente implícita nos movimentos articulares, possibilitando a locomoção. Traumatismos, infeções osteoarticulares, malformações congénitas, problemas de obesidade e patologias degenerativas estão muitas vezes na origem da lesão da anca. Quando a única solução de tratamento das patologias da anca é a cirurgia para substituição das componentes articulares naturais por artificiais, torna-se fundamental optar por materiais com propriedades o mais semelhantes possível às da articulação natural.

Os compósitos são materiais mais recentes, formados por mais do que um componente e, com aplicação ainda reduzida, no entanto, possibilitam a combinação de várias características, tendo como objetivo a melhoria do seu desempenho funcional comparativamente com os materiais que o constituem por si só. O estudo de compósitos de naturezas distintas têm demonstrado resultados promissores a nível tribológico [1].

Compreender o comportamento tribológico dos compósitos em estudo é fundamental. A quantificação do atrito e do seu comportamento ao longo do tempo permite apurar o dano provocado no material. De maneira a evitar excessivo dano no material e na superfície oponente, ou libertação de um número considerável de partículas, que poderão desencadear reações inflamatórias, é fundamental compreender o comportamento tribológico dos materiais. Assim, recorre-se frequentemente a testes laboratoriais de atrito e desgaste para caracterizar em termos tribológicos a resposta de novos materiais em desenvolvimento.

1.1 Objetivos

Este trabalho teve como principal objetivo o estudo da potencialidade de novos materiais compósitos à base de liga Ti6Al4V reforçados com partículas de alumina para a sua aplicação em próteses articulares a nível do contacto tribológico entre a cabeça femoral e a componente acetabular. O estudo englobou a caracterização mecânica e morfológica dos materiais compósitos e do material de referência (liga Ti6Al4V), bem como a análise do comportamento tribológico contra alumina em termos da evolução do coeficiente de atrito ao longo do tempo de teste e a quantificação do desgaste. Os testes

foram realizados na geometria esfera-placa com movimento linear alternativo da placa, procurando-se reproduzir ainda que de forma limitada o ambiente fisiológico considerado para o efeito a presença de uma solução salina à temperatura de 37 °C.

1.2 Relevância e motivação

A artroplastia total da anca é um dos procedimentos cirúrgicos de maior sucesso na área da Ortopedia. Contudo verificam-se sempre casos de falha das próteses devido a mecanismos biológicos que causam desprendimento assético da prótese ou reabsorção óssea, fatores intrínsecos à técnica do cirurgião- aplicação ou não de cimento de fixação, correção no posicionamento, tipo de prótese, material e, não menos importante, a condição física-clínica do paciente (idade, peso, sexo, patologias, historial clínico). Desta forma, verifica-se a necessidade crescente de melhorar situações problemáticas associadas às alternativas atualmente existentes, seja por motivos de *design*, combinação de novos materiais, como através do aprofundamento de conhecimentos sobre os mecanismos de desgaste e lubrificação associados às articulações artificiais.

Materiais como o titânio e alumina apresentam propriedades interessantes a nível de biocompatibilidade, resistência ao desgaste e facilidade na obtenção de um bom acabamento superficial. No entanto, pontos fracos de ambos os materiais, como a baixa resistência ao desgaste do titânio ou a propensão para a fratura associada à alumina, impulsionam a sua junção, de maneira a que as debilidades de um possam ser compensadas pelas boas características do outro. Devido à fragilidade da alumina, material que apresenta baixos valores de tenacidade à fratura, optou-se no presente estudo por uma matriz dúctil à base de liga de titânio à qual se adicionaram partículas de alumina, que por serem extremamente resistentes ao desgaste vão combater a predisposição do titânio ao desgaste.

Estudos com compósitos de natureza diversa da dos considerados neste trabalho, mas também biocompatíveis, mostraram-se promissores para implementação *in vivo*. Contudo, devido a um conjunto de características atraentes que tornam já o titânio um biomaterial que integra aplicações biomédicas correntes, os materiais à base de liga de titânio reforçados com partículas de alumina funcionalizadas surgem no presente projeto de dissertação como novos materiais que podem revelar potencial para integrarem biosistemas articulares no contexto de próteses totais da anca.

1.3 Estrutura do projeto

A presente dissertação encontra-se organizada em sete capítulos. O primeiro capítulo, o presente, envolve a abordagem das temáticas diretamente relacionadas com o projeto, a definição dos objetivos, bem como a motivação e relevância da execução da dissertação.

Os capítulos 2, 3 e 4 são alusivos à revisão da literatura. No segundo capítulo são abordados conceitos de anatomia da articulação da anca, as patologias associadas a essa articulação que podem levar à sua substituição por uma prótese, sendo descrito o procedimento cirúrgico normalmente utilizado. É ainda apresentada uma revisão da evolução das próteses bem como dos materiais utilizados ao longo dos anos na sua construção. O capítulo 3 diz respeito à definição das componentes básicas de uma prótese da anca, dando ênfase aos tipos de próteses disponíveis no mercado, materiais utilizados, onde é ainda descrita com detalhe a composição, características e aplicações clínicas dos materiais em estudo neste projeto: a liga Ti6Al4V e alumina. O capítulo 4 é dedicado à biotribologia da anca, onde brevemente são revistas noções básicas de tribologia, é descrito o comportamento tribológico da anca bem como os mecanismos de atrito e desgaste que atuam nos materiais das próteses.

O capítulo 5 é dedicado ao esclarecimento dos materiais e metodologias utilizadas. É descrito com pormenor o processamento por *hot-pressing* das amostras, os equipamentos utilizados no processamento de materiais e testes tribológicos, assim como o tratamento dado aos resultados obtidos ao longo dos testes.

No sexto capítulo são apresentados os resultados experimentais obtidos e é feita a respetiva discussão. Com recurso a imagens e tabelas pretende-se averiguar o comportamento ao atrito e desgaste dos materiais considerados neste estudo.

No sétimo e último capítulo são apresentadas as conclusões do trabalho bem como algumas propostas e sugestões de trabalho futuro que visam complementar e melhorar os resultados obtidos no âmbito desta dissertação.

2. ARTICULAÇÃO COXO-FEMORAL

2.1 Anatomia da articulação coxo-femoral

O esqueleto humano é constituído por estruturas ósseas e cartilagueas, articuladas entre si e que são revestidas pela musculatura.

O tecido ósseo, o principal componente do esqueleto humano, é considerado dos mais rígidos e resistentes do corpo, apesar de ser leve. As forças resultantes do peso do corpo e da tensão muscular são suportadas pela sua arquitetura. Os elementos do esqueleto são responsáveis pelo suporte de tecidos moles, particularmente a musculatura, dando a forma do corpo. Estas estruturas ósseas também assumem a função de proteção, uma vez que se articulam de forma a limitar cavidades que alojam órgãos vitais.

Os elementos do esqueleto funcionam como um sistema de alavancas e inserção dos músculos que transformam a contração muscular em movimentos úteis, nomeadamente a locomoção [2].

Normalmente qualquer tipo de movimento é acompanhado de flexão/extensão, por conseguinte, as estruturas rígidas que compõem o esqueleto humano necessitam de arranjos que permitam alguma angulação, torsão ou deslocação entre elas. Designam-se articulações, os arranjos entre estruturas ósseas.

Existem articulações que são utilizadas apenas para fixar estruturas ósseas, outras que fazem parte do processo de crescimento do osso, outras estão profundamente implícitas ao movimento, como é o caso da articulação da anca.

A articulação coxo-femoral ou da anca é uma articulação esférica multi-axial com função de sustentação e locomoção, possibilitando movimento nos planos frontal, sagital, transversal e possui três eixos e três graus de liberdade. O eixo transversal permite movimentos de flexão e extensão, o eixo vertical possibilita movimentos de rotação externa e interna, por fim o eixo ântero-posterior descrito no plano sagital permite a abdução e adução.

A articulação da anca envolve a cabeça do fémur, situada na epífise proximal do fémur, e o acetábulo do osso ilíaco [3]. Um anel fibrocartilagueo compõe o rebordo do acetábulo que se completa pelo

ligamento transverso do acetábulo. Proximalmente na margem do acetábulo e distalmente na linha trocântica do fêmur à frente e no colo do fêmur atrás está inserida a cápsula fibrosa.

O colo do fêmur juntamente com a diáfise femoral formam o ângulo colo-diafisário, que pode variar conforme a idade, sexo e maturação óssea, rondando os 125 ° num adulto [4]. Na Figura 1 é possível observar as estruturas articulares da anca.

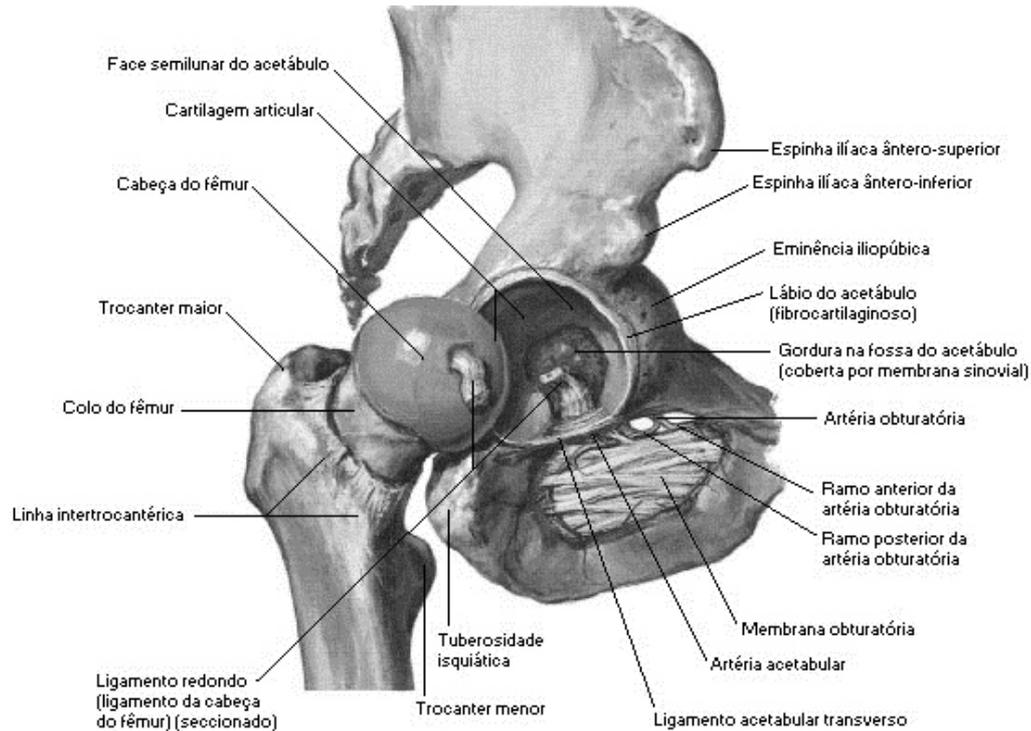


Figura 1- Estruturas envolvidas na articulação da anca (adaptado de [5])

Os ligamentos presentes na articulação da anca são: a cápsula articular densa e forte fixada em frente à face externa do lábio acetabular, ao ligamento transverso e à margem do forame obturado; o ligamento iliofemoral é um feixe de grande resistência, está intimamente ligado à cápsula articular, insere-se proximalmente na espinha ilíaca ântero-inferior e distalmente no colo do fêmur, onde se divide em dois pontos de inserção; o ligamento pubofemoral insere-se na crista obturatória, situa-se proximalmente no ramo superior do púbis e distalmente funde-se com a cápsula articular e com a face profunda do feixe vertical do ligamento iliofemoral; o ligamento isquiofemoral consiste num feixe triangular de fibras resistentes, presente medialmente no ísquio, abaixo do acetábulo e dirige-se para cima e lateralmente para se inserir no colo do fêmur; o ligamento da cabeça do fêmur está inserido na cabeça do fêmur, por um lado e divide-se em duas bandas para se inserir de cada lado da incisura da cavidade acetabular; o

lábio (labrum) glenoidal está inserido na margem do acetábulo, protege e nivela as desigualdades da sua superfície, circundando a cabeça do fêmur mantendo esta no seu lugar; o ligamento transverso do acetábulo faz parte da orla ou lábio acetabular, as suas fortes fibras achatadas, não cartilagueas, cruzam a incisura acetabular [2,5,6].

As vistas posterior e anterior podem ser observadas na Figura 2 e Figura 3, respetivamente.

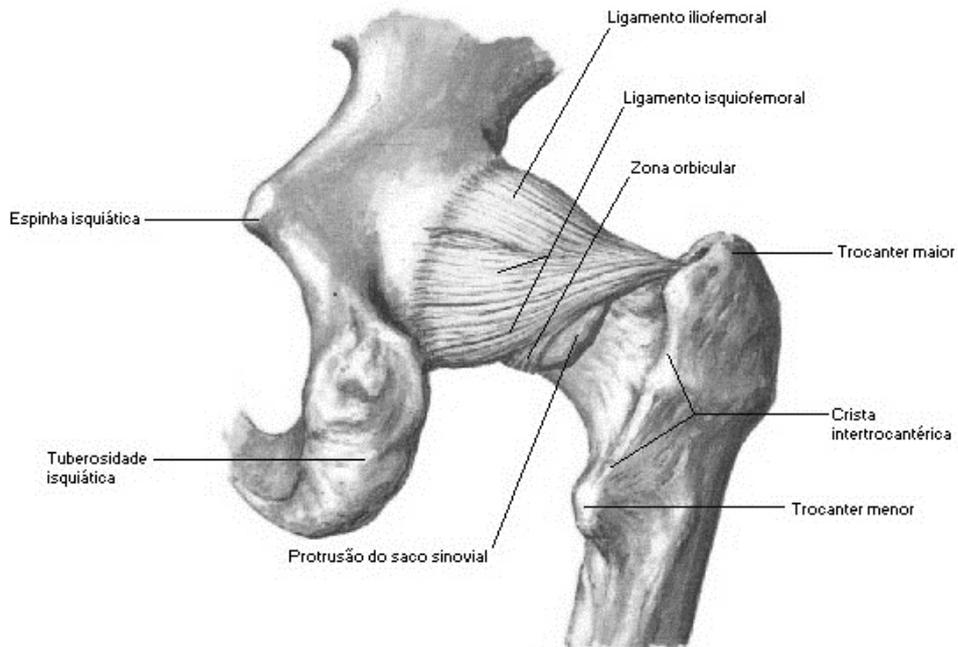


Figura 2- Vista posterior das estruturas articulares da anca (adaptado de [5])

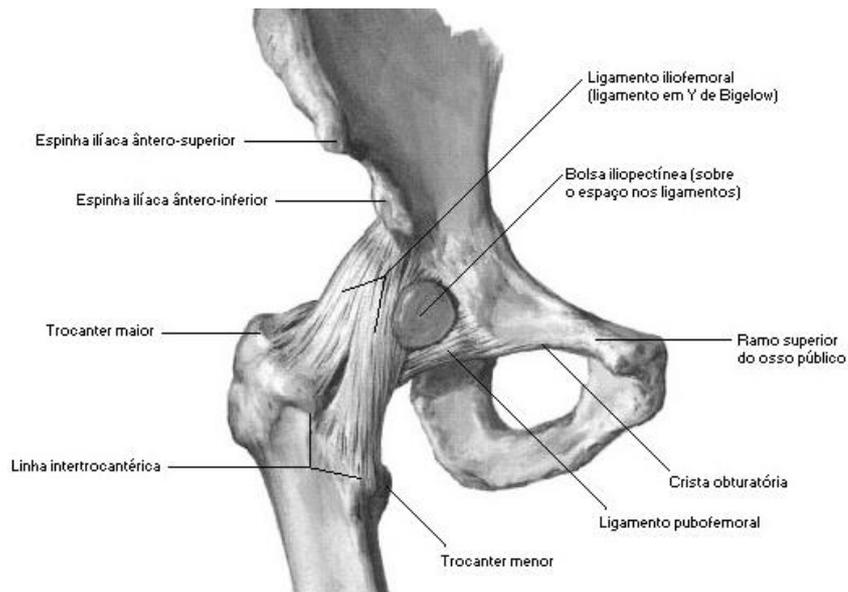


Figura 3- Vista anterior das estruturas articulares da anca (adaptado de [5])

A articulação coxo-femoral é uma articulação sinovial, embora os ossos envolvidos sejam ligados por uma cápsula articular fibrosa e pelos ligamentos referidos anteriormente, as superfícies ósseas articuladas não estão em continuidade direta. Este tipo de articulações são cobertas por cartilagem articular hialina, sendo o contacto estritamente limitado entre essas superfícies de cartilagem, as quais apresentam um coeficiente de atrito muito baixo facilitando o movimento. Para que seja possível o movimento suave entre as referidas superfícies articulares é necessária a presença do líquido sinovial que atua como lubrificante mas também desempenha a função de manutenção celular nas cartilagens inerentes. A produção de líquido sinovial está intrinsecamente relacionada com a presença da membrana sinovial, própria deste tipo de articulações [6].

A membrana sinovial reveste as cápsulas fibrosas e cobre as estruturas ósseas expostas, os ligamentos intracapsulares, bolsas e bainhas tendíneas. Esta membrana segrega e absorve o líquido que lubrifica o movimento entre as superfícies que se articulam entre si, o líquido sinovial. Este líquido é um ultrafiltrado do plasma, enriquecido com moléculas de alto peso molecular, ricas em sacarídeos, entre elas encontra-se o hialuronato, a molécula com maior importância. O hialuronato é produzido pelas células sinoviais e é responsável pelas propriedades viscoelásticas e pela nutrição da cartilagem [7]. Nas articulações sinoviais este lubrificante é viscoso, de cor amarelo pálido ou transparente, estéril, incoagulável, contém menos de duas mil células por milímetro cúbico (polimorfonucleares, plasmócitos, linfócitos, monócitos, sinoviócitos...), apresenta em repouso um pH alcalino (em atividade o pH baixa) e contém uma pequena população mista de células e partículas amorfas metacromáticas, que se presume que sejam produzidos pelo uso e desgaste [6].

A análise do líquido sinovial permite por exemplo, a distinção entre coxartroses e artrites, através da contabilização do número de células e sua identificação, eventualmente, pode identificar células com origem tumoral [8].

2.2 Patologias

A anca é uma das articulações mais importantes do corpo humano. A frequência com que é solicitada e a influência funcional das suas patologias atribuem-lhe um lugar de destaque na Patologia Clínica [8].

Uma precisa avaliação clínica da anca é conseguida através de uma exigente anamnese e de um exame físico completo. A anamnese ou interrogatório clínico tem como objetivo e, seguindo uma ordem cronológica dos acontecimentos, conseguir delinear a história clínica do paciente, sendo de máxima importância que todas as particularidades sejam consideradas, a fim de não resultar num diagnóstico incorreto. Uma vez que se pretende o melhor tratamento para o paciente, exames auxiliares como laboratoriais, de imagem e anatomopatológicos devem ser o complemento para um diagnóstico definitivo [8].

As patologias associadas à articulação coxo-femoral podem ser as mais variadas, de maneira que se torna difícil contabilizá-las. No entanto, a origem da lesão da anca pode advir de problemas como:

- Traumatismos – fraturas, roturas musculotendinosas, entorses, contusões, distensões dos ligamentos...;
- Infecções osteoarticulares;
- Artropatia degenerativa – artroses;
- Doenças reumáticas inflamatórias – artrite reumatóide...;
- Tumores ósseos e dos tecidos moles – benignos, malignos, metastáticos...;
- Necroses ósseas assépticas idiopáticas;
- Síndromas da compressão nervosa;
- Doenças endocrinometabólicas;
- Malformações congénitas;
- Displasias e distrofias ósseas [8].

A osteoartrite, a displasia de desenvolvimento da anca, a protusão acetabular, osteoporose, artrite reumatóide surgem como as patologias que habitualmente necessitam de intervenção cirúrgica para a substituição da articulação natural por uma prótese [9].

As doenças reumáticas são descritas pela Direção Geral de Saúde como *doenças e alterações funcionais do sistema musculoesquelético de causa não traumática*, onde estão incluídas doenças inflamatórias do sistema musculoesquelético, dos vasos e do “tecido conjuntivo”, doenças degenerativas das articulações, doenças metabólicas ósseas e articulares e alterações dos tecidos moles. Estas doenças afetam qualquer faixa etária e não sendo tratadas a tempo podem ter repercussões graves a vários níveis, comprometendo a qualidade de vida do paciente [10].

As patologias osteoarticulares degenerativas pressupõem anomalias na cartilagem, sendo que o processo de degradação ou degeneração da cartilagem hialina é característico da osteoartrite e artrite reumatóide [11].

Habitualmente, a funcionalidade das articulações naturais preserva-se durante 60-70 anos em indivíduos saudáveis, até que se verifica o desgaste da cartilagem articular, típico do fator idade e que resulta na limitação de mobilidade.

A osteoartrite na anca é um dos maiores problemas de saúde pública, uma vez que cerca de 90% da população mundial a partir dos 70 anos é atingida por esta patologia [12]. Trata-se de uma doença dolorosa e que, em casos de maior gravidade, incapacita o paciente de locomoção.

Segundo a Sociedade Portuguesa de Reumatologia, a osteoartrite é uma doença degenerativa que resulta do desgaste da cartilagem e o osso que cresce fica mais denso podendo resultar fenómenos de inflamação articular que originam a dor e por vezes aumento do volume da articulação [13].

Trata-se de um processo degenerativo da cartilagem articular relacionado com fatores hereditários ou com o envelhecimento da articulação. As fibras de colagénio fragmentam-se com o passar do tempo e verifica-se uma hiperhidratação da cartilagem (edema). Com o avanço da idade diminui a resistência da articulação às pressões de contacto, às quais está permanentemente sujeita. Fatores mecânicos desfavoráveis, como é o caso da sobrecarga da anca, podem estar na origem do envelhecimento precoce desta articulação. Na Figura 4 está ilustrada uma articulação com osteoartrite.

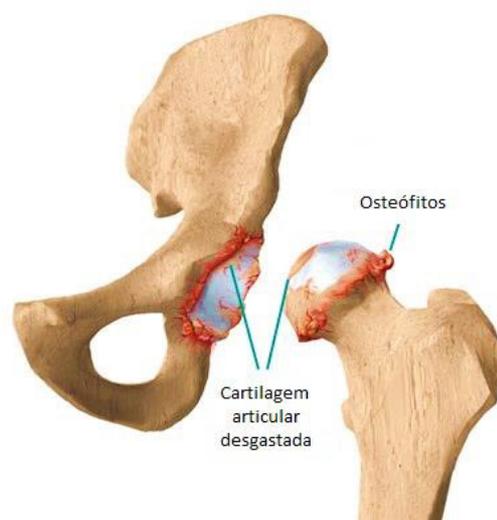


Figura 4- Representação da articulação da anca com osteoartrite (adaptado de [15])

As opções de tratamento médico para este problema numa fase inicial podem passar pela toma de analgésicos ou anti-inflamatórios não esteróides e fisioterapia. Em casos mais graves será necessário recorrer a injeções intra-articulares de glucocorticóides. Na eventualidade de se tratar de um estado muito avançado da doença a solução passa pelo tratamento cirúrgico [14].

A cartilagem normalmente suporta cargas na ordem de 20 kg/cm². Perante uma displasia acetabular/femoral em que a área onde irá ser efetuado o carregamento mecânico diminui ou se existirem problemas de obesidade, a solicitação mecânica da articulação será maior [14].

A displasia de desenvolvimento da anca (DDA) é uma patologia congénita, caracterizada pela existência de uma deficiente relação entre o acetábulo e a cabeça do fémur que impedem o perfeito alinhamento dos constituintes da anca. Devido à má formação intra-uterina, os componentes acetabular e femoral apresentam uma instabilidade articular da anca, sendo possível verificar duas situações, na primeira em que a cabeça femoral se encontra dentro da cavidade acetabular, com possibilidade de luxação e a última situação em que a cabeça femoral está luxada, encontrando-se fora da cavidade acetabular.

Caso a situação patológica não seja diagnosticada/tratada atempadamente, as situações de instabilidade da anca da criança, durante as primeiras semanas de vida, vão diminuir, passando a existir limitação da abdução da anca, devido à contratura dos músculos adutores dessa articulação [14,15].

A protusão acetabular caracteriza-se por uma deformidade da parede medial do acetábulo em que a cabeça femoral migra para o interior da pelve ao ultrapassar progressivamente a linha ílio-isquiática no sentido medial, causando dor e distúrbios mecânicos que podem limitar a funcionalidade da anca. O deslocamento intrapélvico da cabeça femoral pode ser solucionado recorrendo a enxertos ósseos e nos casos mais críticos a cirurgia [16].

A osteoporose representa um dos maiores problemas de saúde pública, que abrange o grupo das coxopatias crónicas. Esta patologia distingue-se pela perda da densidade mineral óssea e por uma deterioração da microestrutura do osso que se traduzem numa fragilização do osso e conseqüentemente levará a um aumento do risco de fraturas. A osteoporose pode afetar qualquer componente da estrutura óssea, sendo que um adequado fornecimento de vitamina D, minerais, como o cálcio e fósforo, é essencial para manter a solidez e densidade dos ossos.

O esqueleto humano suporta cargas de variadas formas e em diferentes sentidos, com a desmineralização o osso fica fragilizado (osso osteoporótico) e vulnerável a fraturas, adquirindo a incapacidade de suportar cargas por mais pequenas que estas sejam [17,18].

Na Figura 5 está ilustrada, a título comparativo, a microestrutura do osso normal e do osso com osteoporose.

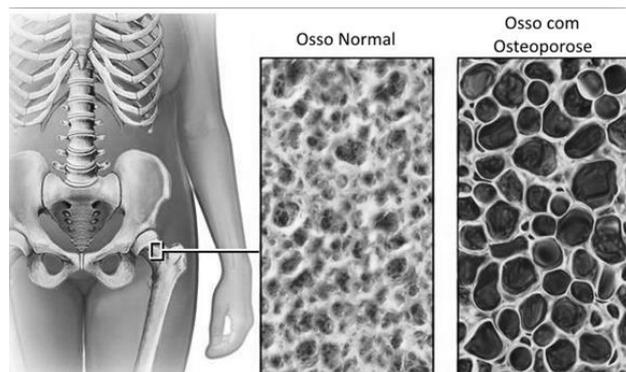


Figura 5- Microestrutura do osso normal e do osso com osteoporose (adaptado de [20])

A artrite reumatóide é uma doença inflamatória crónica, auto-imune que pode levar à destruição do tecido articular e periarticular devido à inflamação das articulações. No entanto pode originar manifestações a nível sistémico uma vez que afeta o tecido conjuntivo. A patologia pode surgir em qualquer idade e normalmente os doentes sentem dor e dificuldade em se movimentar. Apesar de se tratar de uma doença crónica quando tratada correta e precocemente pode originar a longo prazo a melhoria do prognóstico. Estima-se que em Portugal a artrite reumatóide afete 0,8 a 1,5% da população, sendo que a ocorrência global da doença é duas a quatro vezes maior no sexo feminino do que no masculino [10,13].

2.3 Artroplastia da anca

2.3.1 Procedimento cirúrgico

Após ser conhecido o diagnóstico definitivo e, caso os efeitos das patologias já não possam ser colmatados com outras opções de tratamento, como o uso de bengala, medicação ou fisioterapia a alternativa passa pela cirurgia.

Sendo a situação clínica declarada como grave, ou seja, a extensão da zona afetada da cartilagem é já impossível de recuperar refletindo-se numa diminuição severa da qualidade de vida dos pacientes, recorre-se à substituição da anca por uma endoprótese modular [19].

A artroplastia total da anca é um dos procedimentos cirúrgicos de maior sucesso na área da Ortopedia. Segundo os dados do Registo Português de Artroplastias da Sociedade Portuguesa de Ortopedia e Traumatologia, em 2013 foram realizadas 4577 artroplastias da anca em Portugal [20,21]. Para além do alívio dos problemas causados pelas patologias, como é o caso da dor, as próteses da anca devolvem a funcionalidade da articulação, corrigindo as deformidades garantindo assim a melhoria do padrão de marcha, mesmo nos casos de pacientes com estilos de vida muito ativos.

O processo de substituição da articulação natural por uma prótese designa-se por artroplastia primária. No caso de surgirem falhas, há necessidade de substituição da prótese original por uma nova prótese e, a esta intervenção dá-se o nome de artroplastia de revisão. Esta cirurgia de revisão é indicada para casos de luxação de algum dos componentes da prótese, infeções da articulação, osteólise resultante da libertação de partículas de desgaste devido ao atrito entre as superfícies dos componentes, fratura ou falha mecânica dos componentes, doença trombo-embólica e ainda o contínuo deslocamento da articulação [22,23].

Uma vez que para realizar a artroplastia primária é retirada uma grande parte de massa óssea, no caso de ser necessário recorrer à artroplastia de revisão, esta tecnicamente será mais complicada, já que para preparar o canal femoral é preciso retirar mais alguma quantidade de osso. Isto poderá resultar em fraturas ósseas durante o período de extração da prótese ou durante a limpeza do cimento das paredes do osso, bem como durante o processo de implantação e fixação da nova prótese. O risco de luxação e de infeções pós-operatórias aumenta quando se tratam de artroplastias de revisão [1].

A artroplastia total primária aborda uma sequência de etapas, as quais estão ilustradas em seguida na Figura 6. Este procedimento inicia-se pela incisão, entretanto a cabeça do fémur é exposta para realizar a sua ressecação. Em seguida, é feita a abertura e raspagem do canal femoral e do acetábulo. Posteriormente, procede-se à implantação dos componentes acetabular e femoral com respetiva montagem da articulação. Para finalizar o cirurgião procede ao fecho da incisão.

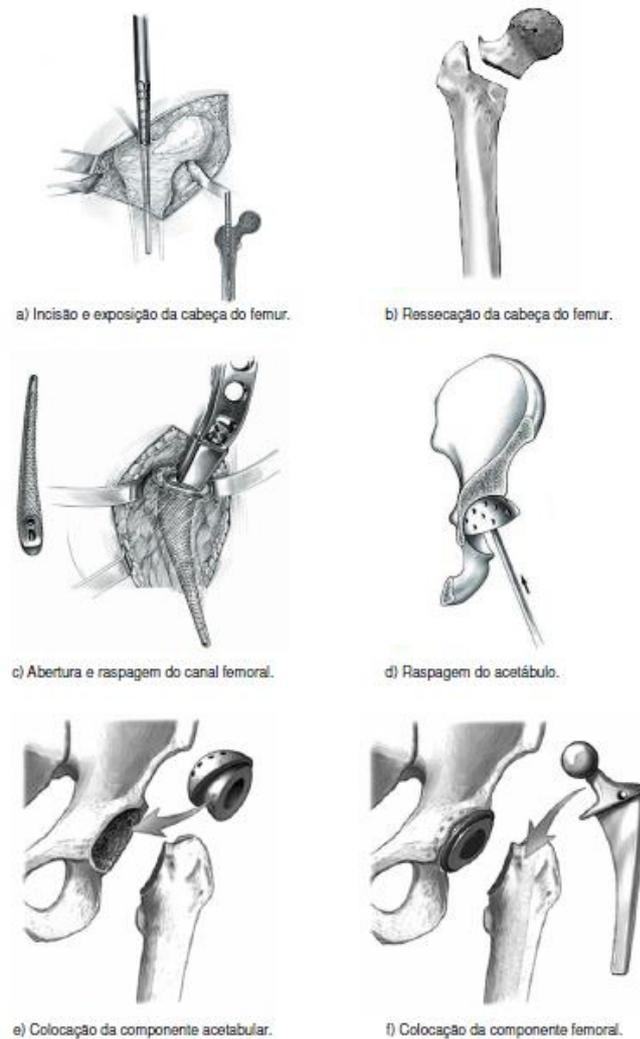


Figura 6- Artroplastia da anca (adaptado de [1])

São várias as abordagens cirúrgicas possíveis de aplicar, dependem do tipo de prótese a aplicar, do posicionamento do paciente para que o cirurgião possa escolher a via de acesso à articulação, sendo que as vantagens de cada uma das abordagens é subjetiva e necessita da opinião do cirurgião. As abordagens cirúrgicas que estão apresentadas em seguida, bem como ilustradas na Figura 7, são as mais comuns, no entanto existem outras consideradas variantes destas que apenas diferem em alguns pormenores.

Provavelmente a abordagem mais utilizada, a cirurgia lateral ou direta representa cerca de 65% das artroplastias primárias [24,25] e caracteriza-se pela colocação do paciente em posição lateral, sendo a incisão realizada na parte lateral centrada acima do grande trocânter. Esta abordagem pode causar danos nos músculos superior e abductor do glúteo e não é aplicável em artroplastias de revisão.

A abordagem Watson-Jones ou antero-lateral caracteriza-se pela incisão que se inicia na zona superior do osso ilíaco e se prolonga aproximadamente 15 cm ao longo do eixo de fêmur.

A abordagem posterior-lateral, também conhecida como Moore ou Southern, inicia um corte curvo e centrado na zona posterior do fêmur, que vem do nível superior do osso ilíaco até abaixo do grande trocânter, num comprimento de 10 cm aproximadamente. Esta técnica pode ser aplicada a artroplastias primárias e de revisão tendo outra vantagem, a da incisão ser pequena.

A abordagem de Charnley descreve uma incisão curva iniciada na posição anterior superior do ilíaco, centrada no grande trocânter, podendo ser utilizada tanto nas artroplastias primárias como nas de revisão [1].

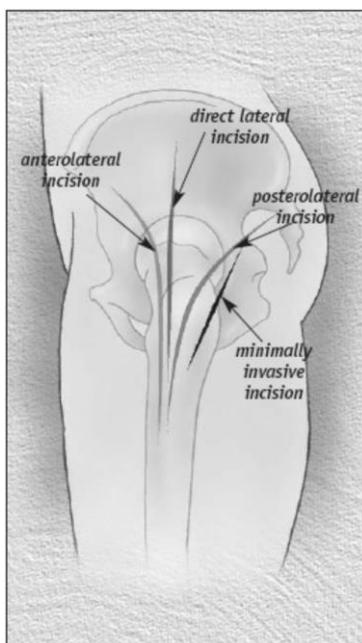


Figura 7- Representação dos locais de incisão (adaptado de [26])

Após a artroplastia, a nova articulação apresenta alguma instabilidade, isto deve-se ao facto de o cirurgião ter de cortar músculos e ligamentos, que oferecem suporte na articulação natural, que apesar de serem reconstruídos já não terão a mesma eficiência. Outro fator que influencia a instabilidade da articulação artificial é o desequilíbrio da tensão muscular de ligação, consequência da geometria, dimensão e posicionamento da prótese, podendo estar na origem das luxações. O último fator está associado aos locais de sutura, dado que os tecidos adjacentes demoram muito tempo a regenerar e a exibir consistência/resistência.

Em relação ao comprimento do pescoço das próteses, se este for longo aumenta a tensão dos músculos e ajuda a manter a esfera encostada ao encaixe acetabular, existindo um bom equilíbrio funcional. Se porventura o pescoço for longo mas alinhado com o eixo vertical, vai resultar no aumento do comprimento da perna e no aumento do *offset* lateral. Os desajustes no dimensionamento do pescoço da prótese proporciona a instabilidade da articulação, aumentando o desgaste e limitando a amplitude dos movimentos [27,28].

2.3.2 Perspetiva histórica

A cirurgia de substituição total da anca foi aclamada a “Operação do século”. Várias tentativas de tratamento de doenças da anca têm sido usadas, sendo que o tratamento por cirurgia apenas surgiu acerca de 150 anos atrás [29].

O primeiro caso de sucesso relatado sobre artroplastia de excisão da anca remonta ao ano de 1821, realizada por Anthony White, um cirurgião no Hospital Westminster, em Londres. Na tentativa de devolver a mobilidade ao paciente, foram retiradas as zonas afetadas quer no componente acetabular quer no femoral, substituindo-os por tecido suíno e madeira.

A primeira artroplastia interposicional foi realizada em 1840 por Carnochan em Nova Iorque, na qual utilizou um bloco de madeira entre as extremidades da articulação danificadas. Infelizmente as cirurgias foram um fracasso.

Em 1890, Themistocles Glück projetou versões artificiais de grande parte das articulações do corpo humano como joelho, pulso, incluindo a substituição da anca *ball-and-socket* em que optou por utilizar marfim para a cabeça femoral na vez de materiais anteriormente por ele testado como alumínio, madeira e vidro, fixando a prótese com pedra-pomes e gesso. Contudo o trabalho de Glück teve oposição da comunidade científica, uma vez que os implantes apenas tinham sucesso num curto período de tempo acabando por falhar devido a infeções. Ainda na década de 1890, o Sr. Robert Jones utilizou uma folha de ouro para revestir a cabeça femoral.

Deblt em 1919 utilizou borracha na vez da cabeça femoral [30].

Mais tarde, Marius Smith-Petersen em 1925 melhorou o *design* da componente acetabular utilizando uma peça em vidro com a forma de uma cavidade semi-esférica, situada na interface da cabeça femoral e a componente acetabular. O vidro acabou por não suportar as forças e esta hipótese falhou. Apesar do insucesso, Smith-Peterson experimentou outros materiais como plástico e aço inox. Em 1936

Smith-Petersen fez alterações e optou por um molde de Cobalto-Crômio que intitulou de *Vitallium*. O projeto de Smith-Peterson foi dos primeiros a incorporar materiais inorgânicos na artroplastia da anca.

Wiles projetou a primeira prótese total da anca, no Reino Unido em 1938, utilizando a combinação de dois metais [29].

Entre 1938 e 1946 os irmãos Judet desenvolveram a primeira prótese com haste.

A substituição completa da cabeça do fêmur é proposta por Frederick R. Thompson de Nova Iorque e Austin T. Moore da Carolina do Sul. Esta cirurgia ficou conhecida por hemiartroplastia, tornando-se muito popular na década de 1950 [1].

Ainda no mesmo ano, 1950, Steven Kiaer introduziu o cimento acrílico [30].

Em 1956, G. K. McKee e John Watson-Ferrar, ambos cirurgiões ortopedistas, dividiram a prótese em duas componentes, uma cabeça femoral esférica com uma haste longa e um componente acetabular, ambos de Cobalto-Crômio [31].

Na primeira metade do século 20 foram experimentadas diversas técnicas de substituição da anca, diferentes materiais para próteses como o marfim, vidro, borracha, acrílico, ligas metálicas, bem como testados alguns métodos de fixação incluindo parafusos e alguns tipos de cimento.

O cirurgião ortopedista John Charnley começou a dar o seu contributo (1949), investigando alguns elementos relativos à artroplastia total da anca. Inicialmente foi-se focando na quantificação do atrito e lubrificação de articulações animais e sintéticas. Com o estudo dessas propriedades, em 1956, desenvolveu um acetábulo de PTFE como substituto da cartilagem articular de forma a diminuir o atrito. Ao observar que existia uma taxa significativa de desgaste do PTFE, modificou o material acetabular para UHMWPE, que apresenta baixo coeficiente de atrito, maior resistência ao desgaste e alta resistência ao impacto [31]. John Charnley protagonizou o desenvolvimento mais significativo na evolução das superfícies de contacto da prótese total da anca (PTA), ao introduzir o conceito de baixo atrito na artroplastia em 1958, implementando para a interface das componentes da anca o metal e polietileno de ultra alto peso molecular [29]. De forma a fixar a prótese, Charnley empregava resina mas acabou por substituir por PMMA em 1960, com o qual se obtinha uma melhor distribuição do peso do corpo da prótese por uma área superior de osso. As próteses atuais ainda são baseadas no projeto de Charnley.

O par cerâmico-cerâmico para a PTA foi utilizado pela primeira vez por Boutin em 1970 [29].

Na década de 1970 também surgiram as próteses não-cimentadas de maneira a tentar solucionar os problemas das próteses cimentadas, como a osteólise e luxação asséticas. Contudo, os pacientes

com próteses não-cimentadas apresentavam dor ligeira contínua com possibilidade de existir osteólise, neste caso provocada pelas partículas de polietileno que se libertavam devido ao desgaste da articulação [1].

Nos anos 90 surgiu o projeto das próteses cerâmico-cerâmico, sendo que em 1992 Sedel utilizou a alumina. O ano de 1994 ficou marcado por Fisher, o qual conseguiu reduzir o desgaste, as partículas de desgaste e as reações biológicas típicas. Muller utilizou combinações de ligas de cobalto-crômio em 1995. De 2000 em diante houve especial interesse pela incorporação de hidroxiapatite com o objetivo de induzir o crescimento ósseo [30,32].

Nos dias de hoje têm-se reunido esforços no sentido de melhorar os métodos de implantação e fixação das próteses, prevenindo as complicações antes e após a cirurgia [22]. Esses esforços passam pela melhoria da geometria das próteses para melhoria do desconforto pós-operatório, no caso das próteses não cimentadas, aplicar-lhes zonas de texturização ou bioativas propícias ao crescimento ósseo, permitindo para além de uma fixação mecânica, o desenvolvimento de uma resposta biológica.

O projeto de novos dispositivos implantáveis envolve a aplicação de novos materiais que possuam características biológicas e físicas equivalentes às do osso, originando a diminuição do desgaste, com eliminação de partículas responsáveis pela osteólise.

Um outro desafio passa pela redução, ou limitação dos custos associados às próteses e despesas hospitalares, que poderão no futuro ser resolvidos com os desenvolvimentos tecnológicos [33].

Atualmente, a preparação do canal femoral na cirurgia com recurso a um robot tem registado alguns desenvolvimentos, uma vez que permite maior precisão a nível de dimensões e geometria em comparação com a via manual [34].

O futuro poderá trazer reconhecimento dos biomateriais funcionais, da atividade biológica e da engenharia de tecidos na substituição e reparação de tecidos lesados [30]. Poderão ser evitadas as cirurgias invasivas optando, por exemplo, pela reconstrução da cartilagem natural, recorrendo à injeção de células vivas ou através da injeção de material artificial para revestimento de zonas da articulação danificadas [35].

Em relação aos materiais avançados como os metais/ligas com revestimentos porosos e compósitos cerâmico-polímero têm vindo a ser investigados e apontados para o sucesso a longo prazo na substituição da articulação da anca [30].

3. PRÓTESE DA ANCA

As articulações sinoviais naturais, como por exemplo, a anca, joelho ou ombro são estruturas complexas e delicadas, capazes de funcionar sob condições críticas.

A *performance* destas estruturas deve-se à combinação otimizada da cartilagem articular, um tecido conjuntivo de suporte de carga, que cobre as estruturas ósseas da articulação, e o fluido sinovial segregado dentro da área de articulação [36].

A articulação da anca nem sempre cumpre de forma apropriada o seu propósito. Quando assim é, há necessidade de substituir totalmente a articulação por um dispositivo médico, ou prótese, que seja fiel à função para a qual este é destinado. A prótese da anca é constituída por dois elementos que se articulam entre si: componente acetabular e componente femoral, ambas representadas na Figura 8.

Hoje em dia é possível garantir a longevidade das próteses, utilizando uma abordagem menos invasiva na hora da cirurgia, havendo uma contínua preocupação em contornar problemas de desgaste e fratura dos materiais, evitando a consequente rejeição do dispositivo.



Figura 8- Componentes da articulação artificial da anca (adaptado de [37])

3.1 Componente femoral

A componente femoral está dividida em duas partes fundamentais, sendo elas a haste, geralmente metálica, ligada por um colo, que tem a opção de ser fixo ou roscado à cabeça esférica, a segunda parte constituinte, como é possível constatar na Figura 9. A haste é o elemento de fixação da prótese ao fêmur,

já a componente acetabular, onde está incluída a cabeça esférica é fixa à pelve, completando assim a articulação sinovial [19].

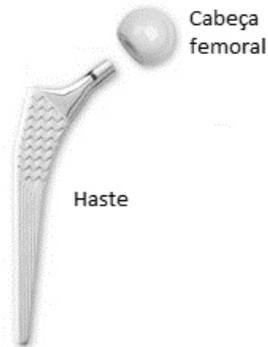


Figura 9- Componente femoral da articulação da anca (adaptado de [38])

As hastes disponíveis no mercado contemplam uma combinação de variadas características, que vão ao encontro da necessidade de cada paciente. Nessas características enquadram-se então os diferentes materiais da haste, normalmente feitas em titânio ou ligas de cobalto-crômio, o *design*, o tipo de superfície e pode ainda incluir diferentes revestimentos, os bioativos por exemplo, que possuem capacidade de promover uma resposta biológica específica na superfície do material, originando a formação de tecido ósseo [39].

As cabeças femorais são feitas em ligas de cobalto-crômio, alumina e zircônia, uma vez que apresentam um elevado acabamento superficial, de modo a conferir baixo atrito [1].

O tamanho das cabeças femorais tem um papel importante na estabilidade do implante no corpo humano, uma vez que se pretende diminuir as oscilações/impacto da prótese, estando esta já inserida, evitar os deslocamentos e garantir uma distribuição mais uniforme das tensões. No geral, o posicionamento ótimo do implante (aquando da cirurgia) combinado com uma cabeça de grande diâmetro podem reduzir o risco de deslocamento induzido pelo choque/impacto [40].

Com diâmetros da cabeça femoral até 36 mm, a melhoria na amplitude de movimento articular e redução no risco de deslocamento foram claramente demonstrados. Os diâmetros das cabeças femorais normalmente considerados para polietileno são de 22.2 mm e 28 mm, de 32 mm para alumina e de 28 mm para compósitos cerâmicos [41].

3.2 Componente acetabular

A componente acetabular é composta por duas cúpulas semiesféricas que encaixam concentricamente uma na outra. Conforme a Figura 10 o *insert* é o componente que contacta com a cabeça, sendo que o seu diâmetro será ligeiramente maior em relação ao diâmetro da cabeça. Esta diferença de diâmetros entre a cabeça e o *insert* denomina-se *clearance* e permite que haja um melhor contacto entre estas duas partes.

O *insert* vai estar encaixado na segunda cúpula de diâmetro maior, *cup* ou *socket*, que posteriormente é fixa ao osso ilíaco. A componente acetabular pode ser constituída por diferentes materiais, com diferentes espessuras com objetivo de otimizar a interface entre o *insert* e a cabeça esférica. Os materiais mais comuns para esta componente são metais ou polietileno de ultra alto peso molecular.



Figura 10- Componente acetabular da articulação da anca (adaptado de [42])

3.3 Tipos de próteses

Nos dias que correm é possível escolher entre uma vasta gama de opções de próteses de anca, adaptadas a diferentes situações clínicas, com garantia de uma durabilidade considerável.

Não existe um consenso sobre qual será a melhor prótese disponível no mercado. A opinião varia conforme a preferência do cirurgião, quer pela sua experiência profissional como as técnicas de implantação e ferramentas disponíveis. Outros fatores como idade, sexo, peso, patologias e historial clínico do paciente ou ainda as possibilidades económicas têm um peso bastante significativo na hora de optar por qual será a prótese mais aconselhável a cada situação.

3.3.1 Próteses cimentadas

Nas próteses cimentadas é utilizado um cimento ósseo que promove a fixação da prótese ao osso. O cimento ósseo é responsável pela absorção e distribuição das forças de impacto. Estudos com elementos finitos mostram que a geometria da haste desempenha um papel importante tanto na distribuição de tensões no revestimento de cimento como no apuramento da espessura ótima de cimento [1]. Este tipo de próteses são as que apresentam maior taxa de sucesso devido a fatores económicos, já que esta alternativa é a mais barata, há maior facilidade em fixar a prótese ao osso, uma vez que com o manto de cimento é possível compensar diferentes geometrias/tamanhos da prótese e os pacientes podem iniciar muito mais cedo os exercícios de mobilidade. Como fatores negativos deste tipo de próteses tem-se a possibilidade do cimento se começar a degradar libertando partículas podendo ainda resultar na luxação da prótese, no caso de ser necessária uma artroplastia de revisão esta envolve a difícil tarefa de limpeza de todo o cimento.

3.3.2 Próteses não-cimentadas

Outra alternativa são as próteses não-cimentadas direcionada a pacientes jovens e ativos. Existem três tipos de fixação das próteses não-cimentadas:

- Método *press-fit* - Realizado pela pressão de aperto entre a prótese e o osso. A técnica por vezes é auxiliada pelo uso de parafusos e cavilhas;
- Revestimento poroso - Utiliza-se um material inerte, capaz de promover o crescimento ósseo no interior dos poros, aumentando a fixação;
- Revestimento com hidroxiapatite - Semelhante ao método anterior com a diferença que se trata de um material bioativo que promove reações químicas com o osso, favorecendo o seu crescimento.

Este tipo de próteses evita os problemas associados ao cimento de fixação, como é o caso do risco de fratura/desintegração do manto de cimento, deslocações da prótese durante a fase de endurecimento do cimento, difíceis correções de erros de cirurgia, no entanto, é necessário maior atenção durante a preparação do canal femoral, de maneira a não danificar o osso hospedeiro, os pacientes queixam-se com maior frequência de dores, o tempo de recobro é maior que no caso das próteses cimentadas (6-12 semanas), entre outras desvantagens [1].

3.3.3 Próteses híbridas

As próteses híbridas fazem uso da combinação da técnica cimentada para a haste femoral e da técnica não-cimentada aplicada à componente acetabular.

A causa mais frequente da falha da primeira artroplastia é a luxação da componente acetabular. Esta pode ser resolvida por uma cúpula acetabular porosa, fixa por *press-fit*, colocando em desuso a fixação por parafusos [43]. Este tipo de próteses é utilizado frequentemente em pacientes jovens.

3.3.4 Próteses modulares

O sistema modular (Figura 11) permite variações de diâmetro da cabeça esférica, de comprimento do pescoço da prótese e de tamanho da componente acetabular. Está disponível uma grande diversidade de combinações de diferentes materiais, com o objetivo de se poderem ajustar à anatomia específica de cada paciente [44].

As diferenças anatómicas dos pacientes despoletaram o interesse pela procura de alternativas às próteses em monobloco. Contudo, o conceito de modularidade traz problemas associados, existindo a hipótese de libertação de partículas derivadas dos micromovimentos ou de corrosão nas zonas de encaixe dos sub-componentes e a preocupação clínica relativa à garantia de estabilidade deste sistema modular [45].



Figura 11- Prótese modular S-ROM • (adaptado de [46])

3.4 Materiais das próteses

Atualmente existe uma grande variedade de materiais para próteses da anca, todos adaptados a diferentes situações clínicas.

O projeto e seleção de biomateriais dependem da aplicação médica desejada. O desenvolvimento de novos biomateriais é um esforço interdisciplinar e que muitas vezes requer um trabalho conjunto entre cientistas e engenheiros de materiais, engenheiros biomédicos, patologistas e médicos. Com o objetivo de prolongar o período sem rejeição de um implante, o biomaterial deve possuir determinados atributos [47].

Santavirta et al. [48] refere que os melhores materiais para uma prótese total da anca devem ser escolhidos tendo em mente as questões tribológicas, os ambientes de corrosão, biocompatibilidade e a osteointegração. Os vários componentes que constituem a prótese total da anca devem ainda ser capazes de suportar e transmitir as forças repetidas ciclicamente pela gravidade e força muscular. Em relação às características mecânicas devem ser tidas em consideração a resistência, a elasticidade, a ductilidade e tenacidade à fratura. Para as superfícies de articulação das próteses é desejável que estas apresentem um baixo atrito e desgaste, tendo sempre presente que a prótese quando implantada fica sujeita a diferentes formas de desgaste, levando esta também a degradar-se pela presença de um ambiente muito corrosivo proporcionado pelos fluidos corporais [48].

Para a seleção adequada dos materiais para próteses articulares convém ter sempre em consideração que se devem separar os componentes acetabular e femoral, ou seja, cada um deles pode e é desejável que seja constituído por material diferente por forma a junta artificial resulte num par tribológico dissemelhante, o que resulta em vantagens sob o ponto de vista do comportamento ao atrito e desgaste. Assim sendo, o mais correto é referir-nos a pares de materiais distintos, uma vez que a componente acetabular desliza sobre a femoral. Os pares de materiais comumente utilizados são o metal-metal, metal-polímero, cerâmico-cerâmico e cerâmico-polímero, têm sido também considerados para este tipo de dispositivos.

3.4.1 Materiais metálicos

Os metais foram dos primeiros materiais em que se apostou para as próteses da anca devido às suas superiores propriedades mecânicas, embora apresentassem o inconveniente da libertação de iões

quando aplicados *in vivo*. A FDA alerta para o risco das próteses metal-metal. Com o desgaste que sofre o implante, as partículas metálicas entram na corrente sanguínea e espalham-se pelo corpo, podendo levar à formação de tumores bem como à ocorrência da necrose dos tecidos adjacentes [49].

Na atualidade, as componentes femorais são em aço inoxidável, ligas de cobalto-crômio, ou ligas de titânio, enquanto que a cúpula acetabular é em alumina, zircônia, UHMWPE ou liga de cobalto-crômio [50].

As ligas de cobalto-crômio apresentam superfícies de boa qualidade, elevado módulo de elasticidade mas podem formar iões nocivos como os de Co, Ni e Cr. Estudos [51] afirmam que no contacto destas ligas com uma cabeça de polietileno de ultra alto peso molecular, o desgaste abrasivo das ligas é alto (0.14 mm/hora), já no contacto metal-metal o desgaste é inferior (0.0042 mm/hora).

As ligas de titânio são as que oferecem maior biocompatibilidade entre as ligas metálicas e, nos elementos femorais têm apresentado melhorias das propriedades de desgaste. No entanto, o titânio não se liga diretamente ao osso, resultando no desprendimento do implante. Uma solução é o revestimento das superfícies metálicas com um material bioativo que promova a adesão ao osso, resultando numa melhoria do tempo de vida do implante. Um revestimento bioativo ideal deve conseguir ligar-se firmemente tanto ao osso como ao metal. Os materiais cerâmicos são utilizados neste revestimento, contudo, os coeficientes de expansão térmica do metal e do cerâmico são diferentes, ocasionando grandes tensões térmicas durante o processamento, que levam a fissuras e comprometem a adesão do revestimento. Adicionalmente, uma vez que o titânio é altamente reativo com óxidos, estas reações químicas podem reduzir a resistência do revestimento. Devido ao seu baixo módulo de elasticidade comparativamente com as ligas cobalto-crômio-molibdénio, o titânio tornou-se numa alternativa mais adequada aos implantes da anca. Porém, os mecanismos fundamentais de desgaste do titânio ainda não são bem conhecidos. Outra opção de revestimento consiste em utilizar um biovidro. Uma das estruturas mais comuns de PTA consiste em considerar a cabeça femoral metálica articulada numa cúpula acetabular polimérica (PTFE ou UHMWPE). Estudos clínicos mostram que o excessivo desgaste e partículas de desgaste são a primeira causa da falha das próteses de UHMWPE e metálicas [50]. A composição, propriedades e aplicações clínicas do titânio encontram-se descritas com algum detalhe na Secção 3.5.

As ligas de platina embora apresentem baixas propriedades mecânicas, têm excelente comportamento anti-corrosivo, sendo uma opção para revestimento de superfícies [1].

O sistema cabeça femoral cerâmica articulada num *insert* acetabular metálico foi projetado com o objetivo de diminuir o ruído produzido pelo deslizamento das superfícies. Além disso, com esta solução diminui o risco de fratura comum no par cerâmico-cerâmico, bem como o desgaste acetabular e a produção de partículas metálicas comparativamente com o par metal-metal. Estudos clínicos [52] referem que o par cerâmico-metal reduz o desgaste quando comparado com o sistema metal-metal sob condições clínicas *standard* ou mesmo adversas [53].

3.4.2 Materiais poliméricos

Para aplicações ortopédicas os polímeros normalmente utilizados são o acrílico, nylon, silicone, polimetilmetacrilato (PMMA), poliuretano (PU), polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) e o polipropileno (PP). O PMMA é um polímero amorfo, biocompatível, bastante utilizado no fabrico de cimento ósseo.

Os polímeros podem ser bioestáveis ou biodegradáveis, sendo que no contexto da prótese da anca pretende-se que apenas sejam bioestáveis uma vez que se deseja manter a integridade do polímero. O polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) apresenta baixo atrito quando integra tribossistemas articulares *in vivo* e elevada resistência ao desgaste, sendo normalmente aplicado em componentes acetabulares. As partículas resultantes do desgaste do polietileno conduzem o sistema imunitário a atacar as superfícies articulares, acabando por levar à osteólise [50]. A reticulação do UHMWPE por adição de vitamina E foi desenvolvida tendo em vista a melhoria da resistência à oxidação e fadiga. Estudos realizados revelam que o polietileno incorporado com vitamina E exibe baixo desgaste e alta resistência à oxidação [53]. O reforço do UHMWPE com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) permite melhorar as características mecânicas e o seu comportamento ao desgaste. No entanto, em alguns estudos realizados em animais foram observados efeitos adversos com o reforço de MWCNT ao nível do pulmão, fígado e tecidos renais. O Poli(2-(metacrilóiloxi) etilfosforilcolina), ou simplesmente PMPC, é um polímero hidrófilo biocompatível com papel de modificador da superfície do polietileno, imitando as superfícies articulares fisiológicas. Este polímero foi estudado sob o ponto de vista tribológico, tendo-se observado a diminuição do coeficiente de atrito e uma drástica redução do desgaste, independentemente da reticulação utilizada ou do material da cabeça femoral ser cerâmico ou em liga de cobalto-crómio [53].

3.4.3 Materiais cerâmicos

Os cerâmicos têm vindo a afirmar-se como uma alternativa bastante atrativa, já que apresenta uma maior resistência ao desgaste e à corrosão e baixa densidade. Os cerâmicos bioinertes como a zircónia (ZrO_2), a alumina (Al_2O_3) e o nitreto de silício (Si_3N_4), exibem boa qualidade superficial, permitindo um melhor deslizamento entre as superfícies das articulações devido à baixa rugosidade superficial. Em próteses da anca em que a cabeça de alumina articula com um componente acetabular em polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE), o desgaste desta combinação é bastante mais reduzido do que para qualquer outra combinação (0.05-0.1 mm/ano). Os cerâmicos biodegradáveis são assim denominados uma vez que se degradam dentro do organismo, sendo baseados em fosfatos de cálcio e têm como objetivo substituir temporariamente o osso. A liga fosfato-cálcio-alumínio (ALCAP) induz o crescimento do osso trabecular. Já o coralino e o fosfato de tricálcio são muito utilizados para revestimentos, enquanto o óxido fosforoso-cálcio-zinco (ZCAP) incide na reparação de defeitos ósseos. Os cerâmicos bioativos como o biovidro e ceravital, que por possuírem estrutura amorfa conseguem estabelecer fortes ligações com tecidos adjacentes promovendo uma resposta biológica específica na superfície do material, originando a formação de tecido ósseo [1]. A composição, propriedades e aplicações clínicas da alumina encontram-se descritas com algum detalhe na Secção 3.5.

3.4.4 Materiais compósitos

Os materiais compósitos, dependendo da sua composição e arquitetura, permitem propriedades variáveis e normalmente dividem-se em três áreas:

- Compósitos funcionais;
- Compósitos cerâmico-poliméricos (com ou sem fibras de reforço);
- Compósitos biomiméticos ou compósitos com macromoléculas biológicas.

3.4.4.1 Compósitos funcionais

A principal característica destes compósitos baseia-se na adequação em função das suas propriedades funcionais. Compósitos de hidroxiapatite (HAP) e zircónia pretendem melhorar as propriedades mecânicas da HAP, mantendo as características de ligação óssea. Os compósitos HAP/titânio oferecem a biocompatibilidade da HAP com os tecidos juntamente com as propriedades

mecânicas do titânio. Relativamente ao compósito de fosfato de tricálcio (TCP)/fluoroapatite conjugam as propriedades bioativas da fluoroapatite com as propriedades de reabsorção do TCP [50].

3.4.4.2 Compósitos cerâmico-poliméricos

Estes materiais apresentam melhores propriedades do que os materiais cerâmicos e poliméricos por si só. Aumentando a percentagem de HAP no compósito irá compensar o baixo módulo de elasticidade (2-7 GPa) do ácido polilático (PLA), uma vez que o módulo de elasticidade do osso varia entre 3-30 GPa. Alguns compósitos, como é o caso do polihidroxialcanoato (PHA)/HAP têm mostrado melhoria da tensão de rotura, do módulo de elasticidade e do alongamento, aproximando-se do comportamento do osso. As fibras de carbono, devido à sua biocompatibilidade, têm sido utilizadas como reforço do polietileno de ultra alto peso molecular. Fibras de carbono com PMMA, com polipropileno e polissulfonas, como reforço de PEEK [56–58] têm sido estudados para possíveis aplicações em placas de osseointegração. Contudo, componentes articulares nestes materiais têm sido pouco utilizados, visto que as suas propriedades mecânicas são limitadas no contacto destes materiais com o fémur [50].

3.4.4.3 Compósitos biomiméticos ou compósitos com macromoléculas biológicas

O osso é um nanocompósito de hidroxiapatite e colagénio do tipo I. Através de misturas simples, com a combinação de propriedades de biocompatibilidade e resistência mecânica pretendida, obtêm-se os compósitos poliméricos e hidroxiapatite.

Atualmente, pretende-se reproduzir os processos biológicos com recurso a macromoléculas biológicas ou sintéticas. Seguindo esta perspetiva, têm sido produzidos compósitos com co-precipitados de nanocristais de HAP juntamente com colagénio solúvel e HAP/gelatina. A nível de comportamento mecânico e de dimensão de poros, comparando com o osso natural, estes materiais exibem resultados aquém das expectativas. Outra tentativa com resultados pouco eficientes é, por exemplo, a mineralização *in situ* da HAP na presença de macromoléculas poliméricas como cálcio ligado a ácidos poliacrílicos com elevado peso molecular [50].

3.4.5 Materiais alternativos

Os filmes de carbono tipo diamante (DLC) oferecem superiores propriedades mecânicas e tribológicas, biocompatibilidade e são inertes. De início, os revestimentos de DLC eram realizados em

cabeças femorais de ligas TiAlV, utilizadas contra componentes em polietileno. Um estudo de simulação [57] comparou a taxa de desgaste do par metal/UHMWPE, metal/metálico, diamante amorfo/diamante amorfo e os resultados foram 50-100 mm³/ano, 5-10 mm³/ano e 0.001 mm³/ano, respetivamente. Num outro estudo [58], este *in vivo*, o efeito do tamanho das partículas na resposta dos macrófagos a partículas de desgaste de diamante, concluiu-se que não há potencial inflamação devido ao efeito do tamanho das partículas variar entre 6 nm e 500 nm. Admite-se que no futuro as ligas cobalto-crómio-molibdénio com revestimento de diamante amorfo poderão demonstrar resultados promissores.

Os materiais compósitos baseados em carbono têm potencial para proporcionar baixo desgaste, são quimicamente inertes e produzem menos partículas de desgaste biologicamente ativas. Observou-se que estes materiais apresentam taxas de desgaste inferiores ao UHMWPE e menor citotoxicidade quando em comparação com partículas metálicas e poliméricas [59].

A zircónia oxidada é produzida por difusão de oxigénio direcionada termicamente que transforma a superfície da liga zircónia metálica num óxido durável, de baixo atrito. Um estudo de simulação revelou que as cabeças femorais de zircónia oxidada produziram menos 45% de desgaste comparado com cabeças de cobalto-crómio e, quando as cabeças apresentavam rugosidade a diferença era ainda maior, sendo que as cabeças femorais de zircónia oxidada produziam menos 61% de desgaste [60].

O nitreto de silício é um cerâmico não-óxido, tem alta resistência ao desgaste, superior resistência à fratura e flexão, com um coeficiente de atrito que pode atingir 0.001 na presença de condições adequadas de lubrificação. Componentes acetabulares em nitreto de silício (Si₃N₄) foram testados contra cabeças femorais de cobalto-crómio e Si₃N₄, sendo que ambas produziram menor desgaste comparadas com o par alumina-alumina. É previsível que as partículas de desgaste do nitreto de silício sejam dissolvidas lentamente nos fluidos polares, diminuindo o risco de desprendimento assético [61].

Estudos envolvendo o uso da safira, alumina na sua forma mais pura, em componentes da prótese da anca demonstraram um coeficiente de atrito variável entre 0.05 e 0.10 combinado com elevada resistência ao desgaste. Por outro lado, é um material inerte e encontra-se disponível a baixo preço [62]. Todas estas características tornam o par safira/safira uma alternativa bastante atrativa para endopróteses no futuro.

Outros tipos de biomateriais estão a despertar a atenção da comunidade científica quanto à sua possível aplicação em próteses articulares. Contudo, deve referir-se que para se comprovar a eficácia

dos novos materiais, apesar de demonstrarem resultados promissores em estudos *in vitro* são essenciais estudos clínicos a longo prazo.

3.5 Materiais considerados no presente estudo

3.5.1 Liga Ti6Al4V

O titânio é um metal de transição, apresenta a camada de valência incompleta, sendo um elemento químico que pode formar soluções sólidas com a maioria de elementos de liga em que figura como constituinte, desde que possuam uma diferença de tamanho de até 20% e, existe em duas formas alotrópicas [36]. A baixas temperaturas apresenta uma estrutura cristalina hexagonal compactada, que é vulgarmente conhecida por fase α . Acima de 883 °C tem uma estrutura cúbica de corpo centrado denominada fase β e permanece estável até à fusão do metal.

A temperatura de transformação alotrópica de α para β do titânio puro tanto aumenta como diminui em função da natureza dos elementos da liga. Os elementos de liga são classificados consoante a alteração que produzem na temperatura de transformação alotrópica [36]. Elementos de liga tais como o Alumínio, Oxigénio, Azoto, etc., que tendem a estabilizar a fase α são denominados α -estabilizadores e a adição destes elementos aumenta a temperatura de transformação alotrópica β . Os elementos que estabilizam a fase β são conhecidos como β -estabilizadores, como é o caso do Vanádio, Molibdénio, Nióbio, Ferro, Crómio, etc., e a adição destes elementos baixa a temperatura de transformação alotrópica β . Alguns dos elementos que não têm influência na estabilidade de qualquer uma das fases mas formam soluções sólidas com o titânio são denominados elementos neutros (Zircónia e Estanho). Contudo, as investigações descritas em [47] demonstraram que a adição de Zr estabiliza a fase β no sistema Ti-Zr-Nb.

As ligas de titânio são classificadas consoante as fases presentes na sua microestrutura. As ligas que contêm apenas α -estabilizadores e que são constituídas inteiramente pela fase α são designadas ligas α . As ligas que contêm grandes quantidades de β -estabilizadores que representam 10-30% da fase na microestrutura são conhecidas como ligas $\alpha + \beta$. Ainda com uma maior quantidade de β -estabilizadores onde a fase β pode ser retida por um rápido arrefecimento é representada a liga β metastável. A maioria das ligas biomédicas de titânio incluem-se nas classes $\alpha + \beta$ e β metastáveis. Os

tratamentos térmicos e termomecânicos podem variar as concentrações volumétricas das duas fases, modificando as microestruturas que origina uma ampla variação de propriedades mecânicas da liga.

A liga Ti6Al4V (Ti64) ainda é a liga $\alpha+\beta$ mais utilizada em aplicações biomédicas, embora inicialmente tivesse sido desenvolvida para aplicações aeroespaciais. Na Tabela 1 é possível verificar a composição química da liga, onde estão identificadas as concentrações máximas permitidas para o biomaterial conforme a norma ASTM F1108 – 04.

Tabela 1-Composição química da liga Ti6Al4V (% m/m) (adaptado de [63])

	C	Fe	N	H	O	Al	V	Ti
ASTM F1108–04	0,10	0,20	0,05	0,015	0,20	5,5-6,75	3,5-4,5	Bal.

3.5.2 Propriedades da liga Ti6Al4V

O aumento da procura das ligas de titânio para soluções biomédicas deve-se ao seu baixo módulo de elasticidade, elevada biocompatibilidade e uma melhor resistência à corrosão quando comparado com outras ligas convencionais de aço inoxidável e ligas à base de cobalto. As ligas β metastáveis apresentam uma biocompatibilidade melhorada, um módulo de elasticidade ainda mais baixo, superior resistência à fadiga com controlo superior da deformação. No entanto, a baixa resistência às tensões de corte e ao desgaste têm limitado o uso dessas ligas na área biomédica. As estruturas $\alpha+\beta$ apresentam maior resistência, maior ductilidade, maior fadiga de baixo ciclo, enquanto as estruturas β exibem maior tenacidade. De um modo geral, a resistência de uma liga aumenta com o aumento do teor de β -estabilizadores.

Na Tabela 2, encontram-se algumas propriedades mecânicas da liga Ti6Al4V como a tensão de cedência (YS), a tensão de rotura (UTS), o alongamento de rutura (ϵ_R), a redução da área (RA) e a resistência à fadiga (S_{Nf}) (smooth fatigue limit).

Tabela 2- Propriedades mecânicas da liga Ti6Al4V (adaptado de [36])

Designação da liga	YS (MPa)	UTS (MPa)	ϵ_R (%)	RA (%)	S_{Nf} (MPa)
Ti6Al4V	850-900	960-970	12.1-17.7	24.5-46	500

Na Tabela 3 apresentam-se os valores de várias propriedades mecânicas da liga Ti6Al4V à temperatura de laboratório, nomeadamente o módulo de elasticidade à compressão, ligeiramente superior ao módulo de Young, a tensão de cedência à compressão, módulo de corte, coeficiente de Poisson e dureza *Vickers*.

Tabela 3- Propriedades mecânicas da liga Ti6Al4V (continuação) (adaptado de [64,65])

Material	E (GPa)	E_c (GPa)	σ_{cc} (GPa)	G (GPa)	ν	ρ (g/cm ³)	Dureza Vickers (GPa)
Ti6Al4V	110	113	988.1	41-45	0.26-0.36	4.43	3.62

3.5.3 Aplicações clínicas do Titânio e suas ligas

A aplicação do titânio em dispositivos médicos, cirúrgicos e dentários foi baseada no avanço dos processos de fabrico no pós Segunda Guerra Mundial, como resultado de requisitos mais rigorosos exigidos pela indústria aeroespacial e militar. O aumento da utilização de titânio e suas ligas como biomateriais resulta do seu baixo módulo de elasticidade, da superior biocompatibilidade e uma melhor resistência à corrosão, quando comparado com ligas mais convencionais de aço inoxidável e ligas à base de cobalto. Estas propriedades atraentes foram a força impulsionadora para a introdução precoce de ligas α (cpTi) e $\alpha + \beta$ (Ti-6Al-4V) bem como para o desenvolvimento mais recente de ligas modernas à base de Ti e ligas de titânio β metastáveis ortopédicas. As aplicações de titânio e suas ligas podem ser classificadas de acordo com as suas funcionalidades biomédicas.

O titânio e as suas ligas são comuns em implantes cardiovasculares devido às suas propriedades únicas. Anteriormente este material era aplicado em próteses de válvulas de coração, revestimento de *pacemakers*, corações artificiais e dispositivos circulatórios. Recentemente, tem sido dada uma atenção considerável ao uso da liga de Titânio-Níquel com memória de forma (NITINOL) em dispositivos intravasculares, como por exemplo, stents e molas de oclusão. As vantagens da utilização deste material em aplicações cardiovasculares são por exemplo, o facto de o titânio ser resistente, inerte e não-magnético.

É uma prática comum substituir cirurgicamente os tecidos duros danificados por substitutos artificiais. Devido às propriedades desejáveis anteriormente mencionadas, o titânio e as suas ligas são amplamente usados como substitutos de tecidos duros nos ossos, articulações e implantes dentários. Neste caso, o baixo módulo de elasticidade deste material é geralmente visto como uma vantagem biomecânica, uma vez que um módulo de elasticidade baixo pode resultar numa diminuição do fenómeno de *stress-shielding*.

Uma das aplicações mais comuns do titânio e suas ligas é na articulação artificial da anca, onde tanto pode ser aplicada nos componentes de deslizamento (cabeça femoral e cúpula acetabular) como na haste. Além de ossos artificiais, articulações e implantes dentários, o titânio e as suas ligas são frequentemente utilizados em osteossíntese, como fratura-fixação de osso. A fratura óssea desativa a função do membro lesado e, portanto, pretende-se que haja uma recuperação rápida e total, sendo esta possível por osteossíntese, um método de tratamento da fratura óssea através de meios cirúrgicos [66].

Implantes típicos para a osteossíntese incluem parafusos para ossos, placas ósseas (Figura 12), implantes maxilo-faciais, etc.

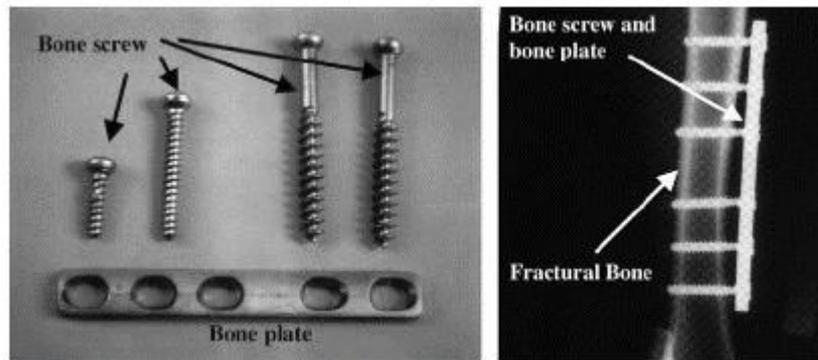


Figura 12- Parafusos e placas ósseas (adaptado de [66])

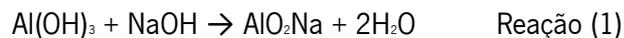
O titânio e as suas ligas com superfícies rugosas ou superfícies bioativas podem melhorar a deposição de apatite promovendo a osteointegração, em consequência da forte ligação ao osso reduzindo assim movimentos que possam de certa forma prolongar o processo de cicatrização do osso.

3.5.4 Alumina e sua composição

Os cerâmicos são materiais inorgânicos, não metálicos, formados por elementos metálicos e não metálicos, que se ligam entre si principalmente por ligações iônicas e/ou covalentes. Citando alguns exemplos destes materiais temos os carbonetos, os nitretos, óxidos, silicatos, etc. [67].

A Alumina é um dos cerâmicos mais importantes e é o único cerâmico óxido utilizado na forma de cristal único. Composto quimicamente por Alumínio e Oxigênio, é um cerâmico altamente insolúvel e termicamente estável. A alumina tem uma condutividade térmica relativamente elevada para um material cerâmico, embora seja um isolante elétrico [68]. A bauxite é a matéria-prima da alumina, sendo que este minério contém γ -Al(OH)₃, que é a fase estável do Al(OH)₃, a temperatura e pressão constantes [69].

Os hidróxidos de alumínio são separados da bauxite através do processo de Bayer, no qual esses hidróxidos são dissolvidos em hidróxido de sódio para assim serem separados de outros constituintes desnecessários da bauxite. A reação de dissolução ocorre a cerca de 285 °C e a uma pressão de 200 atm, sendo ela:



A solução que contém NaAl(OH)₄ é separada das outras impurezas sólidas por decantação e filtração, sendo o soluto arrefecido a 55 °C. A alumina dissolvida é recuperada através da precipitação de cristais Al₂O₃.3H₂O como se segue:



A cristalização do hidrato de alumina é um processo complexo que envolve nucleação, crescimento e aglomeração. A temperatura, concentração de hidróxido de sódio e os grãos de *gibbsite* (γ -Al(OH)₃) são condições que influenciam o tamanho de partícula e as impurezas da alumina produzida. As estruturas cristalinas obtidas dependem também da técnica usada no processo.

Numa última etapa do processo de Bayer, a alumina é concebida por calcinação de Al₂O₃.3H₂O em fornos rotativos inclinados. Ao ocorrer a libertação de grandes quantidades de vapor de água entre 250 e 400 °C fluidifica a alumina. Entretanto ocorre a transformação exotérmica em alfa alumina, a 1000/1250 °C, fenómeno que faz aumentar ainda mais a temperatura. A *gibbsite* deve permanecer à temperatura de transformação durante 1 hora, para assim se poder transformar em α -alumina. As características da alumina calcinada modificam e dependem muito das condições de calcinação. O hidróxido de sódio é a principal impureza da alumina produzida durante o processo de Bayer, a qual não

é desejável. A impureza pode ser removida por lavagem hidratada ou pela utilização de sílica. Como produto final do processo de Bayer obtém-se a alumina calcinada, produzida sob a forma de aglomerados de grãos de α -alumina cujo tamanho, tipicamente, varia de 0,5 a 10 μm [70].

3.5.5 Propriedades da Alumina

Os materiais cerâmicos tradicionais acabaram por conquistar lugares de destaque em diferentes setores industriais e artísticos devido a propriedades como baixa densidade, resistência à corrosão e a temperaturas elevadas. O despertar do interesse por estes materiais cedo conduziu à produção de peças técnicas em cerâmica pelos industriais, devido a particulares propriedades como a resistência à corrosão e a temperaturas elevadas. No entanto, foram-se deparando com um grande problema destes materiais, a sua fragilidade, impulsionando a investigação de soluções para combater os baixos valores de tenacidade. Apesar de já se terem conseguido melhorias, para certos tipos de aplicações técnicas estes valores estão ainda aquém das necessidades [67].

A alumina exibe o comportamento típico de deformação de um sólido quebradiço. Quando a tensão é aplicada a deformação elástica é imediata, e completamente reversível quando a tensão é removida. À medida que a temperatura aumenta o módulo de elasticidade da alumina policristalina diminui (como demonstrado na Tabela 4) sendo que em consequência do aumento dos deslocamentos atômicos há uma redução da força de adesão [69].

Tabela 4- Relação da temperatura com o Módulo de Young para a alumina policristalina (adaptado de [69])

Temperatura (°C)	Módulo de Young (GPa)
25	403
500	389
1000	373
1200	364

O facto de existirem planos de deslizamento independentes, ligações iónicas e/ou covalentes, torna a alumina num material duro e frágil com pouca tenacidade e ductilidade. É um bom isolante térmico e eléctrico devido à ausência de eletrões livres. Possui uma temperatura de fusão bastante elevada

e grande estabilidade química, o que lhe confere uma boa resistência à corrosão [67]. Na Tabela 5 estão listadas algumas das propriedades de maior interesse relativas ao monocristal de alumina.

Tabela 5- Propriedades físicas/mecânicas do monocristal de alumina (adaptado de [71])

Ponto de fusão	2053 °C
Densidade	3960 kg/m ³ (25 °C)
Módulo de Young	435 GPa (25 °C)
Módulo de corte	175 GPa (25 °C)
Coefficiente de Poisson	0.27-0.30
Resistência à flexão	1035 MPa (paralelo ao eixo c)
	760 MPa (perpendicular ao eixo c)
Resistência à compressão	~ 2 GPa (25 °C)
Dureza	1900 Knoop (paralelo ao eixo c)
	2200 Knoop (perpendicular ao eixo c)

Em relação às propriedades químicas, a alumina é insolúvel em ácidos inorgânicos à temperatura ambiente, não é afetada pela exposição atmosférica, marinha e *in vivo*, devido a ser não-trombogénico e não-reativo com os fluidos corporais [71].

3.5.6 Aplicações clínicas da alumina

As variadas aplicações da alumina são devidas à sua abundância e múltiplas formas, não esquecendo algumas propriedades interessantes deste material como a estabilidade, pureza, refratariedade e inércia química. Com especial interesse nas aplicações médicas a alumina dispõe de qualidades intrínsecas dos biomateriais. Como já foi referido anteriormente, a alumina é uma substância inerte e à temperatura ambiente é insolúvel em todos os reagentes químicos comuns. Beneficia de uma excelente resistência ao desgaste e, quando polida oferece um elevado acabamento superficial. Assim, a alumina é utilizada em implantes dentários, em substituição de articulações artificiais e, a alumina porosa é usada como espaçador ósseo. Ainda na área biomédica, a alumina também é aplicada em implantes cocleares (aparelhos auditivos), no fabrico de tubos médicos e outros produtos científicos [70].

4. BIOTRIBOLOGIA DA ARTICULAÇÃO COXO-FEMORAL

4.1 Tribologia

O termo *Tribologia* deriva do radical grego “tribos” (esfregar-friccionar) e do sufixo “logos”, que significa “estudo”. Trata-se de uma ciência multidisciplinar a qual engloba áreas como a mecânica, física, química e as ciências dos materiais. O termo foi adotado em 1966, sendo acompanhado de uma definição que se refere à tribologia como a “ciência e tecnologia de interação entre superfícies em movimento relativo e práticas relacionadas” [72]. A tribologia engloba três conceitos fundamentais: atrito, desgaste e a lubrificação.

Com a evolução dos tempos, foi-se reconhecendo a importância da lubrificação na diminuição do atrito, para que o desgaste seja cada vez menor. O atrito é conhecido como a resistência ao deslizamento ou rolamento, resultando da interação entre a área real de contacto de dois corpos sólidos [73]. A energia dissipada pelo atrito normalmente é convertida em energia térmica e/ou pode ocorrer quebra de ligações entre moléculas, sendo possível verificar em certas circunstâncias a ocorrência de perdas de material, ou seja, desgaste.

Para mover um corpo sobre a superfície oposta é necessário aplicar uma força tangencial, paralela à direção do movimento com a mesma magnitude da força de atrito. O coeficiente de atrito estático equivale à razão entre a força de atrito e a carga normal aplicada, sendo que esta relação caracteriza a primeira lei do atrito. O atrito estático representa a resistência que é necessária vencer para iniciar o movimento, já a força tangencial necessária para se manter o movimento relativo entre os dois corpos designa-se por atrito cinético.

O desgaste é devido a ações mecânicas ou químicas e é habitualmente definido como a perda progressiva de material de uma superfície em movimento relativo. A lubrificação, normalmente proporcionada pela presença de um fluido na interface de contacto, determina os fenómenos de atrito e desgaste do tribossistema. Estes fenómenos são minimizados à medida que a área de contacto entre superfícies é reduzida, dependendo sempre do regime de lubrificação, das propriedades do lubrificante e da geometria das superfícies em contacto. Quando são estudados sistemas tribológicos do corpo humano sob o ponto de vista do atrito, desgaste e lubrificação, o termo técnico mais correto a utilizar na designação desta temática deve ser *biotribologia* [74].

4.2 Comportamento tribológico da articulação da anca

Com a firme implementação da disciplina científica (Tribologia), a lubrificação das articulações naturais e a sua relação com o atrito e o desgaste, isto é, a biotribologia surgiu como uma área interessante e controversa. O avanço do conhecimento nesta área acabou por conduzir à investigação dos mecanismos da lubrificação. Os primeiros estudos propuseram mecanismos de lubrificação muito diversos tais como lubrificação hidrodinâmica, elastohidrodinâmica, mista, limite, *weeping*, flutuação, osmótica, gel sinovial, *film squeeze*, *boosted*, lubrificação lipídica e eletroestática [73].

Como já foi referido anteriormente, a cartilagem natural é extremamente resistente, mas pode ser danificada por múltiplos fatores como no caso de certas doenças, especialmente a osteoartrite, a ocorrência de traumatismo ou sobrecarga [75]. A cartilagem articular encontra-se nas extremidades dos ossos que formam as articulações e tem como principais objetivos a diminuição do atrito quando existe movimento entre as superfícies das estruturas ósseas e funciona como absorvedor de choques provocados pelas forças de compressão. No caso da osteoartrite, a cartilagem acaba por ficar deteriorada e assim as suas funções, particularmente a minimização do atrito e do desgaste, ficam comprometidas sendo necessária intervenção cirúrgica para substituir a articulação [75].

As articulações naturais podem sofrer desgaste resultante da fricção entre os corpos em contacto a nível da cartilagem articular. Quando na junta da anca a cartilagem se encontra em bom estado e o fluido sinovial se encontra disponível no contacto entre a cabeça do fémur e a componente acetabular, o deslizamento entre as duas superfícies é otimizado, não se verificando desgaste significativo. Em termos de coeficiente de atrito, as articulações naturais em presença de fluido sinovial exibem valores muito baixos, na ordem de 0.005-0.02 [76]. Quanto a pressões no contacto osso-cartilagem, quando apresentam um comportamento rígido, ou seja, não ocorre deformação, são na ordem de 2 MPa [76].

Comparativamente com as articulações artificiais, por mais desenvolvidas que se apresentem na atualidade, qualquer articulação natural saudável proporciona ainda valores de atrito e desgaste muito inferiores [75]. Assumem por isso grande relevância os estudos com vista ao desenvolvimento de novos materiais avançados para implantes articulares e, em particular, a sua caracterização tribológica.

4.3 Tribologia dos materiais para próteses articulares

O fenómeno do atrito pode surgir da adesão entre as superfícies através do estabelecimento de ligações entre átomos, como se encontra evidenciado na Figura 13. A intensidade da adesão depende essencialmente do tipo de ligações estabelecidas entre as superfícies em contacto, da capacidade de deformação do material (área real de contacto), do nível de oxidação das superfícies, adsorção de moléculas e contaminantes presentes na interface.

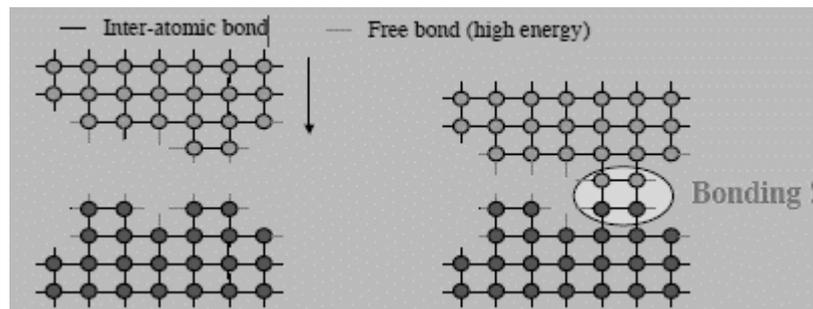


Figura 13- Estabelecimento de ligações entre as superfícies (adaptado de [76])

A origem do atrito pode advir também de deformação nas superfícies interagentes durante o deslizamento. Quando, por exemplo, um indentador duro desliza sobre uma superfície metálica há arrastamento de material e pode ocorrer arrancamento desse material configurando neste caso a ocorrência de desgaste por abrasão, encontrando-se estes fenómenos exemplificados na Figura 14. A deformação depende basicamente da geometria do indentador e da dureza dos materiais em contacto.

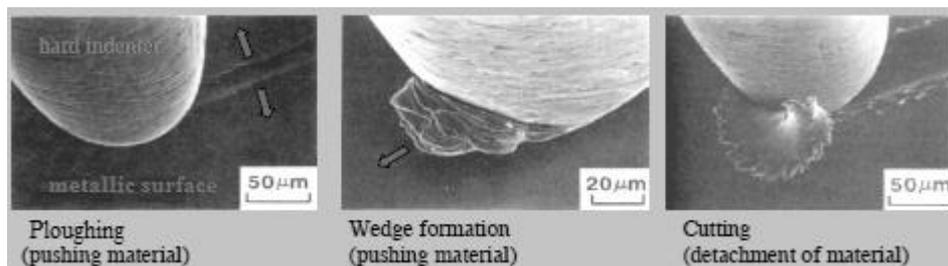


Figura 14- Exemplos de modos de deformação (adaptado de [76])

O atrito é um fenómeno dependente do sistema, ou seja, está subordinado ao contra corpo que desliza sobre o material, à configuração do contacto e ao ambiente circundante, sendo que é diferente operar na presença de um ambiente em que possa variar a pressão, a humidade bem como a presença de um lubrificante.

Tal como o atrito, o desgaste não é uma propriedade intrínseca do material, manifestando-se como uma complexa resposta do material a solicitações induzidas pelo sistema onde opera. É possível distinguir quatro mecanismos fundamentais de desgaste: por adesão (Figura 15), abrasão (Figura 16), fadiga superficial (Figura 17) e desgaste triboquímico (Figura 18). Os fatores críticos do desgaste por adesão incluem o valor da área real de contacto, o tipo de ligações entre as superfícies (iônicas, covalentes, metálicas, Van Der Waals), contaminação e nível de oxidação da superfície.

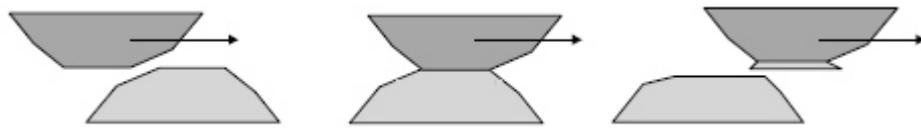


Figura 15- Exemplificação do mecanismo de desgaste por adesão (adaptado de [76])

O desgaste por abrasão envolve os seguintes fatores críticos: rácio de dureza entre o material que sofre abrasão e o material indentador, e rugosidade superficial do material indentador.

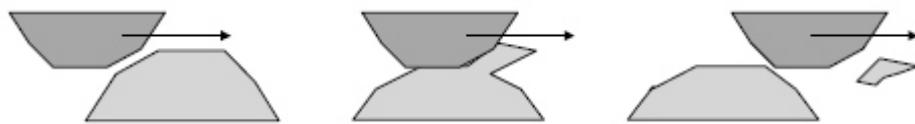


Figura 16- Exemplificação do mecanismo de desgaste por abrasão (adaptado de [76])

O desgaste por fadiga superficial deriva da existência de repetidos ciclos de carregamento e descarregamento e apresenta como fatores críticos o nível de tensão máxima que ocorre no contacto e o número de ciclos de carga acumulados. Depende ainda da resistência à fadiga do material envolvido no contacto, de defeitos existentes na superfície ou subsuperficialmente e das tensões residuais que possam existir.

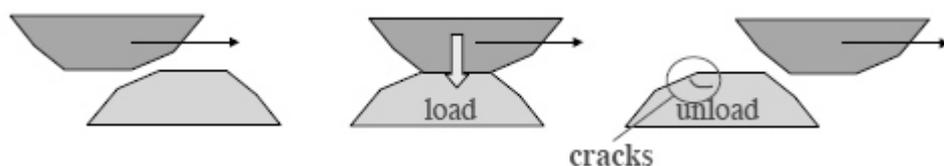


Figura 17- Exemplificação do mecanismo de desgaste por fadiga (adaptado de [76])

O desgaste triboquímico ocorre através da remoção das camadas reativas (normalmente óxidos), exibindo como fatores críticos as propriedades mecânicas da camada reativa, a cinética das reações, a cinemática e o nível de tensões no contacto.

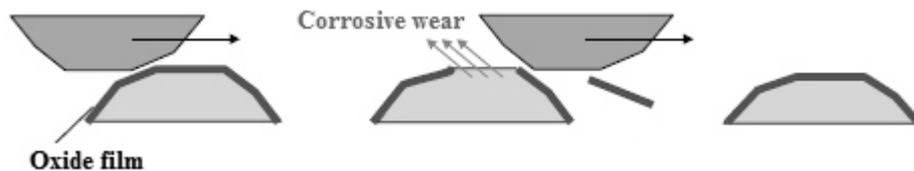


Figura 18- Exemplificação do mecanismo de desgaste triboquímico (adaptado de [76])

A lubrificação no contexto da biotribologia, tal como em qualquer outra situação, é fundamental na diminuição do atrito e do desgaste [76]. Por outro lado, a resistência ao desgaste tem um papel fundamental na determinação da longevidade das próteses articulares.

4.3.1 Tribologia de próteses metal-metal

O estudo das propriedades tribológicas dos biomateriais metálicos desperta grande interesse e torna-se muito útil na atualidade, na medida em que este tipo de materiais com aplicações clínicas continua a ser amplamente utilizados em próteses e implantes articulares. Os implantes metálicos apresentam uma resposta *in vivo* com sinais de degeneração devendo-se à destruição da camada de óxido protetora. Os sinais de corrosão e resistência ao desgaste podem ser melhorados com a implementação de técnicas de modificação superficial como a técnica de feixe de iões [77].

Walker [78] destaca o desgaste abrasivo, o desgaste por adesão e fadiga entre as superfícies de deslizamento de materiais metálicos como os mecanismos de desgaste predominantes. Os motivos pelos quais os mecanismos acima referidos se verificam são devido a: variações da dureza das superfícies, maus acabamentos superficiais e deformações ou porosidade subsuperficial devido aos processamentos por fundição [73].

A liga cobalto-crómio-molibdénio (CoCrMo) tem sido bastante utilizada em próteses da anca. Utilizando uma componente femoral em CoCrMo em deslizamento contra uma esfera em CoCrMo, na presença do lubrificante de carboximetilcelulose (CMC), foi obtido para o coeficiente de atrito o valor 0.28 [79]. Noutro estudo, a taxa de desgaste linear para o par próprio CoCrMo-CoCrMo variou entre 0.003 e 0.01 mm/ano [76].

Embora as próteses de pares metálicos apresentem taxas de desgaste relativamente baixas, os sistemas metálicos rígidos e as debilidades referentes ao *design* deste tipo de dispositivos biomédicos apresentam ainda inconvenientes consideráveis, pelo que se tornam necessários desenvolvimentos a nível dos materiais utilizados e do seu comportamento tribológico.

4.3.2 Tribologia de próteses metal-polímero

Embora as articulações artificiais da anca tenham surgido há mais de 100 anos, apenas os últimos 50 anos foram marcantes pelos interessantes desenvolvimentos na área. Um dos marcos mais importantes foi a implementação do conceito de artroplastia de baixo-atrito por Charnley, que originalmente considerou um componente femoral em aço inoxidável, com uma cabeça de diâmetro 22.225 mm, deslizando contra uma cúpula acetabular de PTFE. Acabou por se verificar um desgaste extremamente elevado do PTFE, tornando pouco duradouro o par articular [79]. O desgaste melhorou consideravelmente com a substituição do PTFE pelo polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE), sendo confirmado num estudo envolvendo 2000 articulações de Charnley [80] que cerca de 77% delas ainda funcionavam passados 25 anos. Atualmente a maior falha das próteses é a perda da articulação causada por osteólise tanto no acetábulo como na componente femoral. Ao reduzir a taxa de desgaste do UHMWPE, conseqüentemente, reduz-se a resposta biológica do corpo, aumentando o tempo de vida das próteses.

Tipicamente os pares metal-polímero apresentam valores de coeficiente de atrito na ordem de 0.03 a 0.1, medidos em simuladores de anca.

Utilizando um componente femoral em CoCrMo em deslizamento contra um componente acetabular em UHMWPE sob um carregamento dinâmico (mínimo 100 N, máximo 2000 N) sujeito a um deslocamento sinusoidal de 25 ° de amplitude e frequência de 0.8 Hz, na presença da solução CMC como lubrificante, verificaram-se valores de atrito na ordem dos 0.03 [79].

Fisher e Dowson [81] concordaram que o *design* e geometria das próteses têm influência tanto na distribuição de tensões como nos aspetos tribológicos. Um número significativo de fatores como o material utilizado, contra corpo, rugosidade superficial, tensão de contacto, lubrificação, velocidade de deslizamento e a duração do teste acaba por determinar o coeficiente de desgaste dos triboelementos poliméricos [73].

As superfícies dos materiais poliméricos estão normalmente sujeitas a três mecanismos de desgaste: abrasão, adesão e fadiga. A discussão dos mecanismos é feita neste caso em função da produção de partículas de desgaste.

Verificou-se que um aumento da rugosidade superficial de 0.01 para 0.1 μm de materiais poliméricos resulta num aumento da taxa de desgaste cerca de 13 vezes mais [81]. Outras investigações [82] observaram o comportamento de UHMWPE com diferentes acabamentos superficiais em deslizamento contra aço. Concluiu-se que as superfícies texturizadas reduzem 42% o coeficiente de atrito comparativamente com as superfícies não padronizadas. Estes resultados podem estar relacionados com o facto de as superfícies texturizadas funcionarem como reservatórios de lubrificante e reterem as partículas de desgaste, diminuindo assim o desgaste abrasivo a três corpos.

Xiong [83] testou as propriedades tribológicas de UHMWPE reforçado com fibras de carbono contra aço inoxidável. Foram encontradas evidências de aumento da dureza do compósito com o aumento do teor de fibras de carbono, diminuindo a quantidade de partículas de desgaste formadas durante os testes. Em condições de lubrificação verificou-se uma diminuição do coeficiente de atrito, tendo sido verificado o inverso para condições a seco. Imagens de SEM confirmaram o desgaste abrasivo e o desgaste por adesão como mecanismos dominantes neste tipo de materiais compósitos.

4.3.3 Tribologia de próteses cerâmicas

Os materiais cerâmicos utilizados em próteses totais da anca apresentam, entre outras excelentes características, taxas de desgaste extremamente reduzidas associadas a baixo coeficiente de atrito.

Dowson [84] estudou o desempenho tribológico de cabeças femorais cerâmicas e metálicas. Concluiu que as cabeças femorais cerâmicas superam o desempenho das cabeças femorais metálicas.

As cabeças femorais em alumina, de um modo geral, resultam numa redução de aproximadamente 50% no desgaste do par oponente em UHMWPE comparativamente às cabeças femorais metálicas [73].

Outros estudos do mesmo autor [84] permitiram avaliar o comportamento tribológico de cerâmicos contra polímeros. Inicialmente foram realizados testes de desgaste alumina/polietileno na configuração pino-disco na ausência de lubrificação. Foram obtidos valores para o coeficiente de atrito entre 0.30 e 0.40, com coeficiente de desgaste na ordem de $1.7 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N.m}$. Repetindo as mesmas condições de teste e pares de materiais na presença de água destilada como lubrificante, verificou-se que nestas

condições de lubrificação a taxa de desgaste foi muito menor do que em deslizamento seco, apresentando ainda a taxa de desgaste tendência para baixar ao longo da duração de teste [84].

O tratamento superficial do UHMWPE com aplicação de íons azoto reduziu os valores da taxa de desgaste entre 10-44% com o aumento da dose de íons aplicada, tanto em condições de lubrificação como sem presença de lubrificante e contra uma esfera de zircónia. No entanto, apesar do polímero tratado superficialmente ter apresentado um aumento da resistência ao desgaste com o aumento da dose de íons, os seus valores de taxa de desgaste foram sempre superiores cerca de 1.8 a 4.5 vezes face ao polímero não tratado ($K = 1 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$) em condições de ausência de lubrificação [85] e o desgaste por abrasão foi o mecanismo de desgaste predominante.

O par alumina-alumina foi investigado sob o efeito de lubrificante CMC e apresentou valores de coeficiente de atrito em torno de 0.002 [79].

5. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

No presente capítulo são referidos os materiais e as metodologias utilizadas durante a execução do projeto tendo em vista o cumprimento dos objetivos pré-estabelecidos. São relatados o processo de fabrico dos materiais, a caracterização morfológica e mecânica, a preparação das amostras e os testes tribológicos realizados na configuração pino-placa.

No projeto foram alvo de estudo uma liga metálica (Ti6Al4V) e vários materiais compósitos com base na mesma liga e incorporando diferentes tipos de partículas cerâmicas de alumina. Assim, além da liga Ti6Al4V, foram considerados um compósito com matriz de liga Ti6Al4V contendo 2,5% de partículas esféricas de Al_2O_3 com dimensões compreendidas entre 20 e 50 μm , um compósito com matriz de liga Ti6Al4V contendo 2,5% de partículas, com dimensões variáveis entre 20 e 50 μm , de Al_2O_3 funcionalizadas pelo seu revestimento com uma película de Ti6Al4V e um compósito com matriz de liga Ti6Al4V contendo 2,5% de partículas com forma irregular de Al_2O_3 de dimensões iguais ou inferiores a 50 μm . Foi utilizado como corpo oponente uma esfera de alumina com 10 mm de diâmetro. As várias etapas do trabalho cumpridas encontram-se apresentadas no organograma da Figura 19. Para identificação dos diferentes materiais compósitos processados e caracterizados no âmbito deste estudo, adotou-se a seguinte nomenclatura:

CNRE - Compósito não-revestido (Ti6Al4V+2,5% Al_2O_3 com partículas esféricas)

CRE - Compósito revestido (Ti6Al4V+2,5% Al_2O_3 com partículas esféricas revestidas por Ti6Al4V)

CNRI - Compósito não-revestido (Ti6Al4V+2,5% Al_2O_3 com partículas de forma irregular)

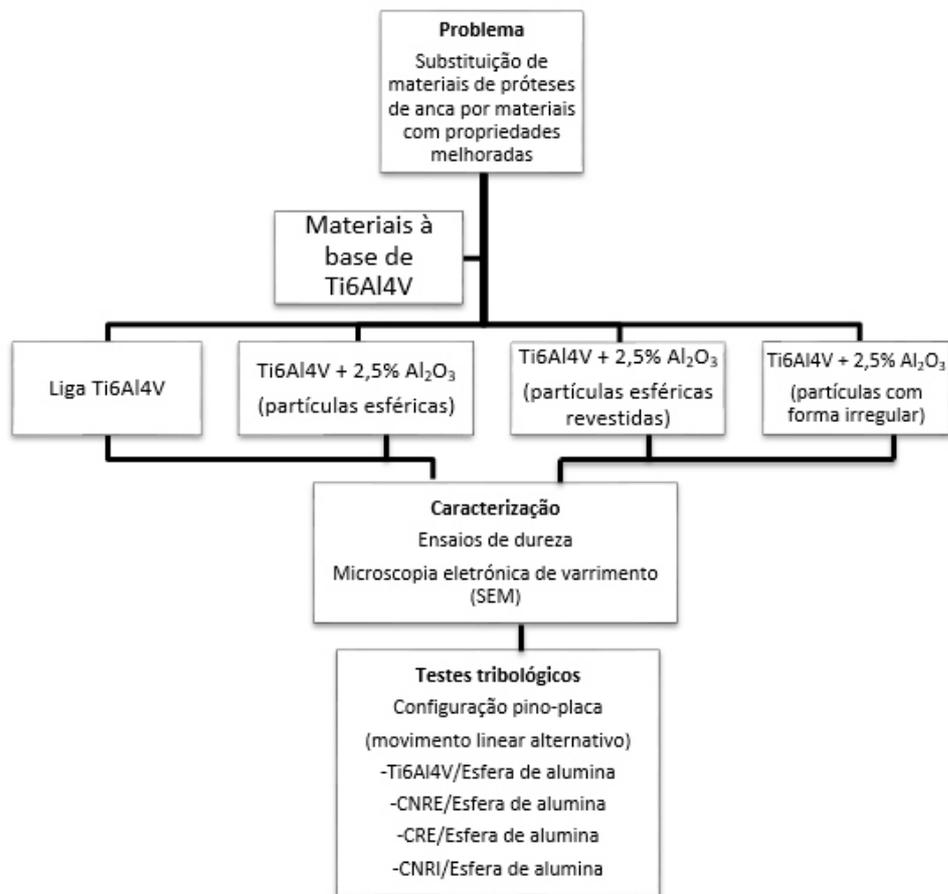


Figura 19- Organograma das etapas do projeto

5.1 Materiais e a sua preparação

Todos os materiais utilizados para este projeto foram produzidos pela técnica de *hot-pressing* no Laboratório de Micro Fabricação e Sistemas Integrados, Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade do Minho.

5.1.1 Produção das amostras

Os quatro tipos de materiais diferentes foram processados recorrendo à técnica de prensagem a quente, HP (*hot-pressing*). Procedeu-se à produção de um total de 12 amostras (3 amostras para cada tipo de material), de forma paralelepípedica, e com dimensões 8 x 43 x 3 mm. Todas estas amostras se destinaram aos testes de caracterização mecânica e tribológica. A funcionalização das partículas de

alumina utilizadas como reforço no compósito CRE foi efetuada recorrendo à técnica de deposição física em fase vapor (PVD).

O processamento por HP exigiu a construção de uma matriz de grafite, constituída por várias peças conforme se mostra na modelação numérica representada na Figura 20, na qual foram colocados os pós a sinterizar. Este sistema com peças em grafite é composto pelos seguintes elementos:

- Anel exterior;
- Dois semi-cilindros;
- Dois punções;
- Duas patelas de igual espessura que encaixam nos punções, servindo de base inferior e superior ao sistema;

Todos os elementos têm encaixe uns nos outros formando o sistema utilizado como molde no processamento dos materiais. Os componentes mais críticos deste sistema foram as patelas, uma vez que são as zonas de primeiro contacto com a pressão aplicada pela prensa hidráulica, tendo por diversas vezes sofrido rotura.

De forma a tornar mais perceptível o sistema de processamento das amostras, recorreu-se ao *software SolidWorks* para realizar os modelos 3D que se apresentam na Figura 20 e na Figura 21. Na Figura 20 está apresentada a vista em corte da matriz de grafite com o detalhe a azul da zona onde a amostra é sinterizada.

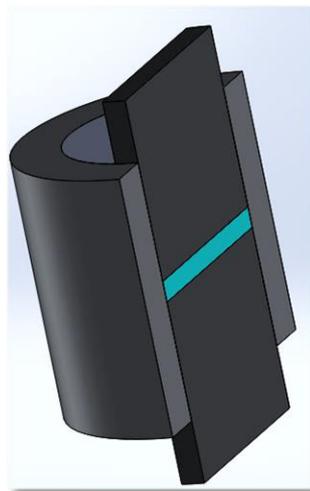


Figura 20- Modelação numérica do sistema de grafite (representação em corte) evidenciando ao centro o volume onde a amostra paralelepípedica é produzida

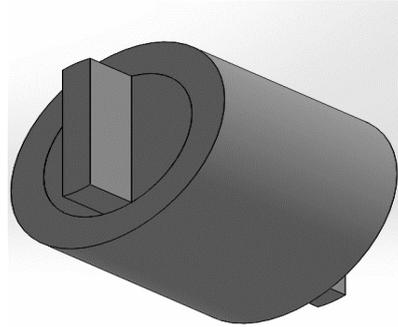


Figura 21- Modelação 3D do sistema completo de sinterização construído em grafite

De seguida, com recurso a figuras, passam a analisar-se as partes integrantes do sistema de processamento, ou seja, os equipamentos envolvidos na obtenção de amostras. No equipamento de *hot-pressing*, cujo aspeto geral se apresenta na Figura 22, a pressão foi aplicada através uma prensa hidráulica manual, identificada com o algarismo 1, a qual era acionada através de um pedal de mão. O vácuo necessário foi gerado por meio de uma bomba de vácuo primário, *Alcatel*, modelo *AM 653239*, identificada na Figura 22 com o algarismo 2. A temperatura de processamento das amostras foi obtida com recurso a um forno de indução, representado pelo algarismo 3 e cuja bobine se encontra ilustrada em detalhe na Figura 23.



Figura 22- Equipamento de *hot-pressing* (aspeto geral)



Figura 23- Detalhe da bobine de indução no equipamento de *hot-pressing*

A evolução da temperatura no decurso das etapas de processamento pôde ser acompanhada através do monitor de um computador, conforme se exemplifica na Figura 24. Para o efeito, procedeu-se à aquisição de dados a partir de um termopar localizado no molde na zona de processamento.

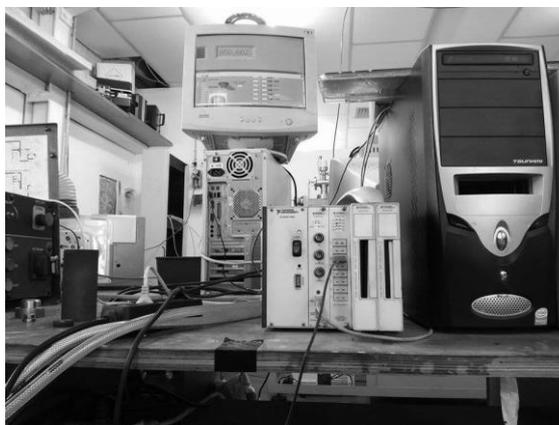


Figura 24- Leitor de sinal do termopar e monitor – Equipamento de *hot-pressing*

Ao longo do processo de sinterização por HP foram executados diversos procedimentos, descrevendo-se em seguida os principais:

- 1- Limpeza de todos os componentes de grafite utilizados no processamento;
- 2- Pintura do molde de grafite com tinta de zircónia (Figura 25). A pintura do interior dos componentes evita a difusão de carbono da grafite para a amostra, enquanto que a tinta no exterior do componente tem como objetivo amenizar as perdas térmicas por radiação;

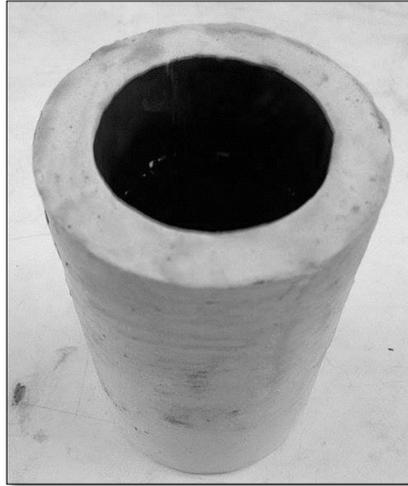


Figura 25- Pintura do molde de grafite com tinta de zircónia

- 3- Pesagem da massa de pó(s) a sinterizar;
- 4- Introdução do(s) pó(s) no local específico do molde;
- 5- Aplicação de uma carga de compressão no sentido de acomodar o pó;
- 6- Introdução do molde no equipamento;
- 7- Acionamento do forno de indução para se iniciar o aquecimento;
- 8- No momento em que é atingida a temperatura desejada para o processo de sinterização aplica-se a pressão pretendida;
- 9- A cada dois minutos verifica-se a pressão aplicada por leitura num manómetro. Caso a pressão sofra alguma queda relativamente ao valor desejado, volta-se a aplicar mais pressão de forma a estabelecer o ajuste adequado;
- 10- Realização do ciclo térmico previamente definido;
- 11- Após o término do ciclo térmico de processamento, desliga-se o forno e alivia-se a pressão para um valor muito próximo de zero (não se reduz a zero pelo facto do sistema necessitar de um valor mínimo de pressão no vedante do subsistema que gera o vácuo).
- 12- Quando no arrefecimento a temperatura do termopar atinge um valor inferior a 50 °C desliga-se a bomba de vácuo e extrai-se o molde de grafite;
- 13- Para finalizar o processamento, retira-se a amostra do molde recorrendo a uma prensa hidráulica, obtendo-se assim uma amostra paralelepípedica sinterizada.

5.1.1.1 Condições de processamento

A fim de viabilizar a comparação de resultados entre os diferentes materiais processados, os parâmetros de processamento por HP foram os mesmos para todas as amostras. Conforme referido anteriormente, foram processadas três amostras por cada um dos quatro materiais em estudo. Na Figura 26 apresenta-se o ciclo térmico e de pressão adotado no processamento por HP para todas as amostras.

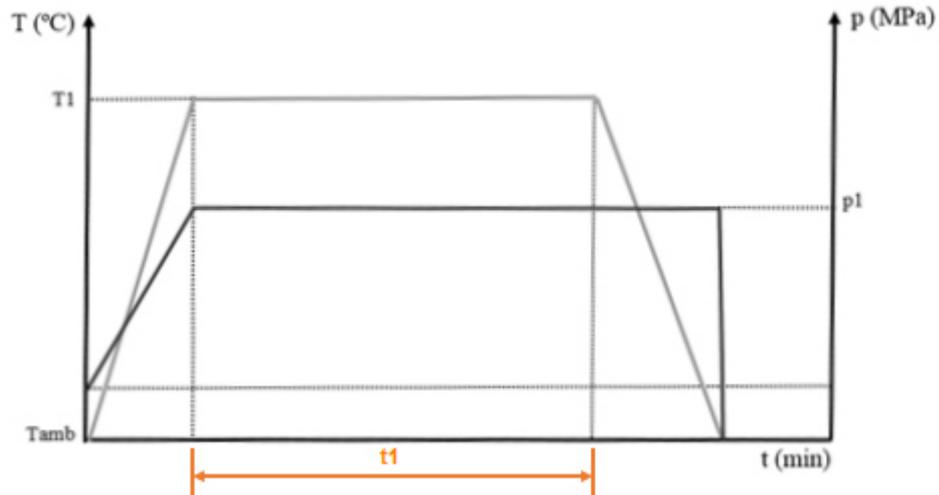


Figura 26- Ciclo térmico e de pressão adotado no processamento por *hot-pressing*

Através do gráfico da Figura 26 é possível constatar em detalhe as condições de processamento utilizadas, as quais passam a ser apresentadas conforme se segue:

- t_1 – Tempo de aplicação de carga e temperatura constantes ($t_1 = 35$ min.);
- T_1 – Valor de temperatura estável durante t_1 ($T_1 = 1175$ °C);
- p_1 – Valor de pressão estável durante t_1 ($p_1 = 500$ MPa).

5.1.2 Desbaste e polimento das amostras

Após o processamento as amostras carecem de uma preparação, devido essencialmente a duas razões:

- Primeiramente porque após o processamento as superfícies das amostras apresentam muitas vezes elevada rugosidade superficial bem como imperfeições de natureza diversa;
- Em segundo lugar, a preparação das amostras tem como finalidade atingir um elevado grau de polimento, reproduzível de amostra para amostra e com superfícies espelhadas. Deve ainda

garantir amostras com faces planas e paralelas, sendo estas exigências requeridas para a observação ao microscópio ótico, bem como para a maioria dos testes mecânicos e testes tribológicos.

O processo de desbaste da face foi executado numa polidora *MECAPOL P260*, ilustrada na Figura 27, tendo consistido na utilização de lixas com granulometrias decrescente a partir de 120, 220, 320, 800, 1200, 1500, 2500 e 4000.



Figura 27- Equipamento de desbaste e polimento

Visto que a profundidade dos sulcos introduzidos por cada lixa é diretamente proporcional à granulometria das partículas abrasivas que a constituem, a sequência das etapas de desbaste resulta na diminuição gradual afetada pelos sulcos. Em cada etapa de desbaste, a superfície da amostra foi pressionada contra a lixa fazendo um movimento de vaivém ao longo do seu raio. A pressão sobre a amostra deve ser controlada, pois requer alguma atenção na forma em como é aplicada de modo a evitar “planos” e/ou sulcos profundos. Durante este processo é aplicada água corrente para remover as partículas que se vão libertando, impedindo-as de danificar a amostra. A água para além de funcionar como fluido de limpeza tem o papel de lubrificante e meio de arrefecimento, evitando assim modificações na estrutura da amostra resultantes do aumento da temperatura por atrito. Para cada lixa o desbaste é realizado segundo uma direção perpendicular à da anterior, tendo como objetivo a eliminação dos sulcos resultantes dessa operação tal como se pretende mostrar na Figura 28.

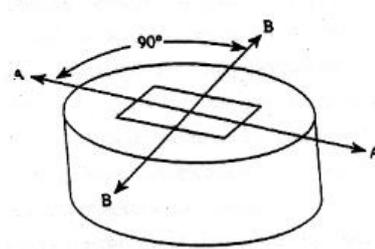


Figura 28- Rotação da amostra a cada troca de lixa

O resultado final desta operação deverá ser uma superfície sem riscos e manchas perceptíveis à vista desarmada.

A operação de polimento foi efetuada num pano macio (feltro, nylon, seda) sobre o qual foi espalhado um material abrasivo, um *spray* de diamante (*DP-Spray, M, Struers*) de 1 μm , juntamente com a presença de um óleo lubrificante (*DP-Lubricant Blue, Struers*) adequado a esta granulometria. O óleo lubrificante permite reduzir o atrito e contribui para a distribuição das partículas de abrasivo no pano. A operação de polimento tem como propósito atribuir à superfície do material um aspeto espelhado.

5.2 Testes tribológicos

5.2.1 Preparação do contentor de lubrificante

Para tornar possível a realização dos testes planeados na presença de uma solução salina como lubrificante à temperatura de 37 °C, foi utilizado um contentor em liga de alumínio, Figura 29, desenvolvido no âmbito de um trabalho anterior em conformidade com o tribómetro utilizado.

Com este contentor é possível reter o líquido lubrificante em todo o redor da amostra sob avaliação e assegurar a sua submersão no fluido. Além de conservar o lubrificante durante os testes tribológicos, este contentor comporta por fixação através de dois parafusos uma placa construída em aço inox 316L. Nesta placa foi rasgado um sulco compatível com a montagem das amostras paralelepípedicas, cuja fixação é materializada pela compressão exercida por uma pequena barra em aço inox 316L, controlada pelo aperto de dois parafusos.

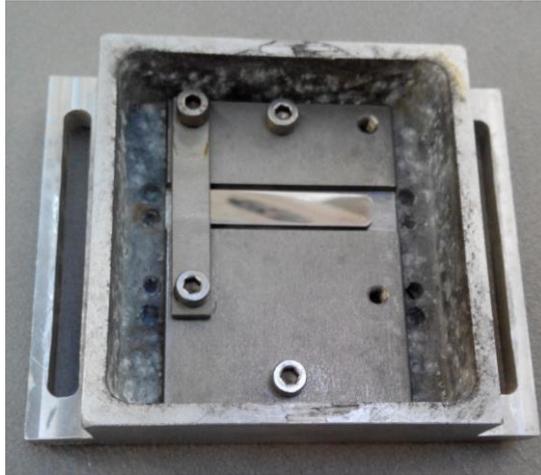


Figura 29- Contentor de lubrificante em liga de alumínio com amostra montada

5.2.2 Preparação do sistema de fixação

Como já foi referido anteriormente, ao contentor de lubrificante torna-se necessário aparafusar uma placa em aço que serve de base de fixação da amostra que irá ser testada. Esta base de fixação foi maquinada partindo de uma barra de aço inox 316L, na qual foi aberto um rasgo, dois furos roscados M4 para fixá-la ao contentor de lubrificante e outros dois furos roscados M4 para montagem de uma pequena barra em aço inox 316L, que por ligação aparafusada utilizando dois parafusos garante a imobilização da amostra durante os testes tribológicos. Na Figura 30 é possível conferir em pormenor o sistema de fixação já com uma amostra inserida e apertada.

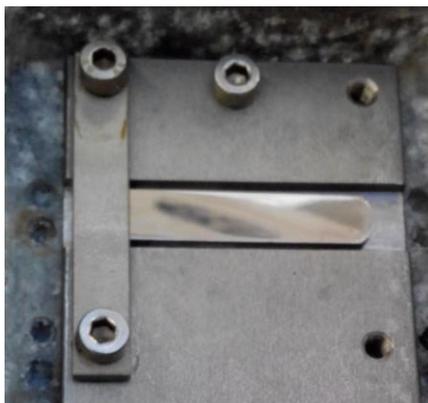


Figura 30- Pormenores do sistema de fixação de amostras com uma amostra inserida e apertada

5.2.3 Preparação das amostras

A face de cada amostra destinada ao contacto tribológico foi polida metalograficamente, terminando com *spray* de diamante de 1 μm , procurando reproduzir aproximadamente a superfície de contacto tribológico em implantes articulares. Uma vez terminado o polimento, as amostras foram lavadas primeiramente com álcool isopropílico durante 10 minutos e, por fim, secas em fluxo de ar quente.

5.2.4 Condições de teste

Para a execução de todos os testes tribológicos foi utilizado um tribómetro *Plint TE67-R*, na configuração pino-placa com movimento linear alternativo (Figura 31). De um modo geral, este equipamento é fundamentalmente constituído por uma mesa oscilante que descreve um movimento linear alternativo na qual é montado o contentor de lubrificante. É ainda composto por uma cabeça porta-pinos, um braço de posicionamento da cabeça porta-pinos, uma célula de carga para medição da força de atrito e um sistema de aquisição de dados. A célula de carga utilizada no tribómetro para realização dos testes detinha uma capacidade máxima de carga de 5 kgf.

De maneira a ser possível simular as condições fisiológicas em termos de temperatura, recorreu-se a resistências elétricas colocadas sob o contentor de lubrificante permitindo que todos os testes fossem realizados com o lubrificante à temperatura de $37\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ assegurando assim uma maior credibilidade dos resultados obtidos. O lubrificante consistiu numa solução salina de fosfato (PBS - *Phosphate Buffered Saline*) a $37\text{ }^{\circ}\text{C}$, e como superfície oponente foi usada uma esfera em alumina com 10 mm de diâmetro. Através de cálculos, considerando o contacto hertziano entre a placa e a esfera, procurou estabelecer-se um valor máximo de carga normal que garantisse não ultrapassar o valor da tensão de cedência à compressão da liga Ti6Al4V. Assim, estabeleceu-se 25 N como valor de carga normal máxima a considerar neste estudo, e mediante a carga mínima admitida pelo tribómetro (3 N) consideraram-se adicionalmente duas cargas intermédias. Deste modo, no presente trabalho, foram considerados os seguintes valores de carga normal aplicada: 3, 9, 15 e 25 N.



Figura 31- Vista geral do tribômetro Plint TE67-R utilizado para a realização dos testes tribológicos

As condições de teste foram as mesmas para todos os materiais de modo a otimizar a compreensão e comparação dos resultados obtidos. Posto isto, realizaram-se testes na presença de solução salina de PBS com amostras de Ti6Al4V, compósito CNRE (97,5% Ti6Al4V + 2,5% Al₂O₃, partículas de alumina esféricas), compósito CRE (97,5% Ti6Al4V + 2,5% Al₂O₃, partículas de alumina esféricas revestidas com liga Ti6Al4V) e compósito CNRI (97,5% Ti6Al4V + 2,5% Al₂O₃, partículas de alumina com forma irregular). No caso dos dois primeiros compósitos, procurou-se avaliar a possível influência de diferentes condições de adesão das partículas de alumina à matriz, encontrando-se num dos compósitos partículas funcionalizadas antes do processamento com um revestimento de Ti6Al4V. Pretendeu-se também avaliar a influência da forma e solidez das partículas de alumina na adesão à matriz metálica. Na Tabela 6 encontram-se sintetizadas as diferentes condições de teste aplicadas.

Tabela 6- Parâmetros considerados nos testes tribológicos

Amostras	Lubrificante	Carga Normal (N)
Ti6Al4V	PBS	3; 9; 15; 25
CNRE		
CRE		
CNRI		

Posteriormente a um conjunto de testes preliminares, foi possível otimizar a rampa de aquecimento de forma a garantir durante o deslizamento uma temperatura de $37\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ nas amostras, sem que os limites fossem ultrapassados. Um termopar foi colocado em contacto com o fluido lubrificante sendo possível a partir dele medir a temperatura. Verificou-se ser necessário adotar como duração da rampa de aquecimento um tempo de 40 minutos para que a temperatura da condição fisiológica fosse atingida e se mantivesse estável.

A carga normal foi aplicada perpendicularmente à superfície de contacto das amostras. Optou-se pelo movimento linear alternativo para a execução dos testes tribológicos devido ao facto deste ser um movimento em boa medida representativo do que ocorre nas juntas articulares do corpo humano.

Cerca de 20 minutos antes do início de cada teste, as amostras eram lavadas em álcool isopropílico (*Sigma-Aldrich*) num equipamento de banho ultra-sónico, *Nahita Model 620/2* durante 10 minutos com o intuito de remover possíveis impurezas e, posteriormente secas em fluxo de ar quente num equipamento *Struers Drybox-2*. Após a secagem, as amostras eram pesadas cinco vezes numa balança *METTLER AE 240* antes e após se iniciarem os testes procedendo-se ao cálculo do valor médio das pesagens, de modo a poder contabilizar o efeito de perda/ganho de massa.

Conforme já foi referido, no presente estudo foram considerados sistemas tribológicos de natureza diversa: metal/esfera de alumina (sistema de referência) e compósito/esfera de alumina (sistema em desenvolvimento).

Aquando da fixação da amostra, de acordo com o procedimento anteriormente descrito, o contentor era preenchido com PBS até que esta ficasse completamente submersa pelo fluido lubrificante, colocando-se a partir daí o termopar em contacto com o fluido para poder iniciar de forma controlada o período de aquecimento.

Quanto à esfera de alumina, esta era montada e fixada à cabeça porta-esferas do tribómetro numa posição adequada ao correto contacto com a amostra durante o deslizamento. Em seguida, o braço de posicionamento da cabeça porta-pinos era baixado até a esfera entrar em contacto completo com a amostra e, por consequência, com o fluido lubrificante. Estabelecido o contacto era aplicada a carga normal pretendida e tendo-se atingido de forma estável a temperatura de $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ no fluido, iniciava-se o deslizamento durante 1 hora.

Neste estudo a frequência e amplitude do movimento de oscilação da amostra foram fixadas em 1 Hz e 4 mm, respetivamente. A distância de deslizamento total em cada teste foi de 57,6 m,

correspondente a cerca de 3600 ciclos por teste, sendo que, com uma amplitude de 4 mm cada ciclo correspondeu a uma distância de deslizamento de 16 mm (Figura 32). Foi efetuada a triplicação dos testes por forma a assegurar a reprodutibilidade dos mesmos.

No final de cada teste, a esfera de alumina bem como a amostra sujeita ao teste tribológico foram lavadas com álcool isopropílico num equipamento de banho ultra-sónico, durante 10 minutos e, seguidamente, foram devidamente secas com fluxo de ar quente, procurando-se assim evitar possíveis contaminações das amostras em teste. Por fim procedeu-se à pesagem das amostras.

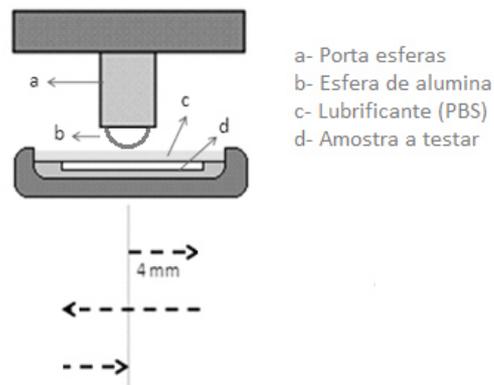


Figura 32- Esquema ilustrativo da montagem dos diferentes elementos inerentes aos testes tribológicos, em que foi adotada uma amplitude de oscilação pico a pico de 8 mm

5.3 Caracterização da dureza

Os testes de dureza foram realizados no Laboratório de Superfícies Funcionais do Departamento de Engenharia Mecânica utilizando para o efeito o equipamento *DuraScan* da marca *Emco Test*, apresentado na Figura 33. Este equipamento permite caracterizar a dureza dos materiais através de micro-indentações.

Os requisitos fundamentais para este tipo de testes, bem como para a análise da porosidade, consistem na preparação das amostras com faces paralelas e num acabamento superficial correspondente a aspeto espelhado.

A medição de dureza foi efetuada de acordo com o método *Vickers*. Para efetuar o teste faz-se uso de uma pirâmide quadrangular de diamante como instrumento de impressão sendo o resultado da

indentação um losango. Em cada amostra foram realizadas três indentações, com aplicação de carga variada dependendo do tipo de material analisado, e os valores foram registados numa folha Excel.



Figura 33- Equipamento utilizado nos testes de dureza

5.4 Caracterização do atrito e do desgaste

5.4.1 Coeficiente de atrito

Como já foi referido anteriormente, ao longo do teste tribológico a amostra está sujeita a um movimento linear alternativo sujeita à aplicação de uma carga normal, estando a esfera fixa. No tribómetro utilizado neste estudo, a força de atrito (F_a) gerada no contacto entre a esfera e a amostra é equilibrada por uma outra força, a força de reacção (F_c), a qual tem o mesmo módulo de F_a e é medida através de uma célula de carga devidamente calibrada. Estas duas forças promovem o equilíbrio da cabeça porta-esferas do tribómetro, impedindo a sua rotação. O sistema de aquisição de dados assume que $F_a = F_c$ e o *software* instalado trata matematicamente os resultados dividindo F_a pela carga normal, N , obtendo-se assim o coeficiente de atrito, μ , conforme a equação 1 [86]:

Equação 1- Coeficiente de atrito

$$\mu = \frac{F_a}{N}$$

A observação da variação do coeficiente de atrito em tempo real no decurso de cada teste foi de grande utilidade prática, tendo sido armazenada para tratamento posterior. No presente estudo foi dada particular atenção à quantificação do valor médio do coeficiente de atrito para cada teste em regime estacionário, tendo-se apurado o valor médio e respetivo desvio-padrão correspondente à triplicação de cada condição de teste.

5.4.2 Coeficiente de desgaste

A quantificação do desgaste foi obtida pela pesagem das amostras antes e após os testes tribológicos, ou seja, pela contabilização da perda de massa. Através do quociente entre o valor obtido de perda de massa e o valor de densidade do material em caracterização foi obtido o volume de desgaste correspondente. Consideraram-se para a densidade os valores $\rho=4.43 \text{ g/cm}^3$ no caso da liga Ti6Al4V (conforme indicado na literatura e já apresentado na Tabela 3) e $\rho=4.42 \text{ g/cm}^3$ no caso dos compósitos, tendo o valor da densidade destes materiais sido apurado tendo em conta as densidades dos constituintes em questão (Ti6Al4V e alumina) e as respetivas percentagens mássicas. A taxa de desgaste foi quantificada com base na seguinte equação 2 [74]:

Equação 2- Taxa de desgaste

$$t = \frac{V}{x} \left[\frac{\text{mm}^3}{\text{m}} \right]$$

na qual t corresponde à taxa de desgaste, V ao volume de desgaste e x à distância total percorrida. Entrando em consideração com o valor da carga normal aplicada (W) conforme explicitado na equação 3 [74], foi possível quantificar o coeficiente de desgaste para os diferentes materiais testados.

Equação 3- Coeficiente de desgaste

$$K = \frac{t}{W} = \frac{V}{W \cdot x} \left[\frac{\text{mm}^3}{\text{N} \cdot \text{m}} \right]$$

5.4.3 Microscopia eletrónica de varrimento

A avaliação da morfologia da superfície de desgaste das amostras é normalmente realizada através da técnica de microscopia eletrónica de varrimento (SEM - *Scanning Electron Microscopy*). Desta forma, as amostras de Ti6Al4V e dos compósitos testados, bem como os corpos oponentes (esferas de alumina) foram analisados e caracterizados morfologicamente por SEM. No caso da liga metálica Ti6Al4V e dos

materiais compósitos, testados tribologicamente como placas, foram analisadas as pistas de desgaste dando particular atenção à zona central média, onde a velocidade de deslizamento foi máxima. Foi ainda caracterizado o aspeto morfológico da zona polida das amostras fora de qualquer pista de desgaste, representativo do estado superficial antes de qualquer interação tribológica. Em relação às esferas de alumina, foi analisada a marca de desgaste (zona relativamente confinada correspondente ao contacto com a placa oponente). As partículas de reforço em alumina utilizadas nos compósitos também foram alvo de análise microscópica. Antes de se iniciar a análise SEM, as esferas de alumina foram revestidas a ouro-paládio a fim de tornar a sua superfície condutora de eletricidade e deste modo evitar a perturbação do feixe de eletrões que dá origem à imagem da superfície em caracterização. As ampliações utilizadas para a análise da zona central da pista de desgaste foram de 150, 250, 1000, 2000 e 5000 vezes, conforme se tratou de aspeto geral ou de evidenciar pormenores relevantes. Na superfície polida fora das pistas de desgaste utilizaram-se ampliações de 200, 250, 1000, 2000 e 5000 vezes, enquanto que na análise das partículas de alumina utilizadas como reforço nos compósitos a magnitude de amplificação assumiu os valores de 2000, 5000, 8000 e 20000 vezes. Na caracterização do aspeto morfológico das marcas de desgaste nas esferas de alumina foram adotadas ampliações de 150, 200 e 250 vezes. A conjugação da análise SEM com os resultados de atrito e de desgaste tornou possível a caracterização tribológica detalhada dos materiais considerados neste estudo.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos relativamente à caracterização mecânica e tribológica dos materiais em estudo são apresentados e discutidos no presente capítulo. Será dada particular atenção à análise dos resultados de atrito e desgaste resultantes da interação tribológica no deslizamento contra alumina na presença de PBS para contactos envolvendo a liga Ti6Al4V como material de referência, bem como três compósitos à base de liga Ti6Al4V, identificados neste trabalho como CNRE, CRE e CNRI. Pretende-se como principal objetivo do estudo avaliar o efeito da adição de partículas de alumina de duas naturezas distintas sobre o comportamento de atrito e desgaste.

6.1 Caracterização mecânica dos materiais em termos de dureza

6.1.1 Caracterização mecânica em termos de dureza

A dureza de um material é uma propriedade mecânica que quantifica a resistência à deformação plástica (permanente). A dureza resulta da combinação do efeito de várias propriedades mecânicas, como é o caso do ponto de cedência, resistência à tração, ductilidade, características de encruamento e desgaste [87,88].

De forma a poder contabilizar esta propriedade são realizados testes de dureza, estando disponíveis diferentes métodos de medição, entre eles o *Vickers*. O ensaio de dureza *Vickers* utiliza um penetrador em forma de pirâmide de diamante com base quadrada, com ângulo de 136° entre faces opostas (Figura 34). O número de dureza *Vickers* (HV) é proporcional ao quociente entre a força aplicada e a área superficial de impressão, de acordo com a equação 4:

Equação 4- Número de dureza *Vickers*

$$HV = \frac{0,1891F}{d^2}$$

em que F [N] é a força aplicada e d [mm] o comprimento médio das diagonais de impressão.

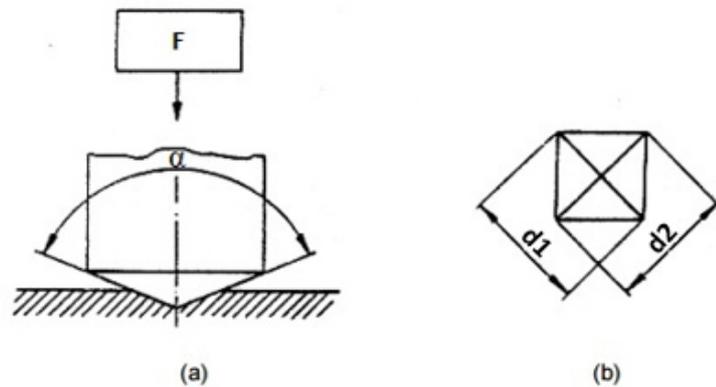


Figura 34- Ensaio de dureza *Vickers*: (a) Geometria do penetrador $\alpha=136^\circ$; (b) Impressão da penetração (d1 e d2 são diagonais de impressão)

De uma forma geral, quanto maior for a dureza da superfície do material, menor será o volume de desgaste [89]. Existem duas razões para este facto. Uma é a relação inversa entre a área real de contacto e a dureza. Outra é a relação entre a dureza e algum parâmetro de resistência do material, como a tensão de cedência [90].

As amostras de liga Ti6Al4V foram alvo de testes de dureza *Vickers*. Ao ser aplicada uma carga de aproximadamente 20 N (2 kg), obteve-se uma dureza média de 399,17 HV.

Segundo um estudo de Bolzoni et al. [91] a liga Ti6Al4V processada por *hot-pressing* à temperatura de 1100 °C apresentou uma dureza *Vickers* de 400 HV, encontrando-se assim os resultados obtidos no presente estudo em concordância com o observado por aqueles autores.

Em relação aos materiais compósitos a dureza Vickers foi medida aplicando uma carga de aproximadamente de 30 N (3 kg). No caso do CNRE obteve-se uma dureza média de 459,17 HV, enquanto que para o compósito CRE a dureza média foi de 530,17 HV e para o CNRI foi de 497,33 HV.

De acordo com o previsto, verifica-se um aumento da dureza para os materiais compósitos, relativamente à liga Ti6Al4V de que é constituída a sua matriz. Verifica-se ainda que no caso dos compósitos contendo partículas de Al_2O_3 não revestidas (CNRE e CNRI) a dureza aumenta quando as partículas têm forma irregular. Por outro lado, a dureza é máxima quando o compósito contém partículas de Al_2O_3 revestidas (CRE).

Partindo do princípio de que com o aumento da dureza haverá uma diminuição do volume de desgaste, será de admitir que o material que oferecerá menor desgaste será o compósito CRE, seguindo-se pela ordem decrescente da dureza o CNRI, CNRE e, por fim, a liga Ti6Al4V.

6.2 Caracterização tribológica

6.2.1 Caracterização tribológica do par Ti6Al4V/alumina

Um conjunto de testes tribológicos envolvendo contactos com o material de referência (liga Ti6Al4V) foram realizados com o objetivo de servirem de base para posterior comparação com os resultados referentes aos materiais compósitos desenvolvidos no âmbito deste estudo. Assim, foi testado tribologicamente o par Ti6Al4V/alumina na presença de solução salina de PBS à temperatura de 37 °C como lubrificante, tendo assumido a carga normal os valores de 3, 9, 15 e 25 N. A frequência de oscilação foi mantida em 1 Hz e a amplitude pico a pico do movimento oscilatório foi de 8 mm.

6.2.2 Evolução do coeficiente de atrito

As articulações humanas estão em constante solitação, estando sujeitas a processos tribológicos sempre que ocorre movimento entre as superfícies em contacto. A nível de coeficiente de atrito as articulações humanas, na presença de fluido sinovial, apresentam valores muito baixos de coeficiente de atrito, na ordem de 0.005 a 0.02 [75].

Como já foi anteriormente referido, dadas as propriedades do titânio e em particular da liga Ti6Al4V, estes materiais são amplamente utilizados na produção de próteses da anca, com eficácia comprovada e, por esse motivo torna-se neste estudo o material de referência.

Com o teste tribológico do par Ti6Al4V/alumina torna-se possível comparar os valores experimentais obtidos neste estudo com valores experimentais da literatura.

Estudos anteriores [92] indicam que o PBS é o fluido lubrificante mais adequado para os testes tribológicos, uma vez que permite em certa medida uma aproximação às condições *in vivo*. Assim, optou-se por utilizar uma solução salina de PBS, a qual foi mantida à temperatura de 37 °C ± 1 °C durante os testes tribológicos, assumindo a carga normal os valores de 3, 9, 15, 25 N, e sendo o tempo de deslizamento de 1 hora para todos os testes. A Figura 35 mostra a evolução do coeficiente de atrito durante o tempo de teste para a carga de 3 N, sendo igualmente representativa dos restantes valores de carga normal considerados.

Verifica-se pela Figura 35 que não foi observado nenhum pico inicial de atrito, já que o valor do coeficiente de atrito se manteve relativamente constante ao longo de todo o teste. O valor médio do

coeficiente de atrito calculado, relativo à fase estacionária, a qual correspondeu à duração total do teste, foi de 0.36.

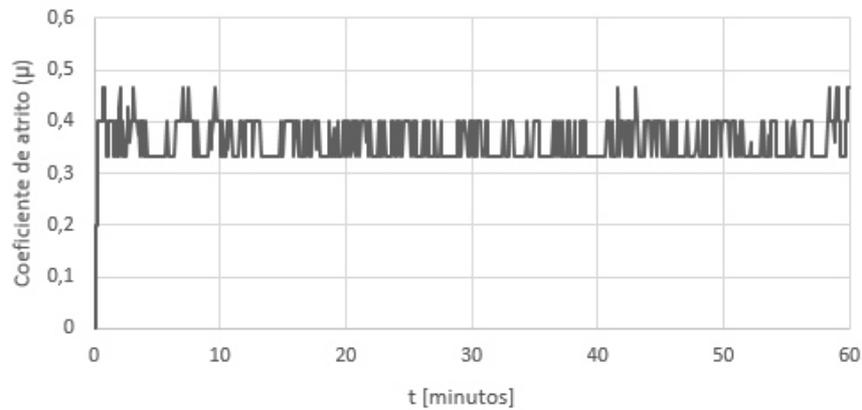


Figura 35- Coeficiente de atrito do par Ti6Al4V/alumina ao longo do teste ($W=3$ N)

As oscilações verificadas nos valores do coeficiente de atrito, segundo Qu et al. [93] explicam-se pela formação e fratura localizada periódica de uma camada transferida para o contra corpo em alumina. Por outro lado, o efeito de terceiro corpo, provocado pelas partículas de desgaste ou quebra de fragmentos da esfera de alumina, pode contribuir para a variação de valores de coeficiente de atrito [94].

Repetindo as mesmas condições de teste, variando apenas a carga normal, obtiveram-se os resultados de atrito que se apresentam na Figura 36.

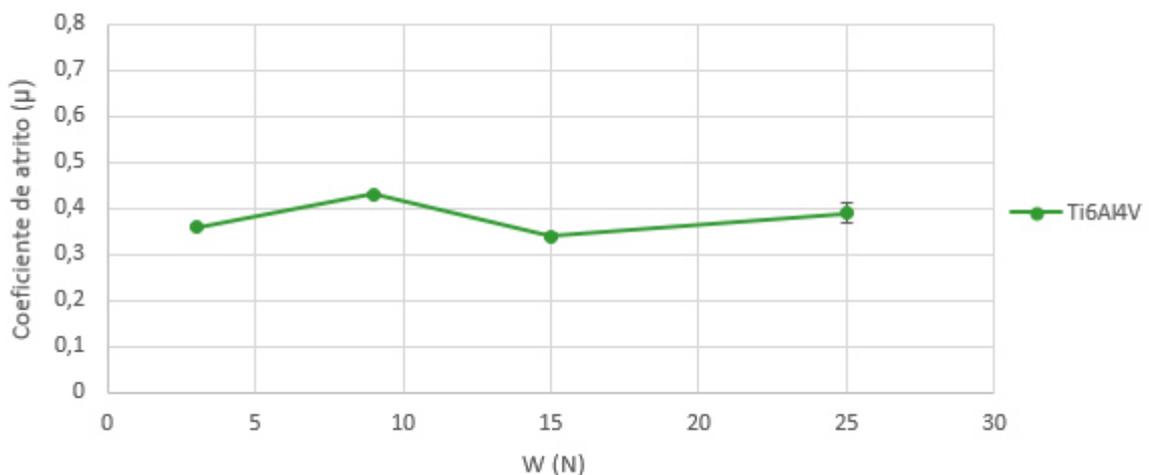


Figura 36- Valores médios do coeficiente de atrito em fase estacionária para o par Ti6Al4V/alumina em função da carga aplicada

Segundo a Figura 36, verifica-se que não se observa uma tendência nítida para a influência da carga normal nos valores do coeficiente de atrito médio obtidos para os contactos liga Ti6Al4V/alumina,

os quais se situaram na ordem de 0.34 a 0.43. Este é um comportamento usual na caracterização tribológica desta liga metálica. Tal pode dever-se à transferência de material metálico para a alumina, o qual mantendo a sua natureza para os diferentes níveis de carga normal aplicada determina valores aproximadamente constantes para o coeficiente de atrito médio, independentemente da carga [65]. Deste modo, não é possível verificar o efeito da carga normal no progresso do coeficiente de atrito.

6.2.3 Análise dos mecanismos de desgaste

Na Figura 37 apresentam-se os resultados obtidos para o coeficiente de desgaste da liga Ti6Al4V em função da carga aplicada após deslizamento linear alternativo contra alumina.

Conforme se pode verificar na Figura 37, a liga Ti6Al4V caracteriza-se por um valor mais elevado do coeficiente de desgaste ($K=1.2 \times 10^{-3} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$) para a carga mais baixa (3 N). Verifica-se ainda que com o aumento da carga normal o coeficiente de desgaste tende a diminuir, atingindo o valor $K=1.3 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ para a carga máxima, $W=25 \text{ N}$. Molinari e Straffelini [95] avaliaram o desgaste da liga Ti6Al4V em testes de deslizamento como par próprio contra aço AISI M2, na ausência de lubrificação e variando a carga normal e a velocidade de deslizamento. Os autores verificaram que com o aumento da carga normal o volume de desgaste aumentou, não sendo resultados concordantes com os obtidos neste trabalho, já que existe uma tendência para o coeficiente de desgaste diminuir em função do aumento da carga normal. No estudo levado a efeito por aqueles autores o desgaste da liga Ti6Al4V foi mais elevado do que o observado no presente trabalho. Tal deveu-se às diferentes condições de teste em ambos os casos: ausência de lubrificação no referido estudo e presença de solução salina de PBS nos testes realizados no âmbito desta dissertação. Com efeito, sendo conhecido o efeito da presença de lubrificante nos testes tribológicos, é perfeitamente aceitável a ocorrência da referida discrepância de resultados entre ambos os estudos.

Os autores acima mencionados [95] referiram ainda que se verificou deformação plástica na superfície de contacto e uma região de encruamento subsuperficial com profundidade de 40 μm em todas as amostras. Os fenómenos de encruamento em materiais dúcteis que ocorreram durante o deslizamento têm sido também destacados por outros autores [96].

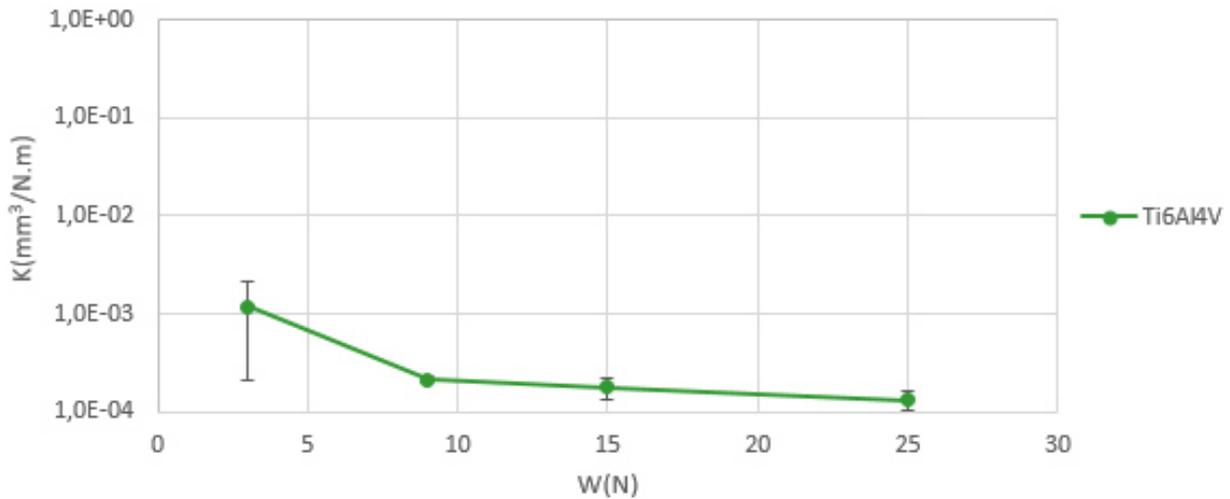


Figura 37- Coeficiente de desgaste da liga Ti6Al4V em função da carga normal após deslizamento linear alternativo contra Al₂O₃.

O encruamento é um fenómeno caracterizado pelo aumento da dureza do material através de deformação plástica [97]. O aumento da carga normal resulta no aumento da temperatura superficial e está relacionado com o aumento da deformação plástica, ou seja, para cargas mais elevadas obtêm-se superfícies mais duras. Os resultados de desgaste apresentados na Figura 37, e que traduzem uma diminuição do desgaste da liga Ti6Al4V com o aumento da carga normal aplicada, podem ser explicados pelo encruamento do material. Com efeito, o fenómeno do encruamento induz resistência ao desgaste com o aumento da carga normal, estando em concordância com a teoria do desgaste por delaminação [98].

Choubey et al. [99] concluíram que em contactos tribológicos, as ligas de titânio, incluindo o Ti6Al4V, sofrem oxidação triboquímica, formando uma camada rica em TiO₂ durante o processo de desgaste. Por outro lado, Dong et al. [100] referem que as camadas de óxido atuam como barreiras de difusão, mas sendo estas camadas finas e frágeis são facilmente removidas desde que o substrato seja suficientemente resistente. No caso do presente estudo, tratando-se de um contra corpo de alumina o filme de óxido provavelmente é removido facilmente e, portanto, não terá qualquer efeito benéfico para a resistência ao desgaste, antes pelo contrário. Assim, dentro de algumas hipóteses para explicar a diminuição do desgaste com o aumento da carga normal, a que surge melhor sustentada e adaptada aos resultados obtidos consiste no fenómeno de encruamento da superfície da liga Ti6Al4V.

Através da análise por microscopia eletrónica de varrimento da superfície de contacto das amostras é possível identificar os mecanismos de desgaste que ocorreram durante os testes de

deslizamento linear alternativo. Nas sessões de SEM recorreu-se ao modo de operação em eletrões secundários (SE) e ao modo eletrões retrodifundidos (BSE). Para além de se verificar os mecanismos de desgaste, a análise SEM permite observar detalhes topográficos da superfície, bem como o tamanho e distribuição das partículas de reforço. As micrografias consideradas foram relativas às cargas extremas (mínima e máxima) utilizadas nos testes tribológicos, com o objetivo de procurar eventuais diferenças nos mecanismos de desgaste dominantes. A direção de deslizamento é sempre considerada horizontal e apresentam-se micrografias de aspeto geral bem como detalhes de pormenores que foram julgados relevantes para a compreensão dos fenómenos de degradação superficial por desgaste.

Na Figura 38 estão representadas micrografias representativas da superfície de desgaste da liga Ti6Al4V após deslizamento para uma carga normal de 3 N na presença de PBS como lubrificante.

Zivic et al. [101] mencionaram que compostos intermetálicos de Ti-Al que podem ter surgido durante o deslizamento poderiam contribuir para o desgaste por abrasão devido aos seus valores elevados de dureza. Através da análise das micrografias representadas na Figura 38 é possível afirmar que o desgaste por abrasão é o mecanismo predominante nestas amostras, uma vez que se fazem representar pela existência de sulcos alinhados segundo a direção do deslizamento. O facto de o deslizamento ter ocorrido contra uma superfície dura em alumina potencia também a ocorrência de desgaste por abrasão.

Além de sulcos de abrasão, a Figura 38 revela a existência de deformação plástica e, através das micrografias de pormenor (Figura 38C e D), a presença de tribocamadas aderentes em regiões bastante confinadas da superfície de contacto.

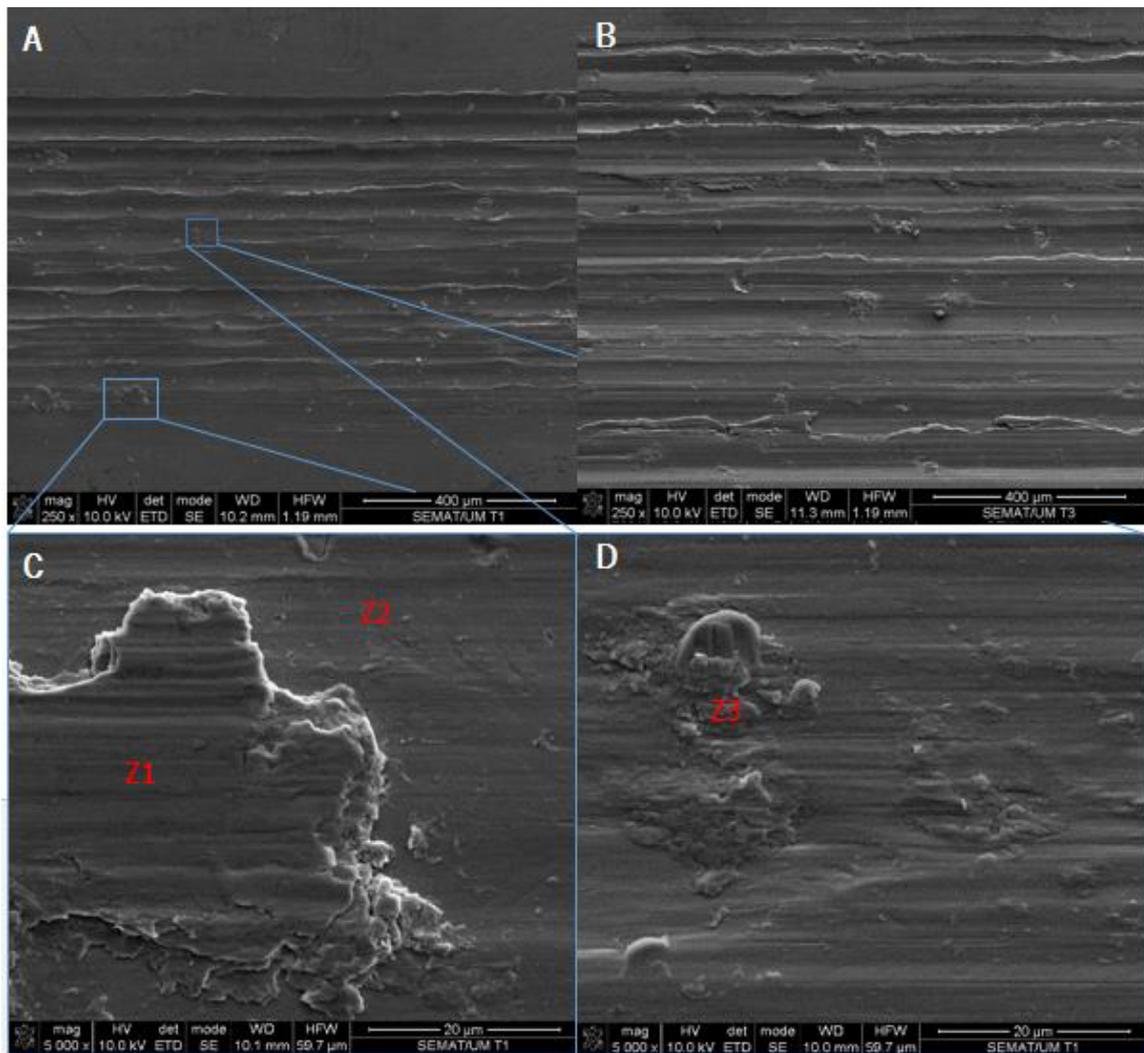


Figura 38-Imagens SEM da pista de desgaste da liga Ti6Al4V (W=3 N): (A) aspecto geral da superfície, (B) aspecto geral da superfície, (C) e (D) pormenores evidenciando tribocamada aderente em diferentes zonas

A Figura 39 pretende expor um pormenor ampliado da micrografia apresentada na Figura 38. Torna-se evidente a existência de deformação plástica, bem como a presença de zonas lisas relativamente preservadas alternando com sulcos de abrasão de aspeto suave e ainda algumas partículas de desgaste dispersas, provavelmente aderidas. Estas partículas aderentes são o resultado da deformação plástica, através do movimento linear alternativo que tende a arrastar material, acabando por se desagregar da matriz e, por fim ocorre a sua aglomeração/compactação.

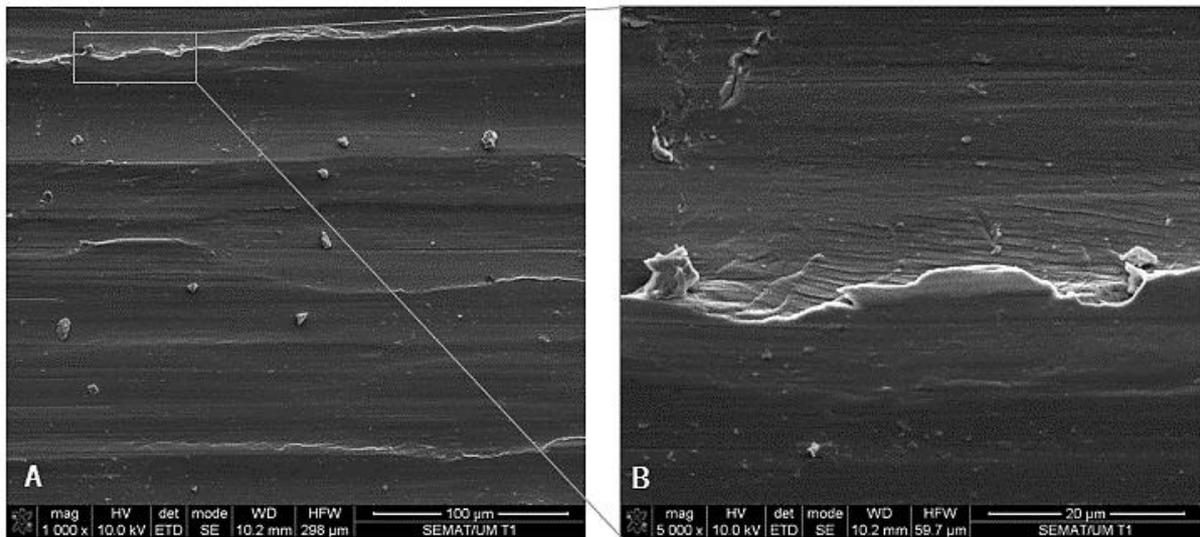


Figura 39- Ampliação da superfície de desgaste da liga Ti6Al4V (W=3 N): (A) pormenor evidenciando a presença de sulcos de abrasão (B) Pormenor ampliado

Considerem-se de novo os pormenores ampliados da Figura 38, onde se assinalam as zonas Z1, Z2 e Z3 e sobre as quais se realizou análise química EDS a fim de compreender a formação de tribocamadas aderentes. Na Figura 40 encontram-se representados os resultados de EDS realizados para as zonas Z1, Z2 e Z3. As três zonas em análise caracterizam-se por resultados semelhantes relativamente aos picos de Ti, Al e O, estando os picos de Ti e Al relacionados com a constituição da liga Ti6Al4V. Óxidos de titânio (ex: TiO_2) podem ser formados na superfície de desgaste durante o deslizamento, podendo contribuir para baixar o coeficiente de atrito [100,101]. Não terá sido esse o caso do presente estudo, pois não só o coeficiente de atrito não variou com a carga normal aplicada como não se deteta variação da intensidade dos picos de O nas diferentes zonas analisadas na superfície de desgaste da liga metálica. Contudo, nas zonas Z1 e Z3, que dizem respeito a material aderido, são visíveis picos de fósforo que pode estar relacionado com o lubrificante utilizado nos testes, o PBS. Com efeito, durante o processo de formação de tribocamadas aderentes, estas vão incorporar constituintes presentes na interface de contacto, nomeadamente os que possam existir no fluido lubrificante.

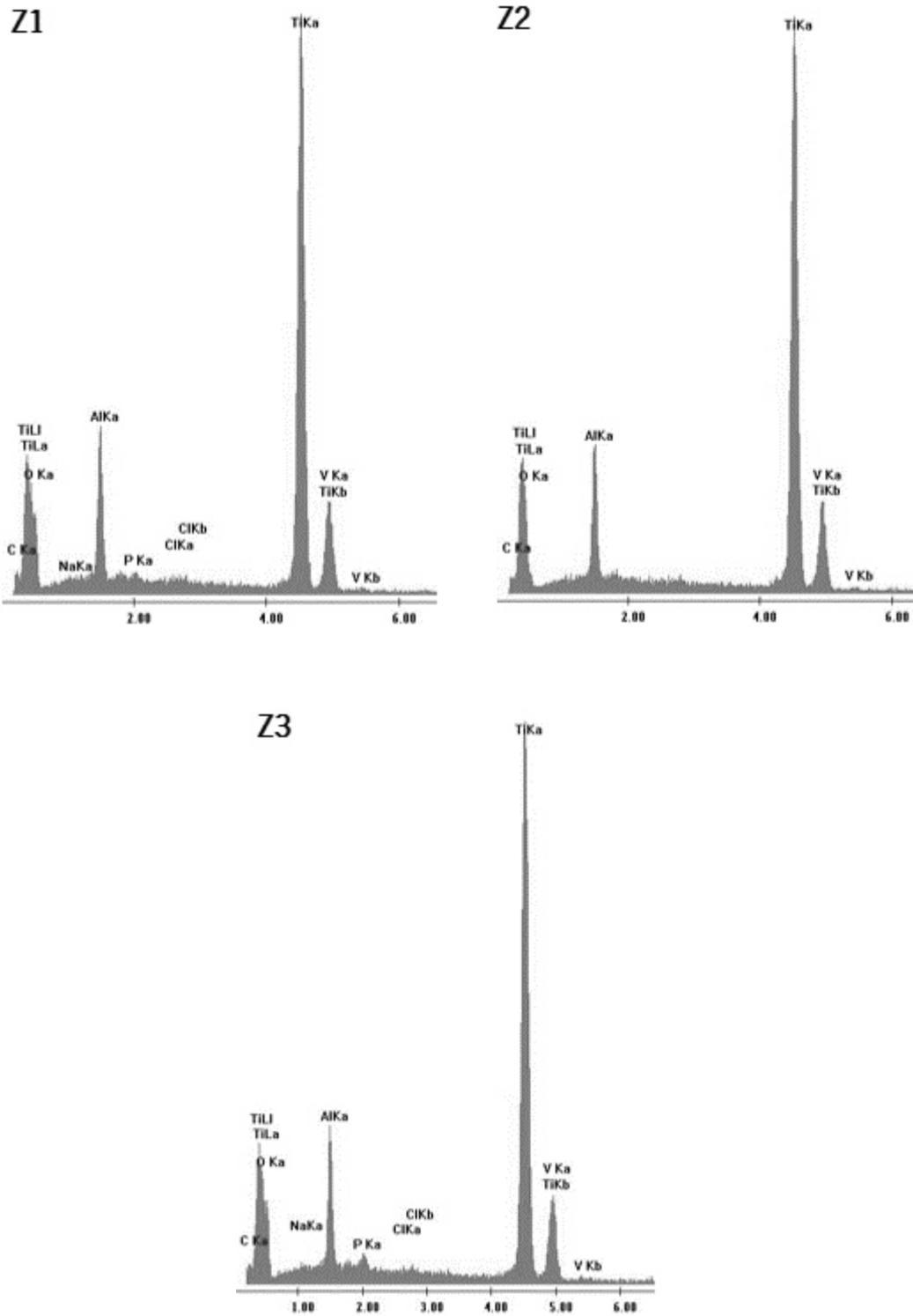


Figura 40- Espetros EDS da superfície de desgaste da liga Ti6Al4V correspondentes às zonas Z1, Z2 e Z3 apresentadas na Figura 38

A Figura 41 mostra imagens de SEM representativas da superfície de desgaste da esfera de alumina após o deslizamento contra a liga Ti6Al4V. É possível constatar através da Figura 41A que as zonas mais claras dizem respeito a partículas aderentes transferidas da liga de titânio. Este resultado foi confirmado pela análise química EDS. Assim, tendo existido transferência de material da liga Ti6Al4V para a esfera de alumina durante o deslizamento, fica comprovado que ocorreu desgaste por adesão. Contudo, a dureza da liga que foi transferida como terceiro corpo aderente pode aumentar rapidamente devido ao efeito de encruamento, podendo ainda incluir uma mistura de fragmentos de óxido [96].

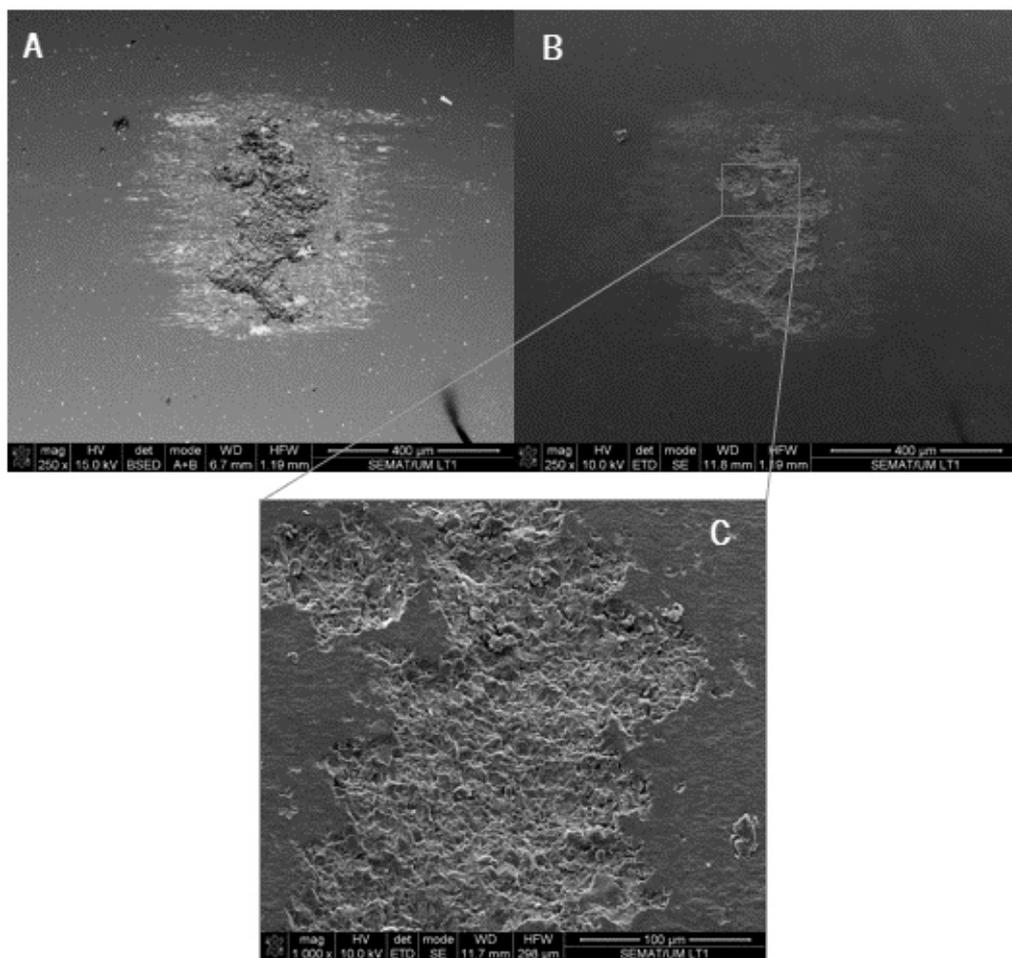


Figura 41- Imagem SEM da superfície de desgaste da esfera de alumina após deslizamento contra Ti6Al4V (W=3 N): (A) aspeto geral da superfície de desgaste (modo BSE), (B) aspeto geral da superfície de desgaste (modo SE) e (C) pormenor da superfície de desgaste

De seguida apresentam-se micrografias de superfícies de desgaste relativas aos testes Ti6Al4V/alumina após deslizamento para a carga máxima considerada no presente estudo (25 N).

Na Figura 42 encontram-se representadas micrografias representativas do aspeto geral da superfície de desgaste da liga Ti6Al4V após deslizamento contra alumina sob a carga de 25 N.

Comparando com a Figura 38 referente à carga mínima considerada de 3 N, verifica-se que para a mesma ampliação, a pista de desgaste para a carga de 25 N é mais larga e aparenta um dano superficial mais pronunciado, com menos zonas lisas. À semelhança do que se observou para a carga de 3 N, é evidente a presença de sulcos de abrasão na direção do deslizamento. Verifica-se ainda o aparecimento de algumas cavidades provavelmente devido à remoção da camada de elevada dureza que se forma na pista de desgaste [94].

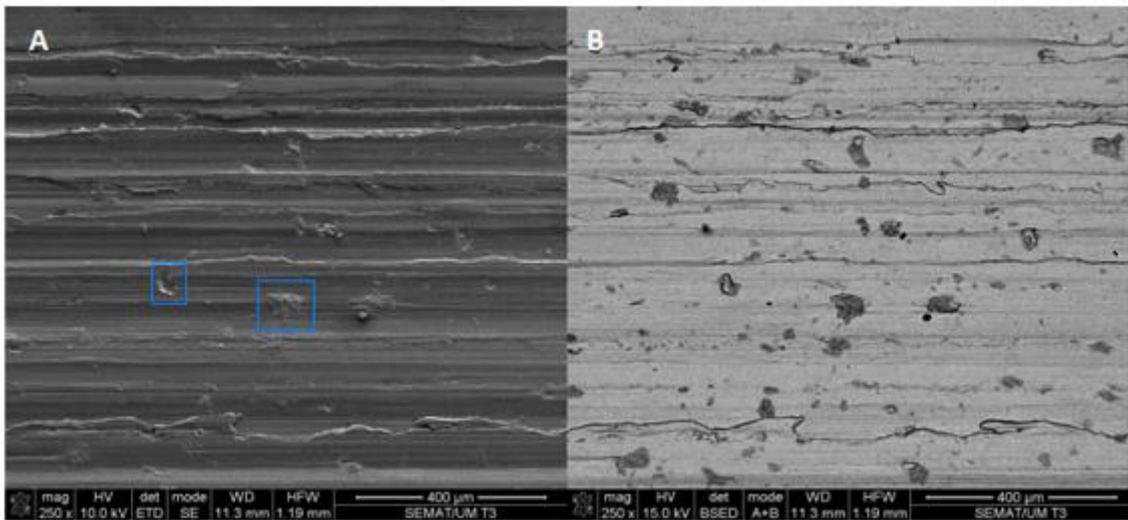


Figura 42- Imagens SEM da superfície de desgaste da liga Ti6Al4V (W= 25 N): (A) aspeto geral da superfície de desgaste (modo SE) e (B) aspeto geral da superfície de desgaste (modo BSE)

Na Figura 43 encontram-se ampliados pormenores da superfície de desgaste da liga Ti6Al4V.

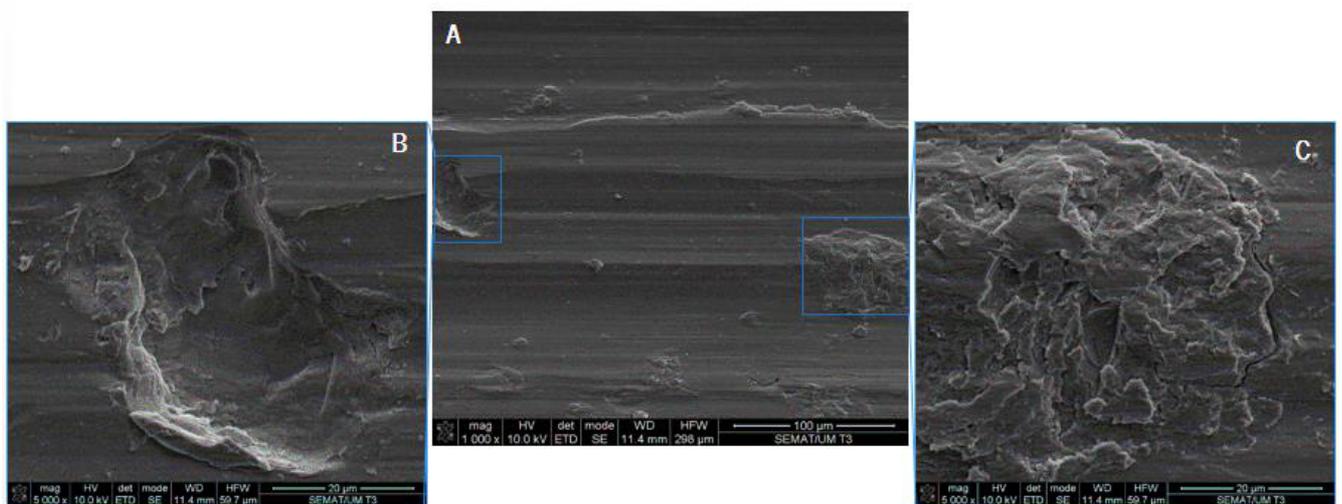


Figura 43- Imagens SEM da pista de desgaste da liga Ti6Al4V (W=25 N): (A) ampliação da superfície de desgaste, (B) pormenor de uma zona de depressão e, (C) pormenor da tribocamada aderente

São visíveis os sulcos de abrasão (Figura 43A), bem como uma zona de depressão (Figura 43B), provavelmente devido ao arranque de material aderente deixando uma pequena cratera, e uma zona de tribocamada aderente à superfície (Figura 43C) resultante de aglomeração de material durante o teste tribológico.

Na Figura 44 apresentam-se micrografias representativas da superfície de desgaste na esfera de alumina resultante do contacto de deslizamento contra liga Ti6Al4V. À semelhança do que se verificou na superfície de desgaste da esfera de alumina para baixa carga ($W=3\text{ N}$), o desgaste por adesão está presente, uma vez que as zonas mais claras dispersas na superfície de contacto da esfera são partículas transferidas da liga Ti6Al4V.

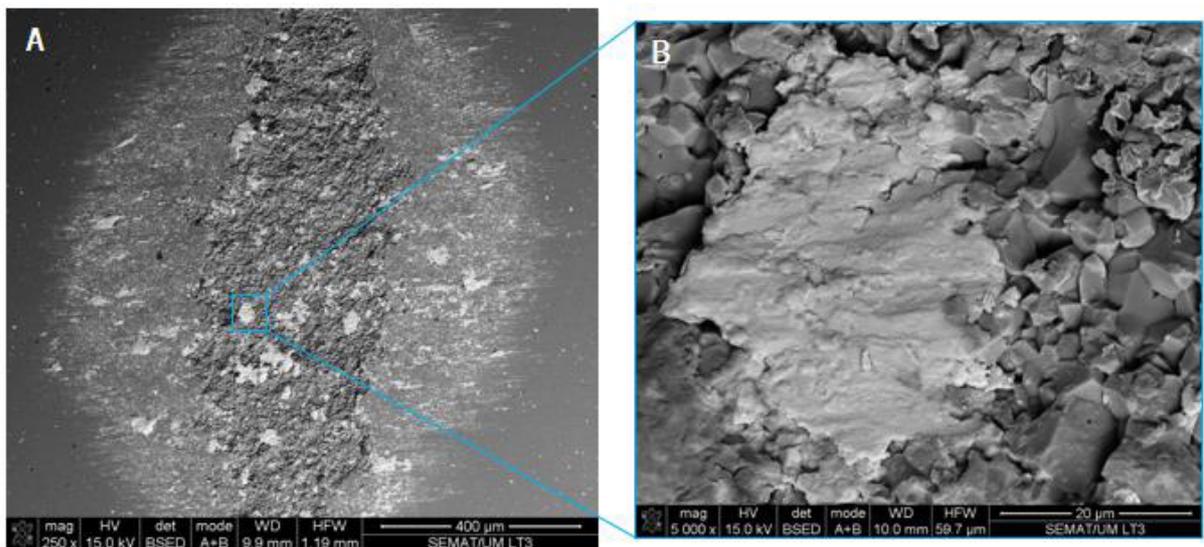


Figura 44- Imagens SEM da superfície de desgaste na esfera de alumina após deslizamento contra liga Ti6Al4V ($W=25\text{ N}$): (A) aspeto geral da superfície de desgaste (modo BSE) e (B) pormenor de adesão de material

Visualmente comprova-se o alongamento da marca, com respetivo aumento da sua extensão. Porém, o aumento da extensão das superfícies de desgaste, tanto a nível da largura da pista de desgaste na placa em liga metálica como no diâmetro da marca de desgaste na superfície oponente em alumina não corresponde a um aumento do coeficiente de desgaste na liga Ti6Al4V com o aumento da carga normal, conforme se evidencia no gráfico da Figura 37. Antes, porém, esse aumento da extensão das superfícies de desgaste com o aumento da carga normal estará relacionado com o nível de deformação plástica na liga Ti6Al4V, cuja intensidade não se refletiu diretamente em perda de massa por parte dos provetes em liga metálica.

Em resultado da análise do aspeto morfológico das superfícies de desgaste da liga Ti6Al4V e da superfície oponente em alumina, pode concluir-se que os mecanismos de desgaste dominantes na liga

metálica consistiram numa combinação de desgaste por abrasão e por adesão, tendo-se somado a estes mecanismos uma componente de dano por deformação plástica que se intensificou com o aumento da carga normal, mas que não contribuiu diretamente para a perda de material, ou seja, para o desgaste.

6.3 Caracterização tribológica do par CNRE/alumina

Inicialmente o principal objetivo definido era o desenvolvimento de um material que trouxesse melhorias significativas em termos de propriedades tribológicas, para aplicação em próteses de anca. De forma a combinar as melhores características da liga Ti6Al4V e da alumina, foram processados compósitos com estes dois constituintes, sendo a matriz da referida liga de titânio com reforço de 2,5% (percentagem mássica) de partículas de alumina. No caso particular dos compósitos em análise nesta secção, as partículas de alumina usadas como reforço caracterizam-se por ter forma aproximadamente esférica e não foram sujeitas a qualquer funcionalização da sua superfície previamente ao processamento do material compósito. Trata-se deste modo do compósito anteriormente referenciado neste estudo como CNRE. Foram realizados testes tribológicos contra esfera de alumina, utilizando os mesmos parâmetros de teste adotados nos testes de referência (Ti6Al4V/alumina), ou seja, o deslizamento ocorreu na presença de PBS como lubrificante, com frequência de oscilação 1 Hz, amplitude pico a pico de 8 mm e assumindo a carga normal os valores 3, 9, 15 e 25 N.

6.3.1 Evolução do coeficiente de atrito

Seria desejável que os valores de atrito obtidos para os contactos envolvendo o compósito CNRE fossem mais baixos do que os obtidos para o par Ti6Al4V/alumina, pois isso significaria uma melhoria do seu comportamento tribológico em face da aplicação em vista. A Figura 45 mostra o gráfico que traduz a influência da carga normal aplicada no coeficiente de atrito do par compósito CNRE/alumina, sendo ainda apresentados no mesmo gráfico, para efeitos comparativos o material de referência neste estudo, os resultados obtidos para o par liga Ti6Al4V/alumina.

Analisando os valores médios do coeficiente de atrito obtidos em regime estacionário para diferentes cargas aplicadas, observa-se que o aumento da carga normal leva a um aumento do coeficiente de atrito no caso do par compósito CNRE/alumina. As partículas de reforço de alumina presentes no compósito tenderão a intensificar a interação mecânica entre as superfícies em

deslizamento, resultando num aumento da força de atrito e, conseqüentemente, do coeficiente de atrito. Este facto justifica os valores mais elevados do coeficiente de atrito obtidos nos contactos envolvendo o compósito CNRE comparativamente com a liga Ti6Al4V. Por outro lado, com o aumento da carga normal aplicada, a superfície de contacto do compósito CNRE pode tornar-se mais rugosa, seja pelo surgimento de partículas de reforço protuberantes, seja pela presença de cavidades resultantes da remoção de partículas de alumina, o que contribuirá também para o aumento da componente mecânica do atrito, justificando assim o aumento dos valores de atrito com o aumento da carga normal.



Figura 45- Valores médios do coeficiente de atrito em regime estacionário para o par compósito CNRE/alumina em função da carga aplicada em comparação com os valores de referência obtidos para o par Ti6Al4V/alumina

Na Tabela 7 são apresentados os valores do coeficiente de atrito médio em regime estacionário para os testes de deslizamento linear alternativo envolvendo as amostras de liga Ti6Al4V e compósito CNRE, para as diferentes cargas aplicadas. Pela análise comparativa dos resultados de atrito presentes na Tabela 7, verifica-se que o aumento dos valores de atrito quando se considera o compósito CNRE comparativamente à liga Ti6Al4V é bastante significativo. Assim, por exemplo, para a carga normal de 3 N a diferença nos valores do coeficiente de atrito é de 0.17. Já para a carga de 25 N a diferença é ainda mais notória, sendo de 0.28. Constata-se assim, e conforme também se evidencia na Figura 45, uma acentuação na diferença dos valores de atrito relativamente ao material de referência com o aumento da carga aplicada. Esta é uma das principais diferenças na resposta de atrito dos contactos envolvendo o compósito CNRE relativamente à liga Ti6Al4V, já que neste caso o coeficiente de atrito apresenta tendência para aumentar com o incremento da carga normal aplicada.

Tabela 7- Valores médios do coeficiente de atrito em regime estacionário do Ti6Al4V e CNRE obtidos nos testes tribológicos contra alumina na presença de PBS

W (N)	Ti6Al4V	CNRE
3	0,36 ± 0,01	0,53 ± 0,01
9	0,43 ± 0,01	0,57 ± 0,01
15	0,34 ± 0,01	0,58 ± 0,01
25	0,39 ± 0,02	0,67 ± 0,02

6.3.2 Análise dos mecanismos de desgaste

Na Figura 46 apresentam-se para as várias cargas testadas os resultados obtidos para o coeficiente de desgaste do compósito CNRE e, para efeitos comparativos, os resultados de desgaste no caso da liga Ti6Al4V. Verifica-se que tal como no caso da liga Ti6Al4V, o compósito CNRE apresenta o valor mais elevado do coeficiente de desgaste para a carga mínima aplicada ($W=3$ N), mantendo-se depois aproximadamente constante à carga máxima ($W=25$ N). Por outro lado, independentemente da carga normal aplicada, os valores do coeficiente de desgaste foram sempre mais elevados para o compósito CNRE do que para a liga Ti6Al4V. Conforme foi visto anteriormente, independentemente da carga normal, o coeficiente de atrito para os contactos envolvendo o compósito CNRE foi também mais elevado do que no caso da liga Ti6Al4V (Figura 45). Verifica-se assim, que a intensificação da componente mecânica do atrito anteriormente mencionada para o caso dos contactos envolvendo o compósito CNRE, se traduziu também num ligeiro aumento do desgaste do compósito comparativamente com o material de referência (liga Ti6Al4V).

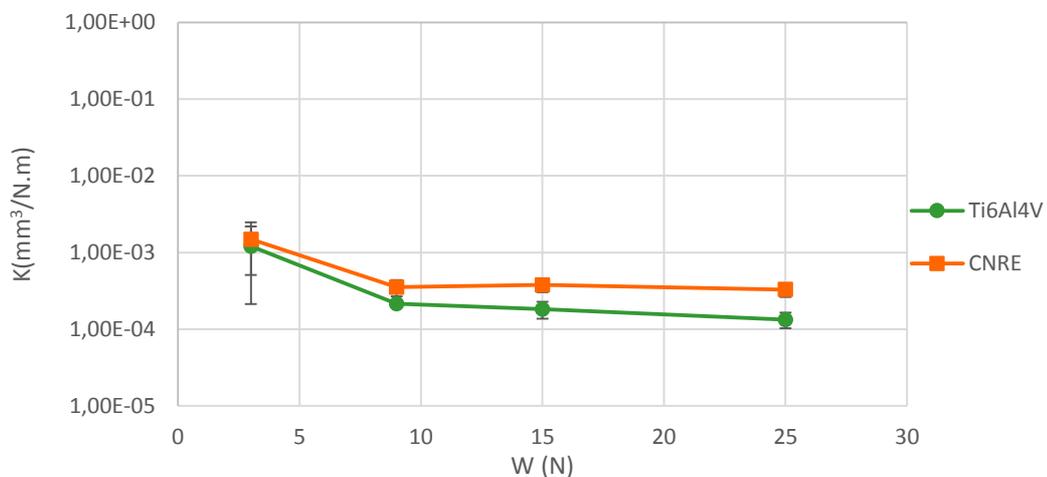


Figura 46- Valores do coeficiente de desgaste para o compósito CNRE e para a liga Ti6Al4V e CNRE em função da carga normal aplicada

O valor de dureza *Vickers* superior no caso do compósito CNRE comparativamente com o da liga Ti6Al4V não se manifestou num aumento da resistência ao desgaste do material compósito como seria espectável, tendo sido verificado precisamente o contrário. A diminuição da resistência ao desgaste do compósito CNRE comparativamente à liga Ti6Al4V não era um resultado esperado, dado o reforço com partículas cerâmicas de alumina. Em face dos resultados obtidos, admite-se que as partículas de reforço podem não ter aderido convenientemente à matriz, sendo facilmente removidas durante a ação tribológica do deslizamento e podendo desencadear abrasão a três corpos.

Seguidamente passam a apresentar-se as micrografias SEM das pistas de desgaste do compósito CNRE representativas dos testes tribológicos em que foram aplicadas cargas mínima e máxima, procurando-se assim identificar os mecanismos de desgaste dominantes e justificar os resultados de desgaste obtidos e expostos anteriormente.

Começando por analisar o aspeto morfológico do compósito CNRE numa zona fora de qualquer pista de desgaste e devidamente polida, tal como se mostra na Figura 47, nota-se a existência de cavidades com cerca de 30 μm no interior das quais é possível observar a presença de partículas arredondadas de menor dimensão. As partículas de reforço em alumina têm diâmetros compreendidos entre 20-50 μm , pelo que podem estar associadas a estas cavidades, sendo indicativo de que já durante o processo de polimento as partículas de reforço poderão ter sido removidas da matriz. As lixas de carboneto de silício utilizadas no polimento são suficientemente abrasivas para induzir o arranque de partículas de reforço, o que indica que no contacto tribológico com a esfera da alumina, durante os testes, uma maior quantidade de partículas de reforço pode ser removida. A falta de coesão partícula/matriz leva não só à perda de resistência ao desgaste da superfície do compósito como também à intensificação do mecanismo de desgaste por abrasão a três corpos.

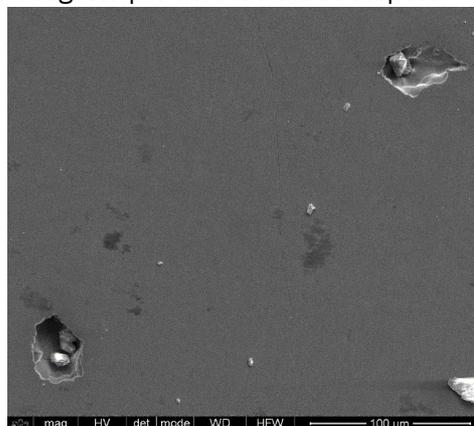


Figura 47- Pormenor evidenciando cavidades na superfície do compósito CNRE após polimento e em zona não testada tribologicamente

Na Figura 48 apresentam-se micrografias da superfície de desgaste do par compósito CNRE/alumina sujeito à carga mais baixa considerada (3 N). Na Figura 48A é exibida uma superfície com sulcagem bem evidente, mais profunda e uniforme do que foi observado para a liga Ti6Al4V (Figura 38A). Ampliando a pista de desgaste, Figura 48B, verifica-se a ação abrasiva promovida pela esfera de alumina (estrias paralelas ao deslizamento). Na Figura 48C, evidencia-se a deformação plástica do material, com aglomerados de partículas de desgaste aderentes. É possível ainda, tanto na Figura 48C e D, observar algumas microfissuras no material alinhadas perpendicularmente ao sentido do deslizamento bem como depressões, devidas ao arrancamento da tribocamada da matriz, ou então podem dever-se ao arranque das partículas de reforço.

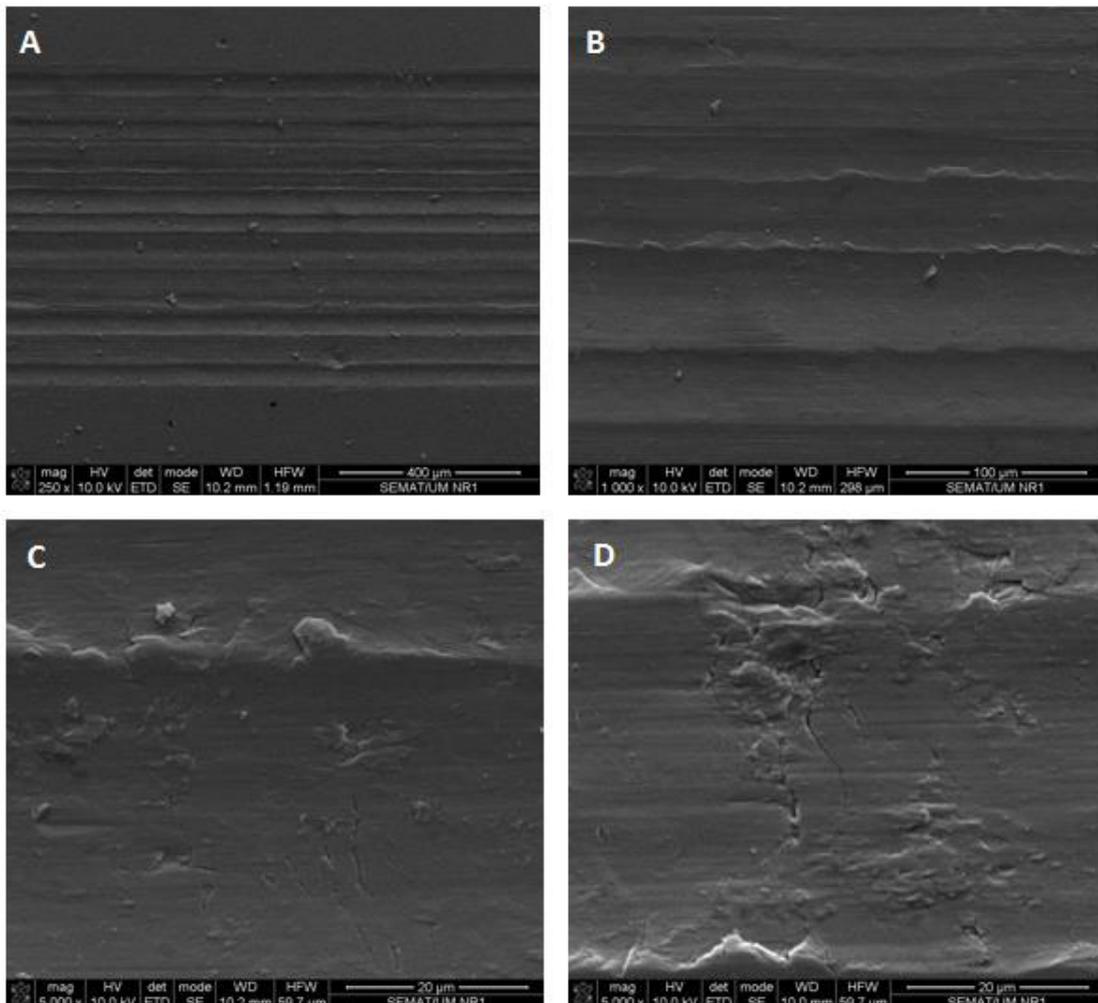


Figura 48- Imagens SEM da pista de desgaste do compósito CNRE (W=3 N): (A) aspecto geral da superfície de desgaste denotando abrasão, (B) pormenor da pista de desgaste, (C) e (D) pormenores ampliados da pista de desgaste em diferentes zonas

Nas Figuras 49 e 50 estão ilustradas as micrografias, com diferentes ampliações, referentes à superfície de desgaste do compósito CNRE após deslizamento contra alumina, sujeito a uma carga de 25 N e com PBS como lubrificante. Pela análise da Figura 49 é visível o aspeto geral da superfície de desgaste, onde a presença de sulcos paralelos à direção de deslizamento comprova a presença do mecanismo de desgaste abrasivo. Para a mesma ampliação, observa-se que a pista resultante da carga de 25 N é mais larga do que a pista de 3 N (Figura 48A), pois para a carga mais elevada não são visíveis os limites de largura da pista. Comparando ainda com a pista sujeita à carga mínima, verifica-se que o aspeto morfológico da pista correspondente à carga de 25 N (Figura 49) aparenta ser mais suave, não se observando sulcos tão pronunciados. Contudo, a presença de partículas de desgaste aderentes é mais evidente, apresentando dimensões superiores. Também não se observam fissuras perpendiculares à direção de deslizamento, o que se poderá dever a um nível mais elevado de deformação plástica na superfície de desgaste do compósito. Estes aspetos da pista de desgaste para a carga mais elevada ($W=25$ N) podem justificar o aumento da resistência ao desgaste por dois mecanismos: a presença de tribocamadas aderentes com capacidade de suporte de carga e o endurecimento por deformação da matriz metálica. Na Figura 49B encontra-se assinalada com uma circunferência a vermelho uma partícula de reforço ligada à matriz, com uma zona de difusão em seu redor. Por outro lado, nas zonas assinaladas com uma circunferência azul observam-se orifícios (representados a preto) e a zona de difusão em seu redor, o que indica que neste caso as partículas de reforço já estiveram aderidas nesses locais. Por fim, a circunferência verde evidencia apenas a zona de difusão, o que significa que o sucessivo movimento de deslizamento acabou por desgastar a partícula já não sendo perceptível a cavidade. As Figuras 49C e D evidenciam o pormenor de um aglomerado de partículas de desgaste aderentes que se constituiu como um terceiro corpo protetor. Deste modo, os mecanismos de desgaste dominantes no compósito CNRE foram a abrasão e a adesão.

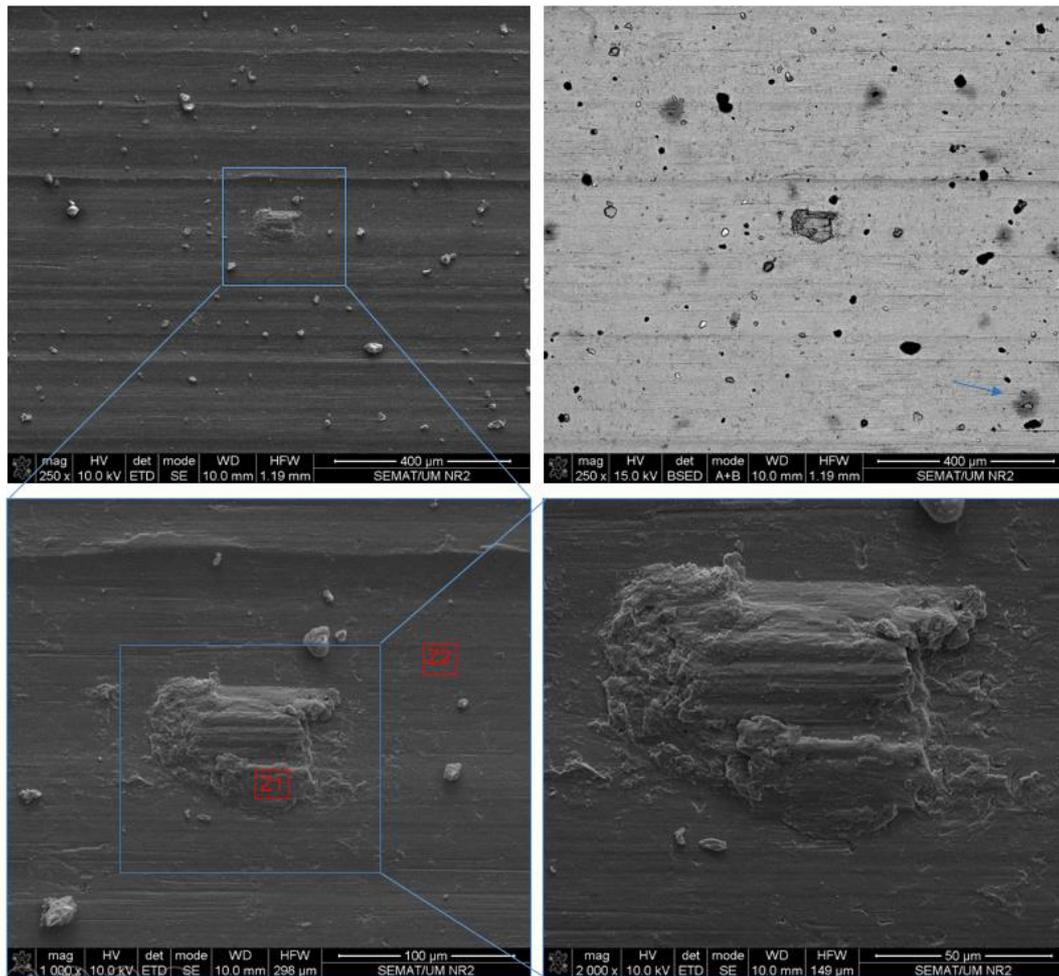


Figura 49- Aspeto geral da pista de desgaste do compósito CNRE (W=25 N): (A) aspeto geral da superfície de desgaste (modo SE), (B) aspeto geral da superfície de desgaste (modo BSE), (C) e (D) pormenor evidenciando a presença de tribocamada aderente

Realizou-se uma análise química EDS nas zonas Z1 (tribocamada aderente) e Z2 indicadas na Figura 49C, apresentando-se os resultados na Figura 50. Os constituintes, bem como as suas proporções, são bastante idênticos para ambas as zonas Z1 e Z2. Assim, estão bem definidos os picos de titânio, alumínio e vanádio, todos relativos ao material da matriz (Ti6Al4V). Os picos de oxigénio de ambas as zonas podem estar relacionados com a formação de óxidos na superfície da amostra durante os testes de deslizamento. No entanto, na zona Z1, respeitante às partículas de material aderido formando uma tribocamada, nota-se ainda que de forma muito ténue um pico de fósforo, cuja origem se atribui ao lubrificante utilizado nos testes tribológicos (PBS). Deste modo, durante a formação das tribocamadas, não só são incorporados os constituintes do compósito como do próprio lubrificante, embora neste caso em proporções residuais.

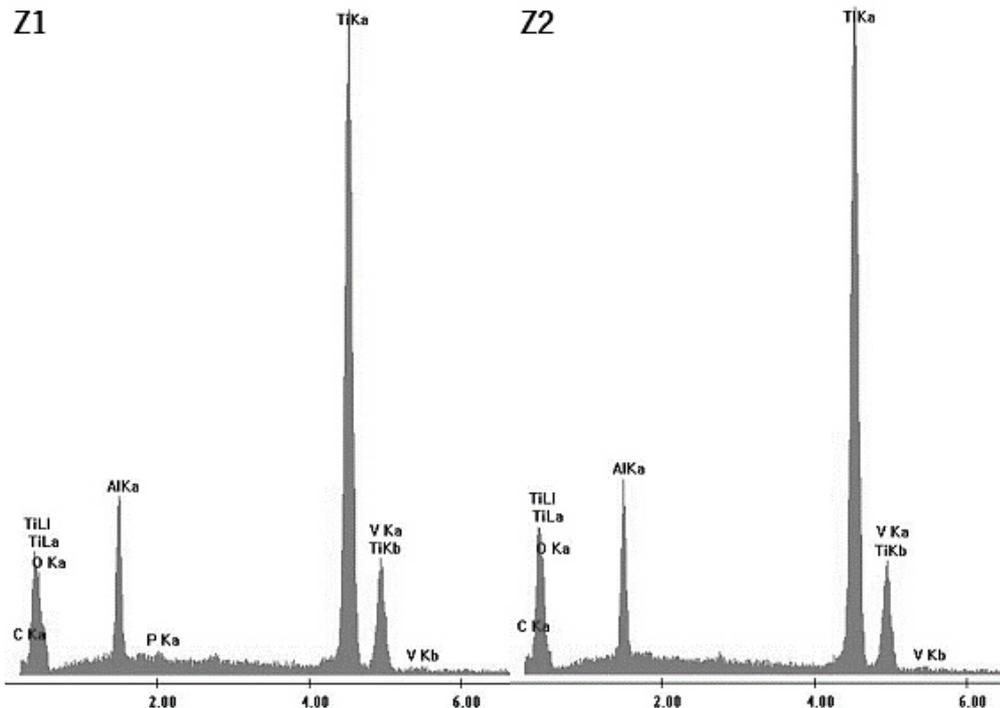


Figura 50- Espetros EDS da superfície de desgaste do compósito CNRE correspondente às zonas Z1 (tribocamada) e Z2 assinaladas na Figura 49C

6.4 Caracterização tribológica do par CRE/alumina

Os resultados obtidos na secção anterior para o compósito com partículas não funcionalizadas mostraram que em tais condições as partículas de reforço adicionadas à matriz de Ti6Al4V não trazem melhorias a nível de coeficiente de atrito nem da resistência ao desgaste. Conforme referido, uma das principais explicações para o inferior desempenho tribológico do compósito pode consistir na má adesão das partículas de alumina à matriz metálica, uma vez que se verificou poderem ser removidas facilmente da matriz. Posto isto, optou-se no decurso do presente estudo por revestir as partículas arredondadas de alumina com uma fina camada da mesma liga da matriz (Ti6Al4V), funcionalizando deste modo as partículas previamente ao processamento dos compósitos, os quais se identificam como compósitos CRE. Foi adotada a mesma percentagem mássica de partículas que no processamento do compósito CNRE analisado anteriormente (2,5 %), para assim poder comparar diretamente os resultados obtidos e procurar perceber se a funcionalização das partículas melhora ou não as características tribológicas do material compósito. Os testes de deslizamento linear alternativo para o CRE foram realizados mantendo as mesmas condições que para os materiais testados anteriormente.

6.4.1 Evolução do coeficiente de atrito

Na Figura 51 está ilustrado o perfil evolutivo dos valores do coeficiente de atrito para os contactos compósito CRE/alumina em função da carga normal aplicada, encontrando-se ainda representados para efeito comparativo os resultados de atrito obtidos para os contactos envolvendo a liga Ti6Al4V e o compósito CNRE.

Pela análise da Figura 51 pode-se constatar que o coeficiente de atrito do par compósito CRE/alumina se mantém aproximadamente constante independentemente da carga normal aplicada. Este é um comportamento distinto do encontrado para o compósito CNRE, cujo coeficiente de atrito em contacto com a alumina tendeu a aumentar com o aumento da carga normal aplicada. De modo semelhante ao compósito CNRE, os valores de atrito foram sempre bastante superiores aos dos contactos envolvendo a liga Ti6Al4V. Os motivos para este comportamento são os mesmos já apresentados a propósito do compósito CNRE, ou seja, pelo aumento da rugosidade superficial do compósito comparativamente com a liga metálica, proporcionado pelo reforço da matriz com as partículas de alumina, que além de apresentarem capacidade de suporte de carga induzem desgaste abrasivo. Observando o perfil evolutivo das curvas que traduzem os valores de atrito para os contactos envolvendo o compósitos CNRE e CRE, verifica-se que o compósito CNRE apresenta valores semelhantes de coeficiente de atrito para as cargas de 3, 9 e 15 N. Porém, para a carga máxima ($W=25$ N) o compósito CRE passa a apresentar menor coeficiente de atrito.

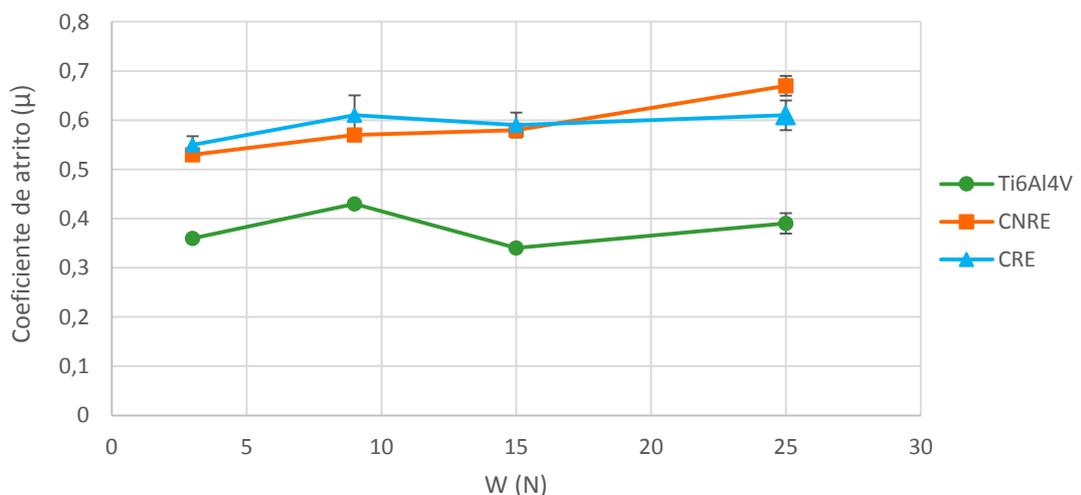


Figura 51- Valores médios do coeficiente de atrito em regime estacionário para os pares compósito CRE/alumina, CNRE/alumina e liga Ti6Al4V/alumina em função da carga aplicada durante o teste tribológico

Pode assim considerar-se que em termos de atrito a funcionalização das partículas arredondadas de alumina não afetou significativamente os resultados, tendo contudo evidenciando uma ligeira redução do atrito para a carga normal mais elevada.

Na Tabela 8 apresentam-se todos os resultados de atrito representados graficamente na Figura 51.

Tabela 8- Valores médios do coeficiente de atrito em regime estacionário para os contactos envolvendo a liga Ti6Al4V e os compósitos CNRE e CRE contra alumina na presença de PBS

W (N)	Ti6Al4V	CNRE	CRE
3	0,36 ± 0,01	0,53 ± 0,01	0,55 ± 0,02
9	0,43 ± 0,01	0,57 ± 0,01	0,61 ± 0,04
15	0,34 ± 0,01	0,58 ± 0,01	0,59 ± 0,03
25	0,39 ± 0,02	0,67 ± 0,02	0,61 ± 0,03

6.4.2 Análise dos mecanismos de desgaste

Na Figura 52 apresentam-se os resultados de desgaste para o compósito CRE em função da carga normal aplicada, assim como para o compósito CNRE e liga Ti6Al4V de modo a facilitar a análise comparativa entre os diferentes materiais testados. Pela análise da Figura 52 verifica-se que para as cargas mais baixas (3 e 9 N) o compósito CRE apresenta menor resistência ao desgaste do que o compósito CNRE e do que a liga metálica. Para as cargas mais elevadas (15 e 25 N) o coeficiente de desgaste é igual para ambos os compósitos. Observa-se assim que os resultados de desgaste estão em linha com os resultados de atrito, sendo que o comportamento tribológico do compósito CRE é muito semelhante ao do compósito CNRE. Atendendo à evolução semelhante dos resultados de desgaste para ambos os compósitos em função da carga normal, o comportamento observado para o compósito CRE é justificado do mesmo modo já apresentado para o compósito CNRE. Verificou-se que a funcionalização das partículas de alumina se traduziu num aumento do valor de dureza (530,17 HV) comparativamente com os valores do compósito CNRE e da liga Ti6Al4V. No entanto este aumento da dureza não expressa uma diminuição do coeficiente de desgaste como seria esperado. Constata-se assim que a funcionalização das partículas de alumina previamente ao processamento do compósito parece que não

foi efetiva na melhoria do seu comportamento tribológico, com apenas uma ligeira exceção para a situação de carga normal mais elevada e somente em termos de coeficiente de atrito.

Para a análise do aspeto morfológico das superfícies de desgaste do compósito CRE, e à semelhança dos outros materiais em caracterização neste estudo, consideram-se superfícies de contacto representativas do deslizamento sob condições extremas de carga ($W=3$ N e $W=25$ N). É ainda analisado o aspeto morfológico da superfície do compósito fora de qualquer pista de desgaste para servir como referência.

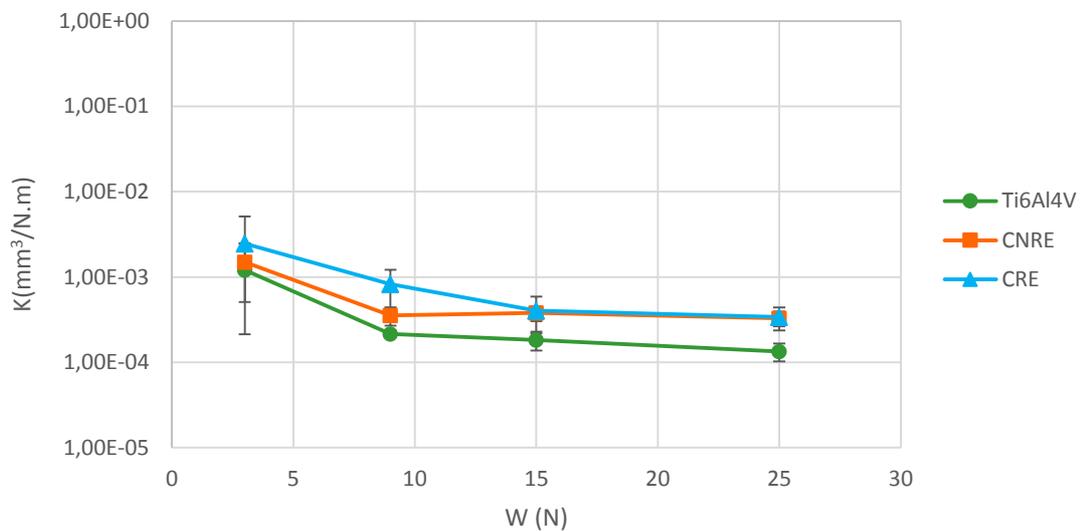


Figura 52- Valores médios de coeficiente de desgaste para os compósitos CRE, CNRE e liga Ti6Al4V em função da carga normal aplicada nos testes tribológicos

Na Figura 53 apresentam-se micrografias representativas do aspeto morfológico do compósito CRE numa zona polida, ou seja, fora de qualquer pista de desgaste. Na Figura 53A encontra-se ilustrada uma vista geral da microestrutura, na qual se verificam algumas zonas de tom cinza mais escuro como se assinala em Z1. Na ampliação da Figura 53B já é possível verificar que a zona Z1 se trata de uma partícula arredondada de reforço, cujo tamanho se situa na gama de 20-50 μm . São ainda visíveis depressões, que poderão estar associadas a partículas de reforço que terão sido removidas da matriz. Observando o pormenor ampliado da partícula funcionalizada de reforço incorporada na matriz (Figura 53C), constata-se que se trata de uma partícula com bastante porosidade, uma vez que a zona de difusão está presente nos interstícios. Assim, no caso do compósito CRE, reforçado com partículas de alumina arredondadas e funcionalizadas com uma fina película de liga metálica (Ti6Al4V) a coesão entre as partículas e a matriz foi melhorada. Contudo, o facto de se constatar que se trata de uma partícula

porosa, tal como sucedeu no caso do compósito CNRE, leva a que seja mecanicamente pouco resistente, desagregando-se com facilidade e não sendo por isso eficaz na melhoria das propriedades mecânicas, em geral, e tribológicas do compósito. Esta constatação pode só por si explicar a ausência do efeito benéfico em termos de resistência ao desgaste, que seria expectável, do reforço com partículas de alumina, funcionalizadas ou mesmo não funcionalizadas.

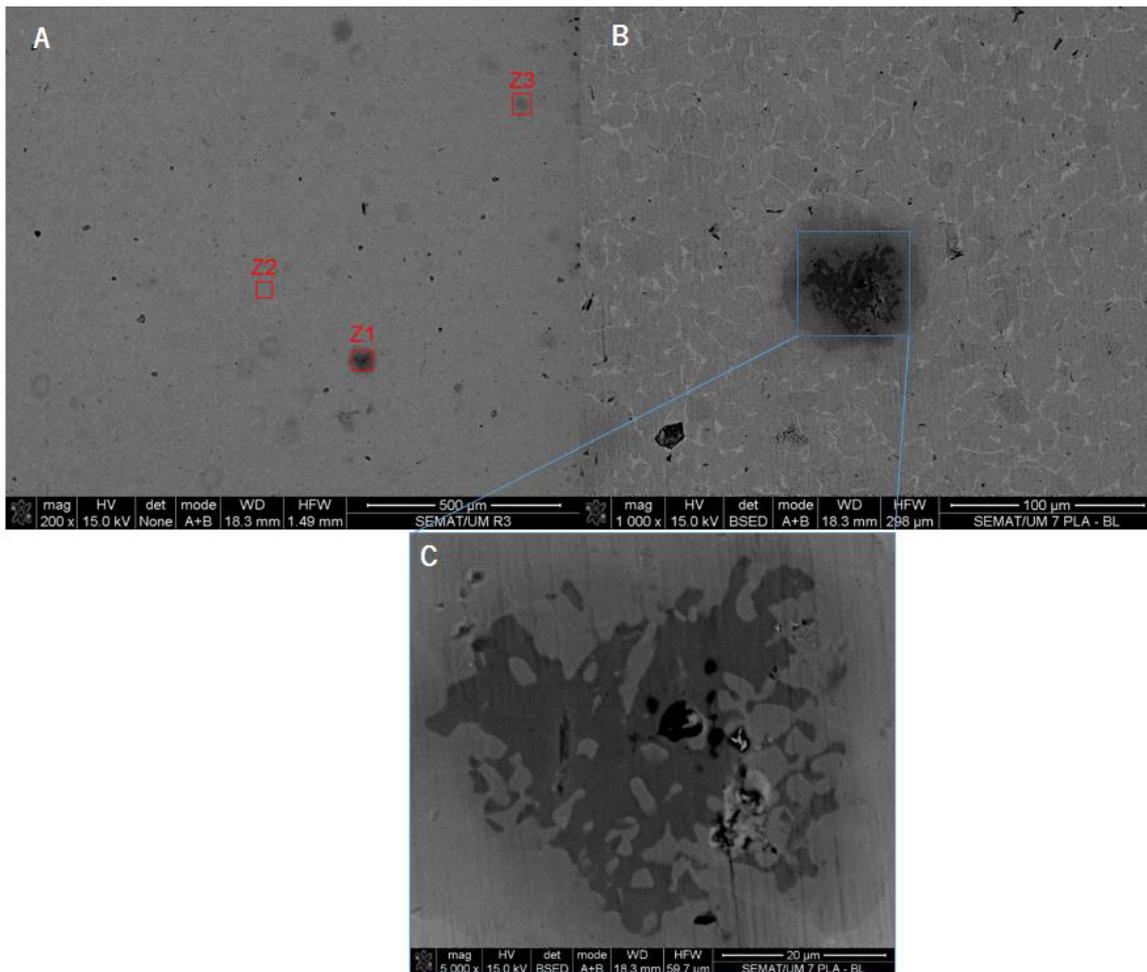


Figura 53- Micrografias representativas da superfície polida do compósito CRE fora de qualquer pista de desgaste: (A) Aspecto geral da superfície, (B) ampliação da zona mais escura assinalada como Z1 e (C) pormenor ampliado evidenciando uma partícula de reforço incorporada na matriz metálica

Na Figura 54 encontram-se apresentados o espectros relativos à análise química EDS das zonas Z1, Z2 e Z3 referenciadas na Figura 53A. Na zona Z1, identificada como partícula de reforço, o pico mais pronunciado diz respeito ao alumínio, assim comprovando tratar-se de uma partícula de alumina. Os restantes constituintes, titânio e vanádio, dizem respeito à matriz da liga Ti6Al4V, presente na zona de difusão. Na zona Z2 verifica-se a existência dos picos correspondentes aos constituintes da liga Ti6Al4V,

com o Ti como pico mais intenso, o que indica que se trata da matriz. Analisando o espectro representativo da zona assinalada na Figura 53A como Z3 e correspondente na micrografia a uma tonalidade intermédia, entre o cinza claro da zona Z2 e a partícula de alumina escura da zona Z1, são visíveis picos de titânio, vanádio e oxigénio de intensidade muito similar aos picos homólogos na zona Z2, correspondente à matriz, mas evidenciando maior intensidade no pico de alumínio. Esta constatação permite concluir que a zona Z3, de tonalidade intermédia na Figura 53A, diz respeito a uma partícula de reforço em afloramento à superfície em polimento, permanecendo ainda revestida pela película de Ti6Al4V com que foi funcionalizada previamente ao processamento do compósito

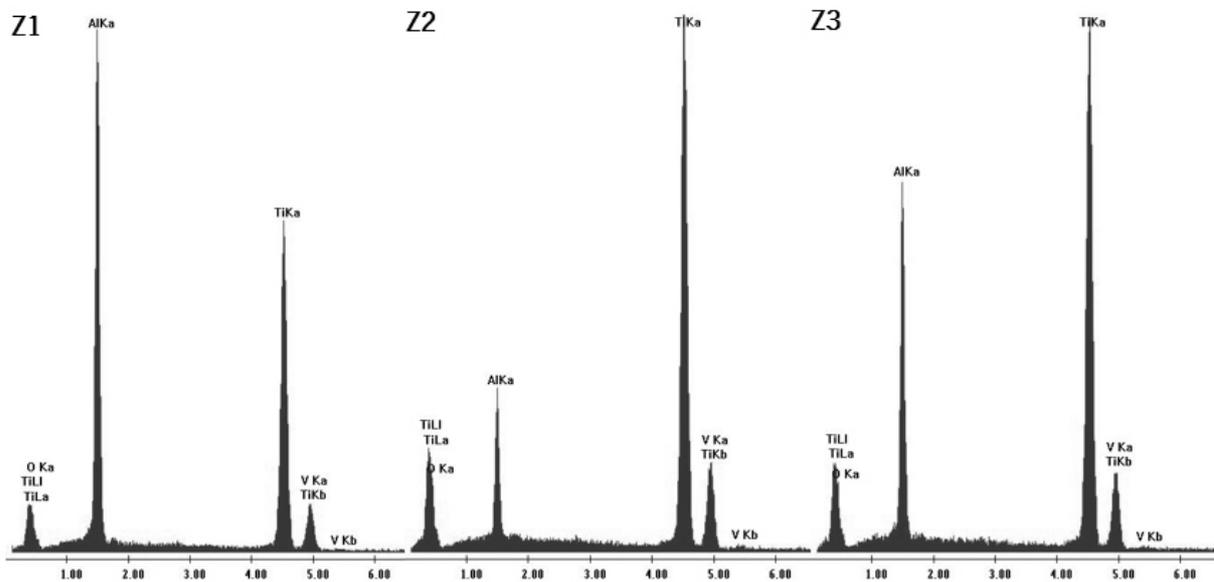


Figura 54- Espectros EDS da superfície polida do compósito CRE nas zonas identificadas como Z1, Z2 e Z3 na Figura 53

Na Figura 55 é possível observar imagens SEM do aspeto geral da pista de desgaste do compósito CRE, correspondente à aplicação da carga normal mais baixa (3 N). Analisando a Figura 55A é perceptível uma pista de desgaste com aspeto mais suave comparativamente com os materiais até aqui analisados (Ti6Al4V e compósito CNRE). Com efeito, são visíveis sulcos de abrasão pouco profundos, denotando a presença do mecanismo de desgaste por abrasão. No entanto, a superfície do material sujeita ao deslizamento não demonstra desgaste intenso por abrasão, o que indica que as partículas de reforço podem ter-se desagregado mesmo antes de terem sido removidas da matriz, não causando assim um efeito intenso de abrasão a três corpos. Por outro lado, mesmo admitindo que as partículas possam ter sido removidas inteiras, uma vez que possuem forma arredondada tendem a passar grande parte do tempo em rolamento, não produzindo desgaste por abrasão [102]. Na Figura 55B a pista de desgaste é

apresentada com ampliação, destacando-se um sulco, o que comprova a presença de desgaste abrasivo. A deformação plástica na superfície de contacto do compósito é destacada na Figura 55C, nomeadamente pela presença de partículas de desgaste aderidas à matriz como tribocamadas fortemente deformadas.

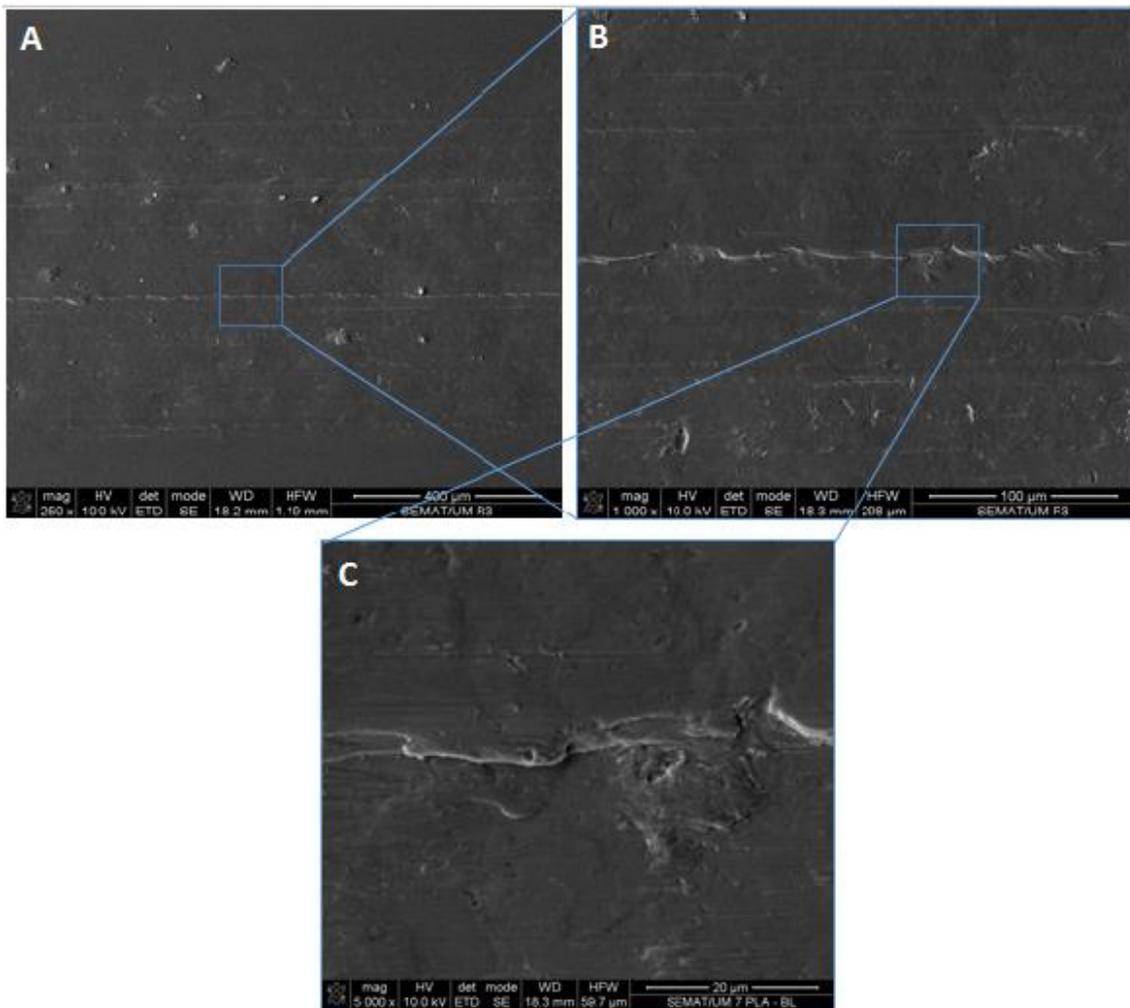


Figura 55- Imagens SEM da pista de desgaste do compósito CRE (W=3 N): (A) aspeto geral da superfície de desgaste, (B) pormenor evidenciando um sulco de abrasão e (C) pormenor ampliado de tribocamadas aderentes e fortemente deformadas

A Figura 56A mostra o aspeto da superfície de desgaste do compósito CRE no caso da aplicação da carga normal mais elevada (25 N). Como seria de esperar a pista de desgaste revelou-se neste caso mais larga do que para 3 N. À semelhança do que acontece com a pista de desgaste para a carga de 3 N, a pista para 25 N não sofre um desgaste abrasivo severo, sendo visíveis sinais de deformação plástica do material, com um sulco mais vincado na zona central, o qual se apresenta paralelo à direção de deslizamento. As zonas escuras assinaladas com uma seta na Figura 56B dizem respeito a partículas de alumina. Por análise química EDS verificou-se que estas zonas escuras se caracterizam por um pico

significativo de oxigénio, relacionando-se com o óxido de alumínio, isto é, com a alumina. Na Figura 56C, além de um sulco de abrasão bem visível, duas setas evidenciam duas depressões, as quais poderão estar associadas a partículas de reforço removidas da matriz. Um pormenor ampliado do sulco de abrasão está apresentado na Figura 56D, ao qual se associa elevado grau de deformação plástica.

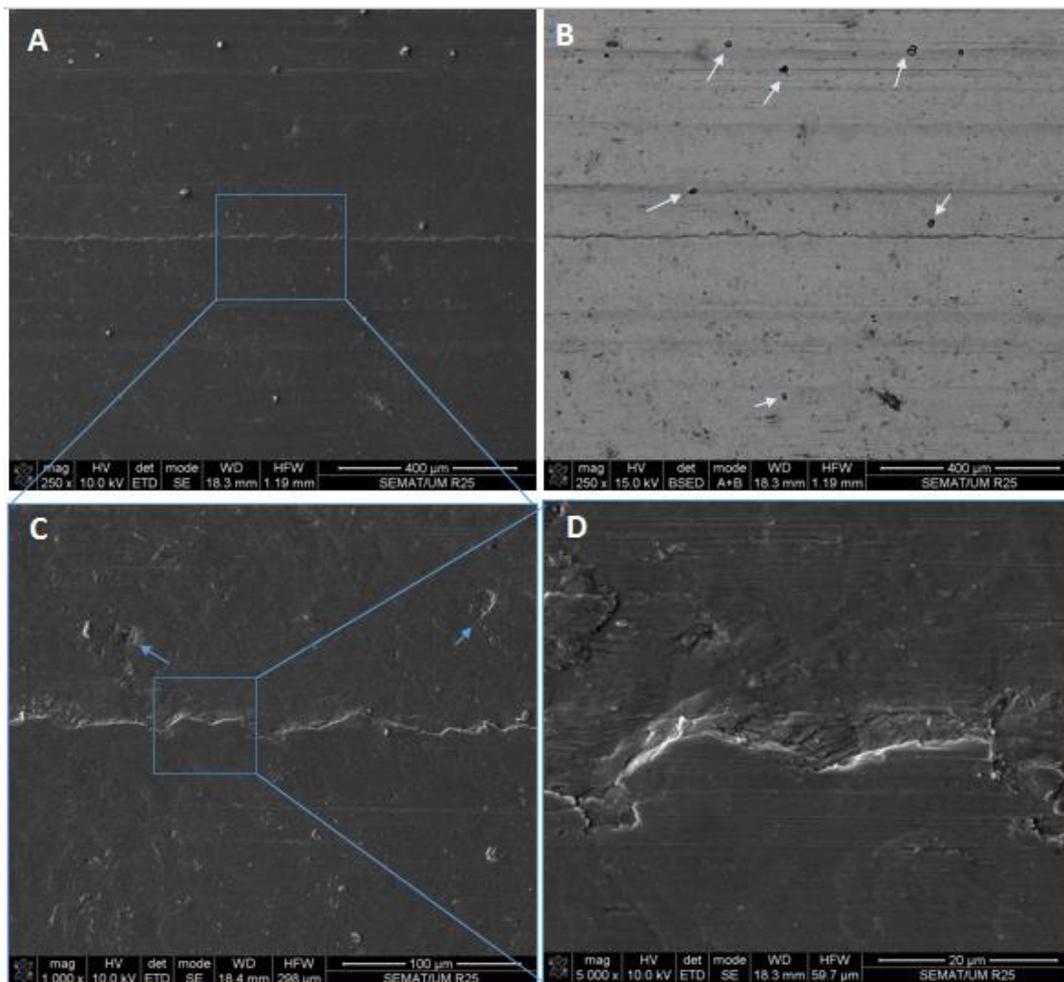


Figura 56- Micrografias SEM da pista de desgaste do compósito CRE (W=25 N): (A) aspeto geral da superfície de desgaste (modo SE), (B) aspeto geral da superfície de desgaste (modo BSE), pormenor de sulco de abrasão e depressões (C) e pormenor ampliado denotando elevado grau de deformação plástica

Para complementar os resultados de SEM das superfícies de desgaste do compósito CRE, o aspeto morfológico da superfície de contacto da esfera oponente em alumina foi também caracterizada. Na Figura 57 apresentam-se micrografias SEM da superfície de desgaste da esfera representativas dos testes envolvendo contactos com o compósito CRE para a carga mínima de 3 N (Figura 57A e B) e para a carga máxima de 25 N (Figura 57C e D). Comparando as micrografias das marcas de desgaste na esfera de alumina para os dois níveis de carga, o que se verifica de imediato analisando a ampliação mais baixa

(Figura 57A e C), é a diferença de tamanho e da forma. A marca resultante do teste correspondente à carga máxima apresenta um tamanho bastante superior à marca resultante do deslizamento sob carga mais baixa. Quanto à forma, apresenta-se mais arredondada para a carga mais elevada, estando este facto relacionado com o aumento da área de desgaste. Nas Figuras 57B e D recorreu-se ao modo de imagem por eletrões retrodifundidos (BSE) para se poder identificar a natureza dos constituintes químicos na superfície de desgaste da esfera em alumina. Para ambos os níveis de carga nota-se uma auréola branca circundando a marca de desgaste, a qual é mais intensa no caso em que a carga normal foi de 25 N (Figura 57D).

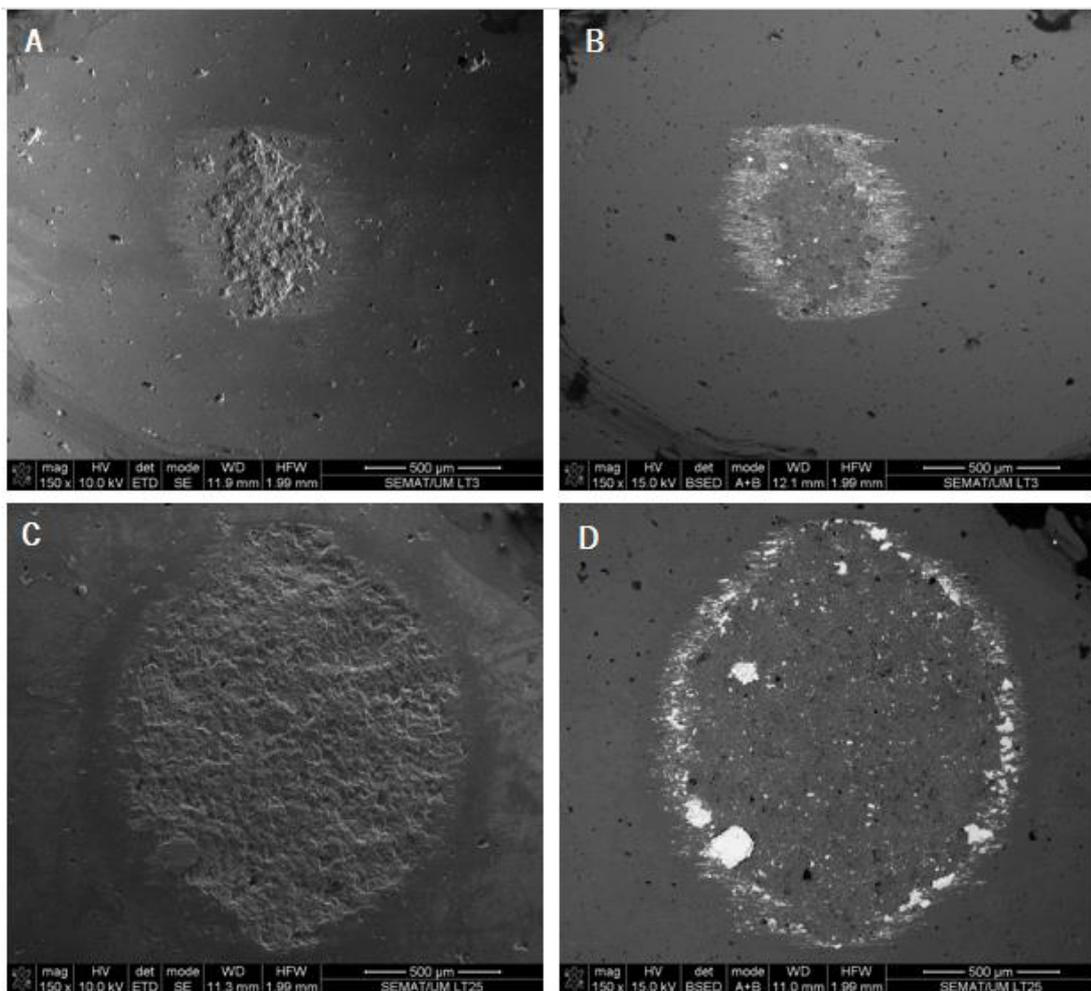


Figura 57- Imagem SEM da marca de desgaste da esfera de alumina: (A) aspeto geral da superfície de desgaste (W=3 N; modo SE), (B) pormenor evidenciando adesão de material metálico (W=3 N; modo BSE), (C) aspeto geral da superfície de desgaste (W=25 N; modo SE) e (D) pormenor revelando adesão de material metálico (W=25 N; modo BSE)

Tudo leva a crer que se trata de material metálico transferido do compósito por um mecanismo de desgaste por adesão, o qual foi potenciado para a carga mais elevada. Este material transferido constitui uma tribocamada (terceiro corpo) aderente à superfície de desgaste da alumina e contribui para diminuir a agressividade abrasiva da superfície cerâmica para com o compósito oponente, o que ajuda a explicar a diminuição do desgaste do compósito com o aumento da carga normal (Figura 52). Este mecanismo de adesão, com transferência da superfície do material mais macio para a superfície do material mais duro, está de acordo com a teoria do desgaste por adesão e terá ocorrido para todas as situações de contacto testadas no presente estudo [102].

Para se comprovar a natureza química das zonas claras nas micrografias da Figura 57B e D recorreu-se à análise EDS, tendo-se obtido os espetros que se apresentam na Figura 58 para os testes com carga normal de 3 N (Figura 58A) e carga normal de 25 N (Figura 58B). Em ambos os casos se verifica a existência de um pico significativo de Ti, o que comprova a transferência de material metálico para a esfera de alumina por adesão.

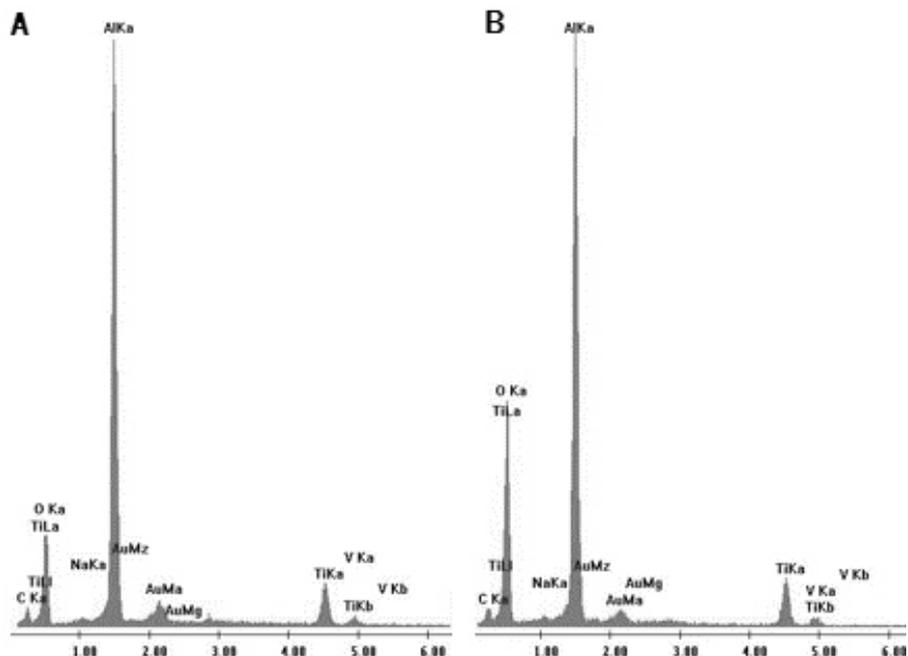


Figura 58- Espetros EDS referentes às marcas de desgaste da esfera de alumina resultantes de testes tribológicos contra o compósito CRE para carga normal de 3 N (A) e 25 N (B)

6.5 Caracterização das partículas de alumina utilizadas no processamento dos compósitos CNRE e CRE

Tendo em conta que os resultados que traduziram o comportamento tribológico dos compósitos contendo partículas de alumina ficaram claramente aquém das expectativas, pois não só o coeficiente de atrito foi mais elevado para os contactos envolvendo os compósitos do que para os contactos envolvendo a liga Ti6Al4V, como também a resistência ao desgaste foi mais baixa no caso dos compósitos, procurou-se compreender os motivos pelos quais a incorporação de partículas de reforço de alumina não conduziu a uma melhoria da sua resposta tribológica. Como já foi analisado, as partículas de alumina evidenciaram boa adesão à matriz, tendo este facto sido particularmente notado no caso das partículas funcionalizadas com Ti6Al4V previamente ao processamento do compósito CRE. Esta constatação vai contra o argumento de que a remoção das partículas de reforço durante o deslizamento se encontraria facilitada por ser débil a coesão entre as partículas cerâmicas e a matriz metálica. Assim, optou-se por caracterizar detalhadamente por SEM as partículas de alumina utilizadas como reforço na elaboração dos compósitos CNRE e CRE. Para o efeito, uma porção de partículas de forma arredondada foi incorporada em resina *Epoxi* a fim de obter uma amostra rígida para polimento a partir da qual se pudessem observar por SEM as partículas em secção, nomeadamente para confirmar se se tratava ou não de partículas densas.

Na Figura 59A apresentam-se micrografias SEM das partículas de alumina conforme resultaram do processo de polimento, revelando-se consequentemente seccionadas a diferentes níveis. Pela análise das micrografias constata-se a confirmação da forma esférica das partículas de alumina, mas ao mesmo tempo são revelados dois aspetos que não eram esperados: a alumina nas partículas não é densa e as partículas são ocas. Consequentemente, os compósitos processados e cujos resultados até aqui se analisaram e discutiram foram reforçados por esferas ocas de alumina porosa. Com efeito, estas partículas ocas de alumina não densas são constituídas por agregados porosos de micropartículas os quais não têm capacidade para conferir resistência às partículas e, consequentemente, aos compósitos onde se esperava terem atuado como elementos de reforço. Fica deste modo justificada a deficiente resposta tribológica dos compósitos anteriormente considerados comparativamente com a liga Ti6Al4V.

Embora a constatação que as partículas de alumina que estavam a ser usadas no processamento dos compósitos tenha surgido numa fase já avançada do trabalho experimental da presente dissertação,

considerou-se um outro tipo de partículas de alumina para reforçar a matriz metálica de Ti6Al4V com o objetivo de melhorar as características do compósito tanto a nível microestrutural como de resposta tribológica. Deste modo, antes de se processarem os novos compósitos, fez-se a análise SEM das partículas cerâmicas após embutimento em resina *Epoxi* e polimento, do que resultou o seu seccionamento conforme o processo atrás descrito.

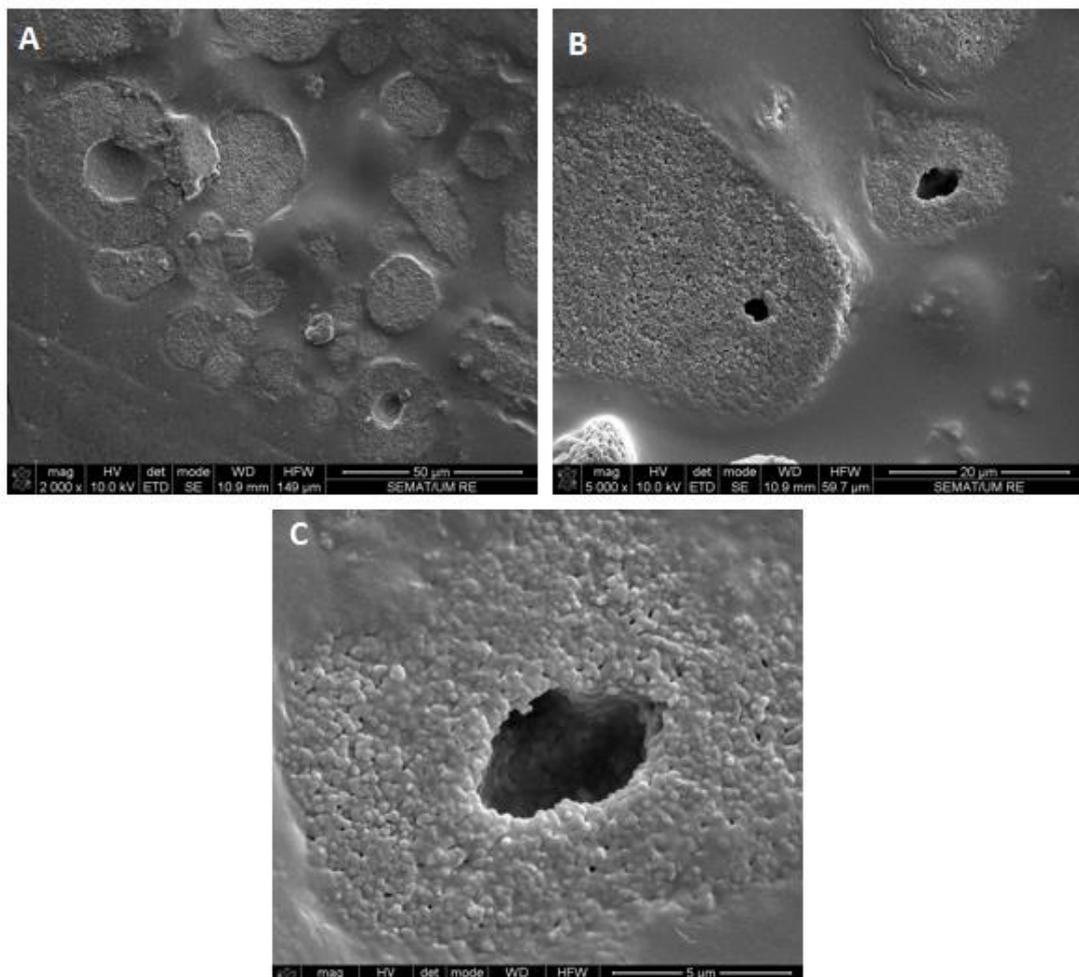


Figura 59- Partículas de alumina em secção utilizadas no processamento dos compósitos CNRE e CRE: (A), (B) Aspeto geral das partículas de alumina revelando-se como esferas ocas de material cerâmico poroso e (C) pormenor do interior de uma partícula de alumina

Na Figura 60 apresentam-se micrografias SEM obtidas para as novas partículas de alumina conforme resultaram do processo de polimento, revelando-se não seccionadas (Figura 60A) ou seccionadas a diferentes níveis (Figura 60B e C). Pela análise das micrografias constata-se que estas partículas de alumina não são ocas, são mais densas que as anteriores e nem sempre são redondas,

podendo por isso considerar-se de forma irregular. Deste modo, o compósito processado com estas partículas de alumina, não funcionalizadas e apresentando forma irregular, é referenciado neste estudo por compósito CNRI.

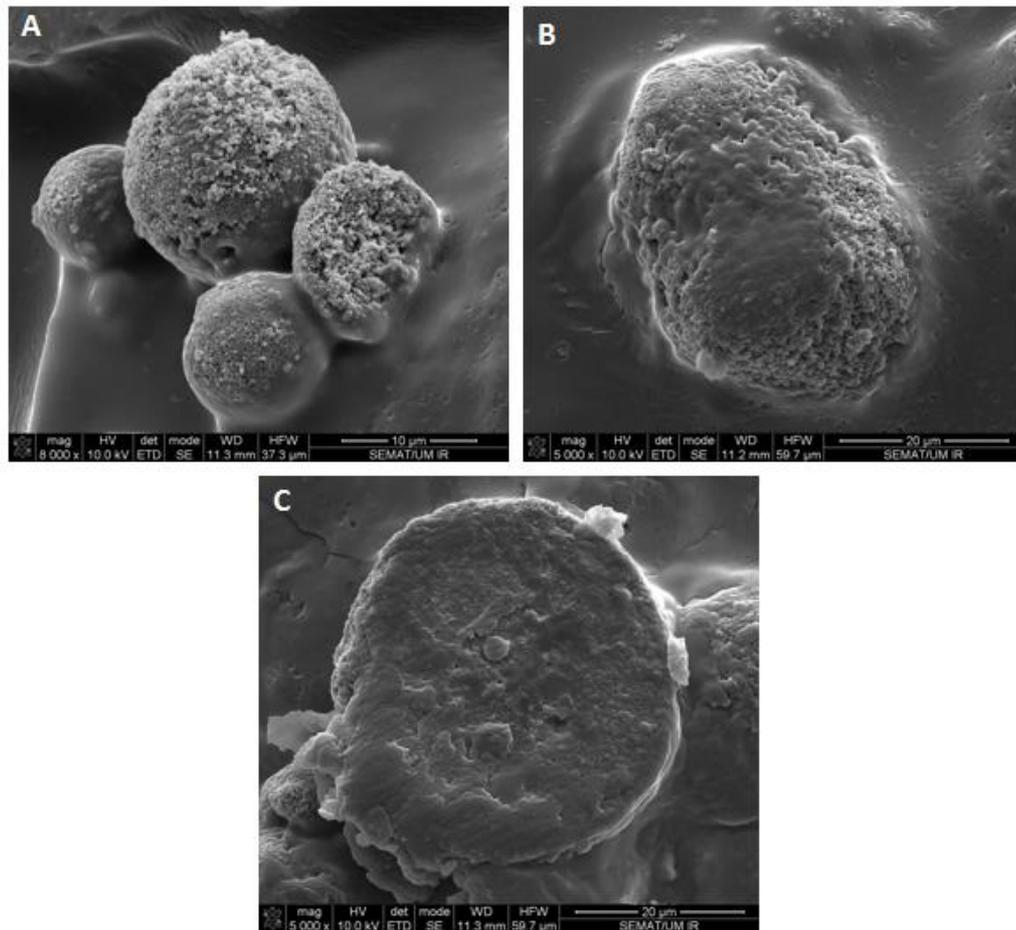


Figura 60- (A), (B) Aspeto geral das partículas de alumina com forma irregular em diferentes zonas da amostra e (C) pormenor de uma partícula de alumina seccionada por polimento

6.6 Caracterização tribológica do par compósito CNRI/alumina

O material referenciado na presente dissertação como compósito CNRI, e que é objeto de estudo nesta secção, constitui uma alternativa aos compósitos CNRE e CRE estudados anteriormente. Espera-se que com a adição das partículas densas de alumina, não ocas e com forma irregular, se obtenha uma melhoria relativamente ao material de referência (liga Ti6Al4V) tanto para o atrito como para o desgaste no deslizamento lubrificado com PBS contra alumina. Os testes tribológicos para a caracterização do

compósito CNRI foram realizados nas mesmas condições e adotando os mesmos parâmetros anteriormente mencionados a propósito da liga Ti6Al4V e dos compósitos CNRE e CRE.

6.6.1 Evolução do coeficiente de atrito

Na Figura 61 apresenta-se o perfil evolutivo do coeficiente de atrito em função da carga normal para o deslizamento contra alumina na presença de PBS para os contactos envolvendo o compósito CNRI, bem como, para efeitos comparativos, no caso dos contactos envolvendo os compósitos CNRE, CRE e ainda a liga Ti6Al4V. Conforme se pode observar, de todos os materiais testados, o CNRI é o que apresenta o valor mais elevado de atrito ($\mu=0.58$) para a situação de carga mais baixa ($W=3$ N). Contudo, e ao contrário dos outros compósitos e também da liga metálica, com o aumento da carga normal o compósito CNRI proporciona uma diminuição do coeficiente de atrito, o qual assume o valor de 0.52 para as cargas mais elevadas. Estabelecendo uma comparação direta com a liga Ti6Al4V, e à semelhança do que se verifica para os outros compósitos, o compósito CNRI caracteriza-se por proporcionar valores médios mais elevados do coeficiente de atrito para todas as cargas aplicadas. Tal como para os compósitos estudados anteriormente (CNRE e CRE), a maior rugosidade da superfície de contacto proporcionada pela presença das partículas cerâmicas de reforço justificará os valores mais elevados de atrito comparativamente ao que se registou nos contactos com a liga Ti6Al4V. Comparando os três compósitos entre si, o melhor comportamento em termos de atrito foi proporcionado pelo compósito CNRI.

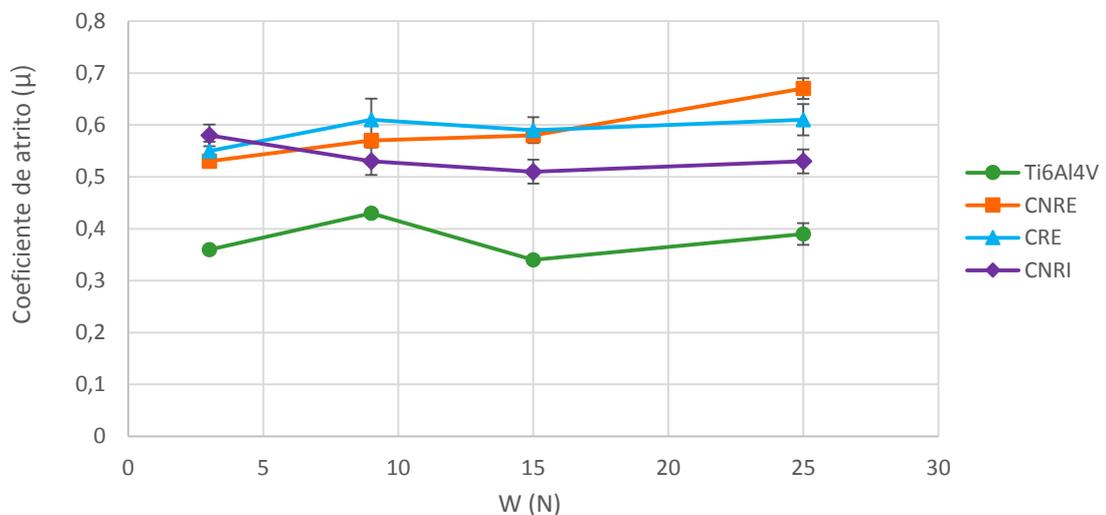


Figura 61- Valores médios do coeficiente de atrito em regime estacionário resultantes dos contactos entre vários compósitos e a alumina bem como para o par liga Ti6Al4V/alumina em função da carga aplicada durante o teste tribológico

Esta melhoria, particularmente evidenciada para as cargas mais elevadas, poderá ter que ver não só com uma melhor adesão das partículas à matriz, mas também por se verificar uma diminuição da quantidade de partículas duras presentes na interface de deslizamento. Com efeito, dada a maior coesão e resistência mecânica da alumina utilizada no processamento do compósito CNRI, as partículas de reforço neste compósito terão seguramente maior capacidade de suporte de carga no decurso da interação tribológica do que no caso dos outros dois compósitos.

6.6.2 Análise dos mecanismos de desgaste

No gráfico da Figura 62 apresentam-se os resultados de desgaste em função da carga normal aplicada para o compósito CNRI conjuntamente com os resultados de desgaste obtidos para os outros dois compósitos e para a liga Ti6Al4V a fim de facilitar a análise comparativa. Verifica-se que para a carga mais baixa ($W=3$ N), e pela primeira vez no presente estudo de dissertação, a resistência ao desgaste de um dos compósitos processados, o CNRI, supera a resistência ao desgaste da liga Ti6Al4V, o que para este nível de carga ocorre de forma significativa, já que o coeficiente de desgaste para o compósito CNRI ($K=4.0 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) é uma ordem de grandeza inferior ao coeficiente de desgaste da liga metálica. Os resultados de desgaste mostram ainda que embora o desgaste do compósito CNRI apresente uma ligeira tendência para diminuir com o aumento da carga normal para os níveis mais baixos de carga (até $W=15$ N), a resistência ao desgaste deste compósito apresenta-se aproximadamente constante independentemente do valor da carga normal, sendo apenas visivelmente superada pela liga metálica no caso da carga mais elevada ($W=25$ N). Será então de admitir que os mecanismos que proporcionam capacidade de suporte de carga e, por consequência, resistência ao desgaste, associados à presença das partículas cerâmicas no compósito CNRI permanecem insensíveis à variação de carga, sendo determinados exclusivamente pelas partículas de reforço e não pelas propriedades da matriz. Assim, a resistência ao desgaste do compósito CNRI mantém-se praticamente insensível ao nível de carga normal aplicada, enquanto que para a liga Ti6Al4V se verificou um aumento da resistência ao desgaste para as cargas mais elevadas em resultados da intensificação de mecanismos de endurecimento por deformação, conforme foi já referido anteriormente. Comparativamente com os compósitos CNRE e CRE, o compósito CNRI exhibe para todos os níveis de carga normal testados uma melhor resistência ao desgaste. Esta evidência pode estar relacionado com a presença de partículas de reforço mais densas no caso do compósito CNRI, com maior capacidade de suporte de carga e mais dificuldade em serem

removidas da matriz. O compósito CNRI apresenta um valor de dureza *Vickers* intermédio na gama de valores obtidos para os três compósitos e tendo o compósito CNRI demonstrado melhores resultados a nível de desgaste é indicativo de que não é possível fazer a relação entre dureza e resistência ao desgaste neste caso. Comparativamente com a liga Ti6Al4V, o valor de dureza do compósito CNRI foi superior, e apesar de relativamente ao parâmetro de baixa carga ($W=3$ N) o compósito CNRI ter apresentado melhor comportamento tribológico a relação entre dureza e resistência ao desgaste não é linear, já que para as restantes cargas aplicadas, no caso da liga Ti6Al4V, o coeficiente de desgaste foi inferior.

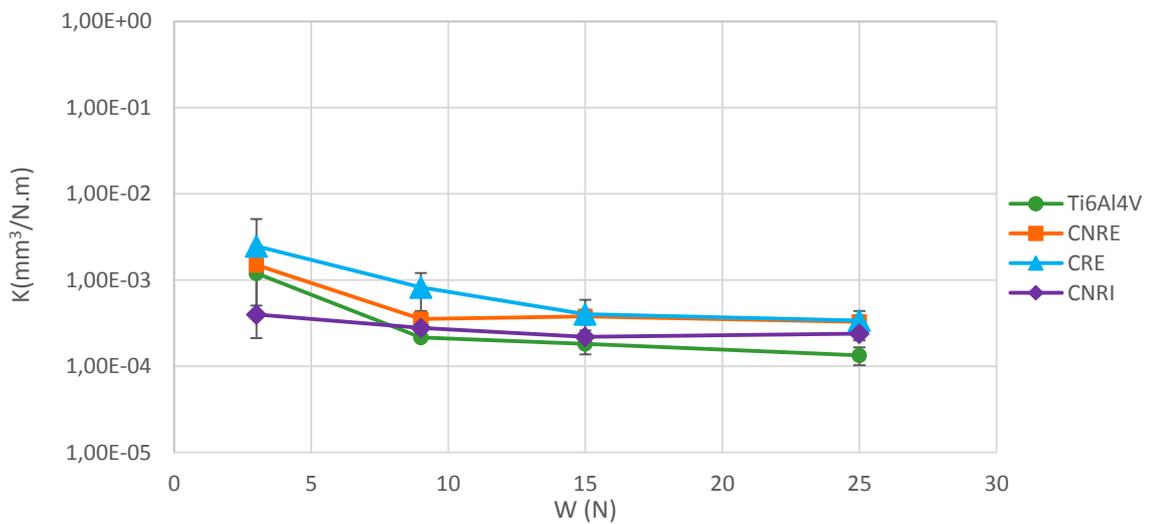


Figura 62- Valores médios de coeficiente de desgaste para os compósitos CNRI, CRE e CNRE, bem como para a liga Ti6Al4V em função da carga normal aplicada

Recorrendo à caracterização SEM para ilustrar aspetos microestruturais do compósito CNRI, apresentam-se na Figura 63 micrografias da sua superfície polida, não testada tribologicamente. Na Figura 63A observa-se em modo de eletrões retrodifundidos o aspeto geral da superfície do material compósito, onde são visíveis zonas escuras com forma e tamanho irregular, que tudo indica serem partículas de reforço. Aumentando a ampliação conforme se mostra na Figura 63B, torna-se perceptível que as zonas escuras consistem em material denso. Na Figura 63C, em maior ampliação e em modo de eletrões secundários, o que proporciona um efeito de relevo, confirma-se que as zonas escuras nas imagens em modo de eletrões retrodifundidos são representativas de material protuberante. Por análise EDS da zona Z1 conforme se assinala na Figura 63D, verificou-se através do espetro obtido e apresentado na Figura 63E que se trata de uma zona constituída por alumínio e oxigénio. Fica deste modo provado que as zonas escuras nas micrografias obtidas em modo de eletrões retrodifundidos e protuberantes nas

imagens em modo de elétrons secundários são as partículas cerâmicas de reforço em alumina presentes no compósito CNRI.

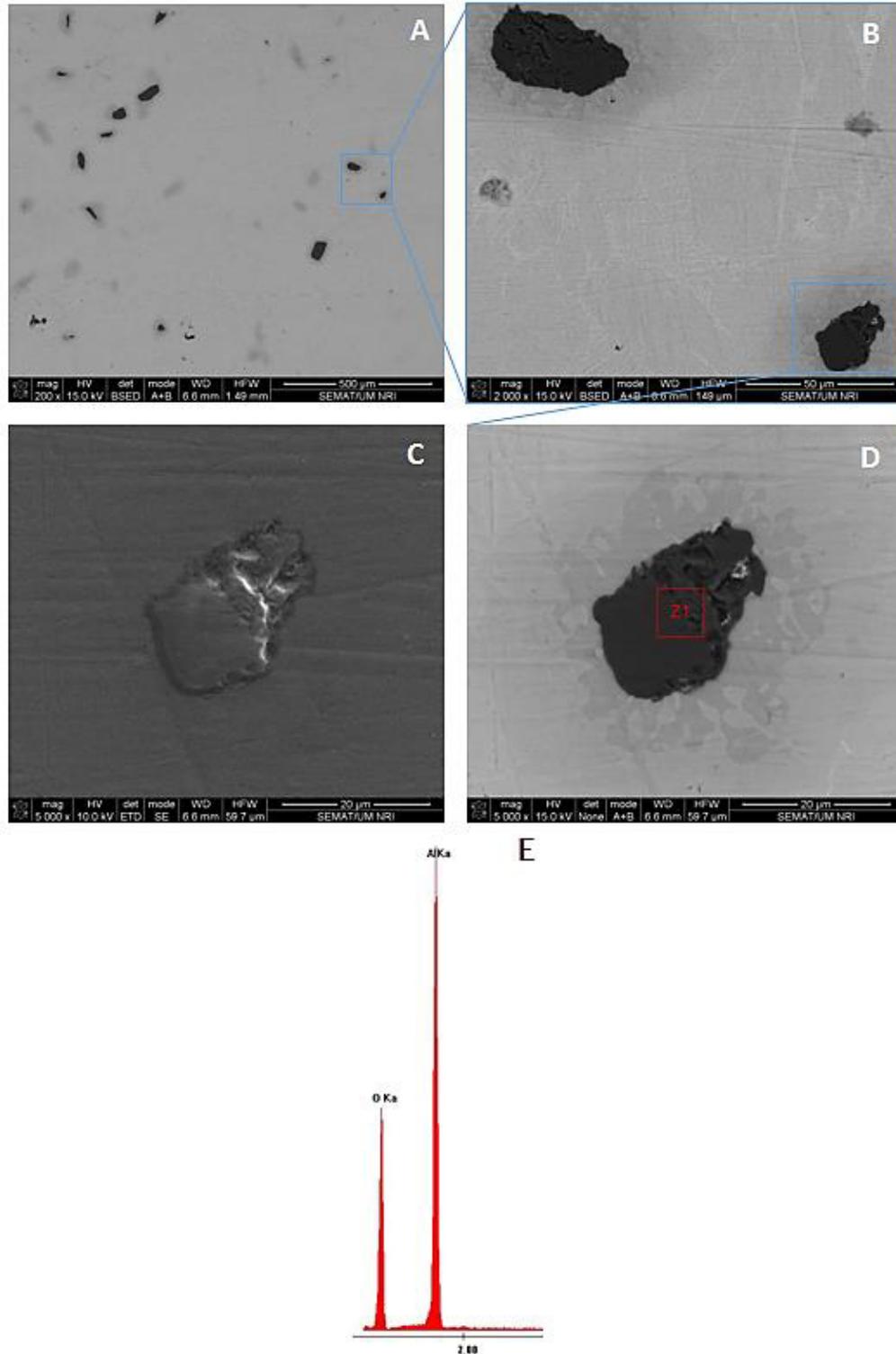


Figura 63- Micrografias SEM da superfície polida do compósito CNRI: (A) Aspecto geral da superfície (modo BSE), (B) pormenor evidenciando duas zonas mais escuras (modo BSE), (C) pormenor ampliado mostrando a partícula de reforço protuberante (modo SE), (D) pormenor ampliado da partícula de reforço protuberante com indicação de zona Z1 para análise EDS (modo BSE) e (E) espectro EDS obtido na zona Z1 revelando picos de Al e O

Observando agora o aspeto morfológico representativo das pistas de desgaste do compósito CNRI correspondente à carga normal de 3 N, o qual se apresenta na Figura 64, pode constatar-se pela Figura 64A a predominância de sulcos de abrasão alinhados segundo a direção de deslizamento, os quais são a prova da ocorrência de abrasão como mecanismo dominante de desgaste. A imagem da mesma zona da pista de desgaste obtida no modo de eletrões retrodifundidos (Figura 64B) revela a presença das partículas de reforço expressas por tonalidade mais escura. Ampliando a imagem da zona central da pista de desgaste (Figura 64C) é possível observar a presença de tribocamadas aderentes dispersas, mostrando-se uma delas no pormenor ampliado da Figura 64D. Estas tribocamadas aderentes são constituídas por aglomerados de resíduos de desgaste e a sua permanência na interface de contacto como terceiros corpos protetores é potenciada pelas partículas de reforço protuberantes que além da sua capacidade de suporte de carga podem proporcionar um efeito de ancoragem do material aderente e assim contribuir duplamente para o aumento da resistência ao desgaste do compósito CNRI.

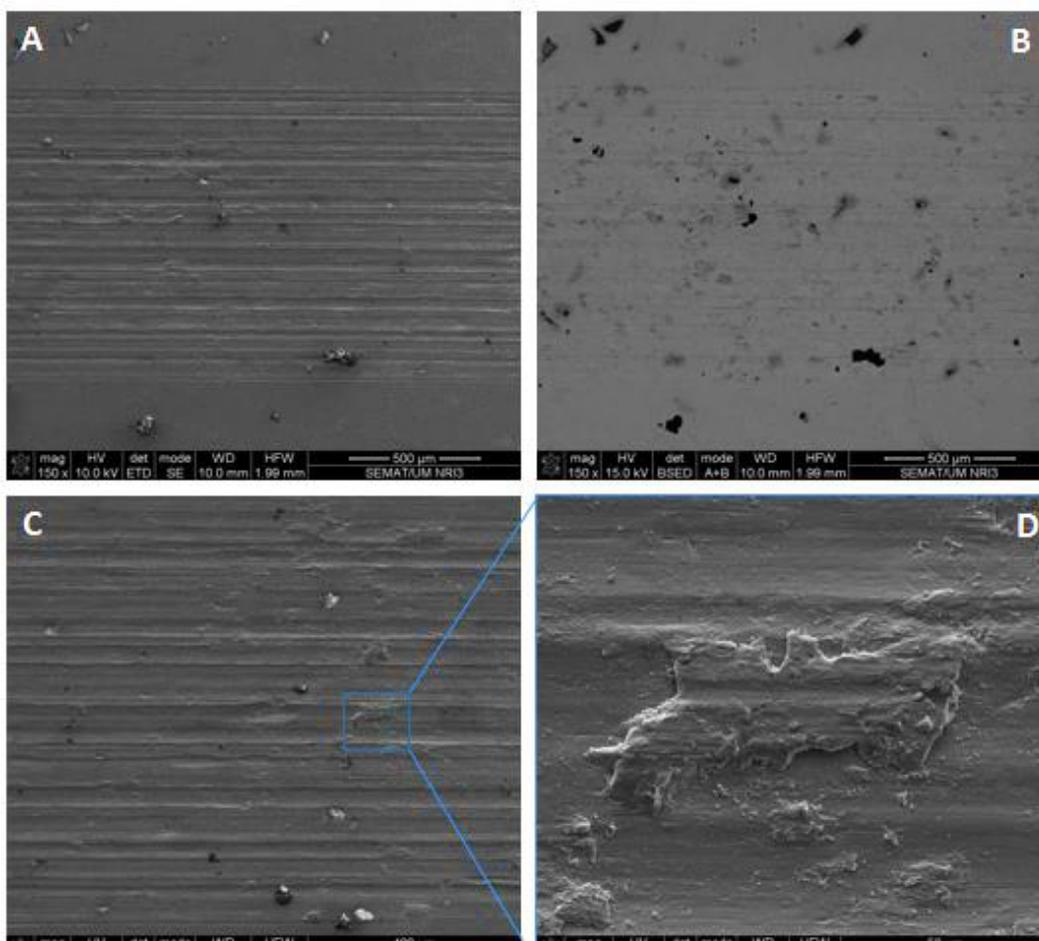


Figura 64- Micrografias SEM da pista de desgaste do compósito CNRI (W=3 N): (A) aspeto geral da superfície de desgaste (modo SE), (B) aspeto geral da superfície de desgaste (modo BSE), (C) ampliação da região central da pista de desgaste e (D) pormenor ampliado de tribocamada aderente

Na Figura 65 apresentam-se micrografias correspondentes à pista de desgaste do compósito CNRI resultantes dos testes em que foi aplicada a carga normal máxima ($W=25$ N). Para esta condição de teste o coeficiente de atrito médio sofreu uma muito ligeira diminuição de valor comparativamente com a carga normal mais baixa ($W=3$ N) (Figura 61), tendo a resistência ao desgaste do compósito permanecido praticamente insensível ao nível de carga normal aplicada (Figura 62). Embora seja perceptível que a pista de desgaste resultante do teste com carga normal de 25 N (Figura 65A) é mais larga do que a pista de desgaste resultante do teste com carga normal de 3 N (Figura 64A), sendo também esta uma constatação comum aos outros materiais testados na presente dissertação, tal não se traduziu num aumento do coeficiente de desgaste dado não ter ocorrido com o aumento da carga nenhuma transição nos mecanismos de desgaste dominantes e dada a normalização do parâmetro coeficiente de desgaste relativamente à carga normal aplicada.

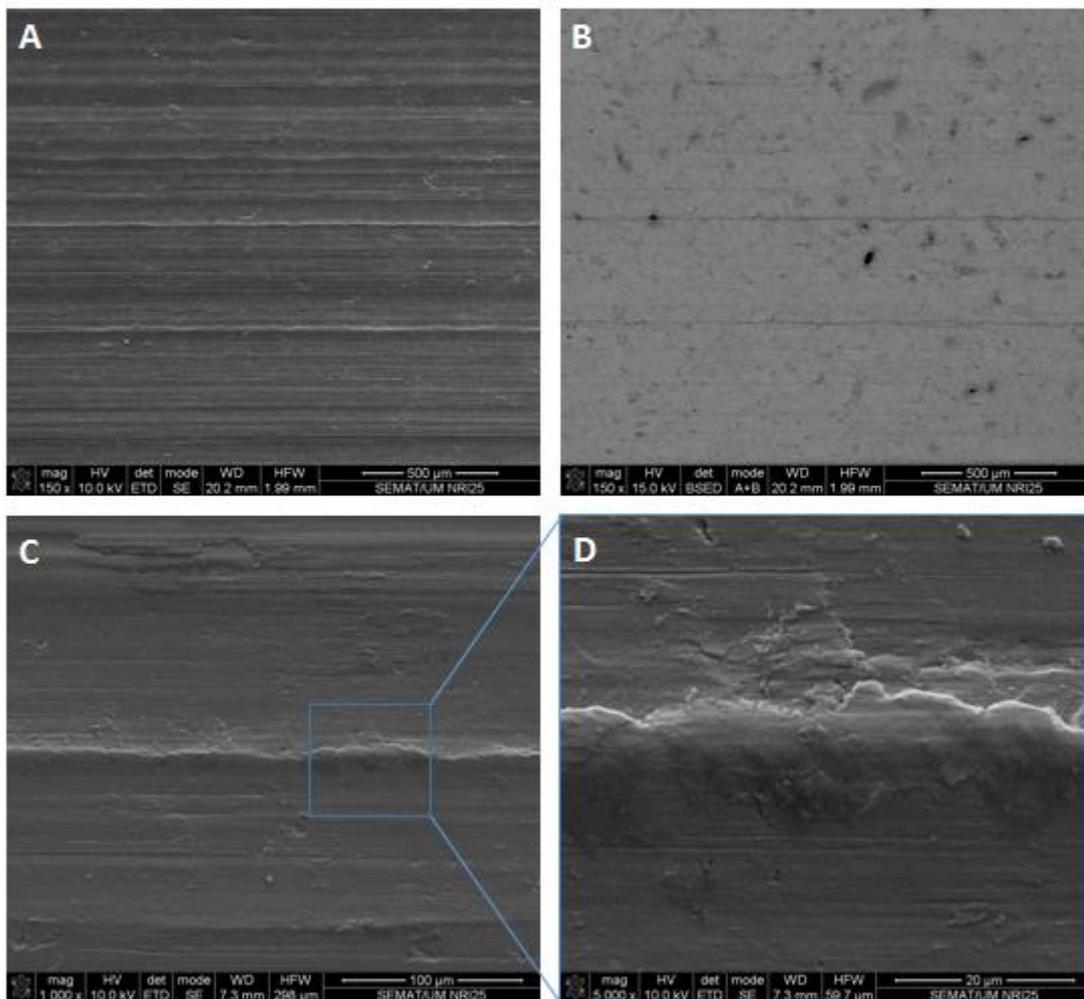


Figura 65- Micrografias SEM da pista de desgaste do compósito CNRI ($W=25$ N): (A) aspeto geral da superfície de desgaste (modo SE), (B) aspeto geral da superfície de desgaste (modo BSE), (C) ampliação da região central da pista de desgaste e (D) pormenor ampliado evidenciando tribocamada aderente

Comparando as micrografias da superfície de desgaste do compósito CNRI resultantes do deslizamento para baixa carga (Figura 64) com micrografias registadas em condições de imagem semelhantes para a carga mais elevada (Figura 65) verifica-se que não são evidenciadas diferenças significativas no aspeto morfológico, corroborando assim os valores praticamente constantes do coeficiente de desgaste apresentados por este compósito para todos os níveis de carga testados (Figura 62).

Complementando os resultados obtidos para o compósito CNRI nos testes tribológicos para as cargas extremas, na Figura 66 apresentam-se micrografias representativas das marcas de desgaste na esfera de alumina utilizada para a carga normal de 3 N (Figura 66A e B) e para a carga normal de 25 N (Figura 66C e D). Comparando as marcas de desgaste referentes às cargas extremas de 3 N e 25 N, verifica-se que ao contrário do que foi observado para os contactos envolvendo o compósito CRE (Figura 57), no caso dos contactos contra o compósito CNRI (Figura 66) as marcas de desgaste na esfera de alumina apresentam tamanho e morfologia semelhantes. Esta é mais uma observação que corrobora os valores praticamente constantes para todos os níveis de carga normal registados para o coeficiente de desgaste do compósito CNRI (Figura 62), sendo este comportamento determinado, conforme já foi referido, pelas partículas cerâmicas de reforço presentes no compósito e cujo papel no desempenho tribológico do tribossistema compósito/esfera de alumina foi semelhante independentemente do nível de carga aplicada.

Recorrendo ao modo de imagem em eletrões retrodifundidos (Figura 66B e D) a fim de procurar identificar a possível transferência de material metálico para a superfície de contacto da esfera em alumina, constata-se pela monotonia de tonalidade evidenciada nas micrografias que não ocorreu qualquer transferência por adesão de material com origem na matriz metálica do compósito CNRI para a superfície cerâmica. Este resultado contrasta com o que foi observado para o compósito CRE (Figura 57B e D) e pode atribuir-se ao facto das partículas protuberantes de reforço presentes na superfície de contacto do compósito CNRI poderem ter removido, por um processo abrasivo, qualquer transferência de material metálico para a superfície de desgaste cerâmica que se possa ter iniciado.

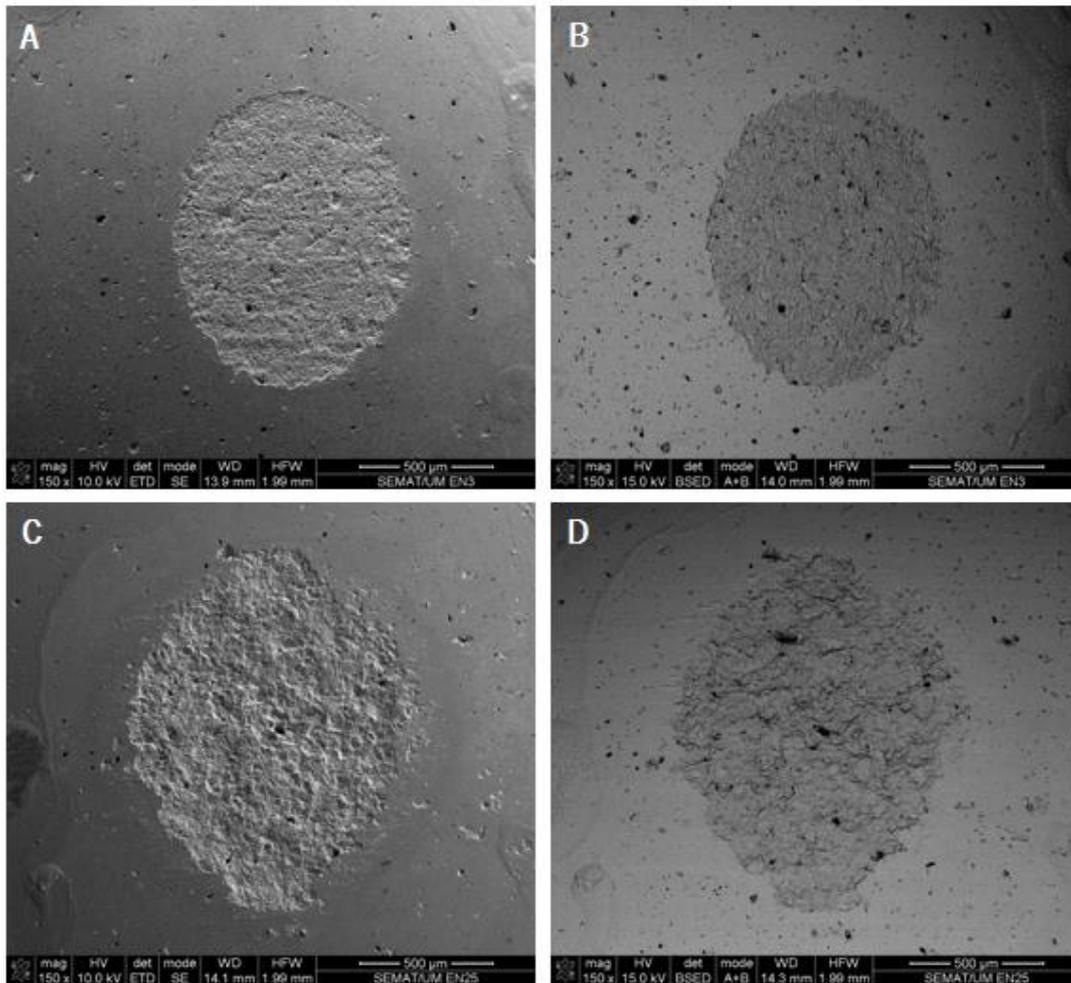


Figura 66- Micrografias SEM da marca de desgaste na esfera de alumina: (A) aspecto geral da superfície de desgaste (W=3 N; modo SE), (B) aspecto geral da superfície de desgaste (W=3 N; modo BSE), (C) aspecto geral da superfície de desgaste (W=25 N; modo SE) e (D) aspecto geral da superfície de desgaste (W=25 N; modo BSE)

Na Figura 67 exibem-se espectros EDS obtidos sobre as marcas de desgaste nas esferas de alumina correspondentes às cargas normais de 3 N (Figura 67A) e 25 N (Figura 67B). Em ambos os espectros são visíveis picos de ouro e paládio resultantes do revestimento das esferas previamente à análise SEM. Destaca-se em ambos os casos e com igual intensidade o pico de alumínio, seguindo-se de modo pouco significativo o pico de oxigênio. É ainda possível observar em ambos os espectros um pico muito baixo de titânio, podendo-se interpretar sob o ponto de vista tribológico a presença deste constituinte como insignificante. Assim, pode concluir-se que a análise EDS das marcas de desgaste nas esferas corrobora as observações descritas a propósito das micrografias obtidas em modo de elétrons retrodifundidos e que foram no sentido da ausência de material transferido para a superfície de contacto cerâmica.

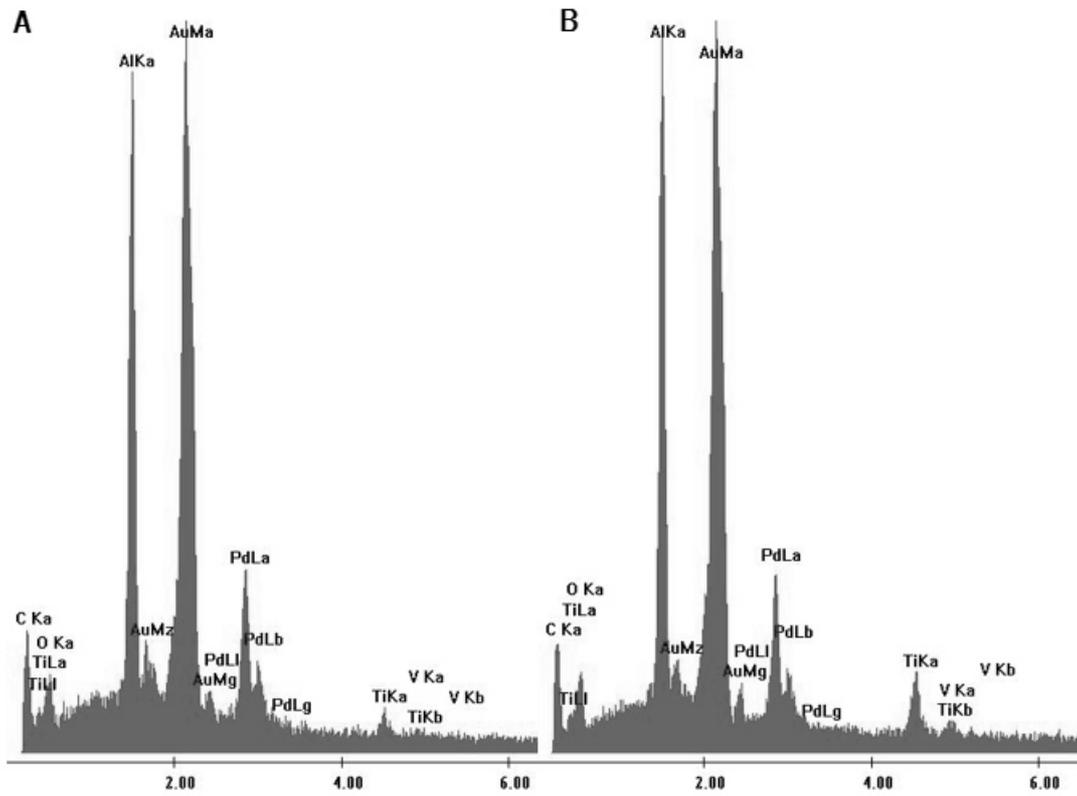


Figura 67- Espetros EDS referentes às marcas de desgaste na esfera de alumina resultantes do deslizamento contra o compósito CNRI para a carga normal de 3 N (A) e 25 N (B)

7. CONCLUSÕES

7.1 Conclusões gerais

De uma forma geral, e apesar de todos os testes tribológicos terem sido realizados em meio lubrificado com PBS, com uma frequência de oscilação de 1 Hz, verificou-se que a incorporação de partículas de reforço cerâmicas (alumina), bem como a sua funcionalização, não melhorou o comportamento tribológico dos compósitos relativamente à liga metálica de base, Ti6Al4V, com a exceção dos testes para o par compósito CNRI/alumina na condição de carga mínima (3 N), em que o coeficiente de desgaste do compósito assumiu o valor mais baixo registado neste estudo ($K=4.0 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$).

Mediante a análise SEM das partículas de reforço em alumina entendeu-se que os compósitos CNRE e CRE foram reforçados com partículas de alumina ocas e porosas as quais não têm capacidade para conferir resistência ao compósito, podendo assim justificar o débil comportamento tribológico destes materiais.

Apesar dos valores de coeficiente de atrito apenas para o par compósito CNRE/alumina seguir a tendência para aumentar com o aumento da carga, o mesmo não se verificou para os restantes pares de materiais, não se confirmando o efeito da carga no progresso do coeficiente de atrito. Verificou-se uma grande disparidade de valores de coeficiente de atrito comparando os materiais compósitos ($0.54 \leq \mu \leq 0.59$) com o material de referência Ti6Al4V ($\mu=0.38$), obtendo-se uma média dos valores de atrito para cada material, tendo em consideração todas as cargas aplicadas. O aumento da rugosidade superficial, induzida pela incorporação de partículas de alumina, pode estar na origem destes valores tão distintos.

O par compósito CNRI/alumina foi o único que manteve os valores de desgaste praticamente constantes com o aumento da carga normal aplicada, sendo que foi o que apresentou melhor resistência ao desgaste comparativamente aos restantes compósitos testados, no entanto, observa-se uma ligeira degradação do coeficiente de desgaste em relação ao Ti6Al4V para as cargas de 9, 15 e 25 N. A melhoria da resistência ao desgaste do compósito CNRI face aos restantes compósitos pode estar relacionado com a presença de partículas de reforço mais densas com maior capacidade de suporte de carga e mais dificuldade em serem removidas da matriz.

Os testes de dureza de facto não foram concordantes com os resultados de desgaste, isto é, obtiveram-se valores superiores de dureza para os compósitos e mais baixos para a liga Ti6Al4V, sendo espectável que com o aumento da dureza do material o volume de desgaste fosse diminuído. Posto isto, a dureza não foi um parâmetro de relação/constatação de resultados, sendo os próprios mecanismos de desgaste a influenciar a resistência ao desgaste dos materiais em estudo.

O desgaste por abrasão e adesão foram os mecanismos de desgaste que predominaram nas superfícies de teste das amostras metálicas e compósitas no deslizamento contra a esfera de alumina, caracterizado pela presença de sulcos maioritariamente profundos, comprovados pelas imagens de SEM. A formação de tribocamadas a partir de partículas resultantes de desgaste obteve um efeito de suporte de carga, diminuindo o desgaste.

Através da caracterização morfológica e análise EDS das superfícies de desgaste das esferas de alumina, utilizadas como contra corpo, verificou-se a transferência de material metálico para a esfera de alumina em todos os materiais testados com exceção do compósito CNRI, confirmando-se assim o mecanismo de adesão.

De um modo global o par CNRI/alumina demonstrou mau desempenho tribológico, ainda assim foi o par que obteve o melhor desempenho contra o desgaste em baixa carga (3 N) e, deste modo, com o objetivo de se compreender a possibilidade de estender estes bons resultados a cargas mais elevadas, este compósito deverá ser estudado no futuro.

7.2 Sugestões de trabalho futuro

Conforme já foi mencionado, o compósito CNRI poderá ter potencialidade para aplicações articulares, no entanto são necessários estudos complementares ou a realização de algumas modificações para que se consiga um compósito com potencialidade de aplicação no contexto das próteses da anca, por exemplo. O trabalho futuro deve incidir essencialmente nas seguintes vertentes de investigação:

- Funcionalização das partículas com forma irregular, revestindo-as com titânio, com o objetivo de se poder melhorar a adesão à matriz metálica;

- Optar por partículas de alumina densas de forma esférica, que irão oferecer um deslize mais suave contra a superfície oponente, podendo evitar a agravante de corte no caso de se soltarem da matriz, passando mais tempo em rolamento;

- Recurso a técnicas de caracterização morfológica complementares que possibilitem uma melhor caracterização das superfícies dos compósitos tais como perfilometria e microscopia de força atômica (AFM);

- Incorporação de outras concentrações de partículas de reforço na matriz de titânio (5% ou 10%);

- Realização de ensaios de caracterização mecânica como testes de tração, compressão e corte;

- Realização de testes tribológicos de maior duração.

8. BIBLIOGRAFIA

- [1] C. Relvas, “Concepção e estudo de próteses de anca anatomicamente adaptadas por obtenção” 2007.
- [2] A. Storey, J. M. Ramirez, D. Quiroz, D. V Burley, D. J. Addison, R. Walter, A. J. Anderson, T. L. Hunt, J. S. Athens, L. Huynen, and E. Matisoo-Smith, “Radiocarbon and DNA evidence for a pre-Columbian introduction of Polynesian chickens to Chile.” 2007.
- [3] S. Hall, *Biomecânica Básica*. Rio de Janeiro, 1993.
- [4] W. A. Gardner, W. D., Osburn, *Anatomia do corpo humano (2ª Ed.)*. São Paulo: Atheneu, 1980.
- [5] “Aula de anatomia.” [Online]. Available: <http://www.auladeanatomia.com/artrologia/artquadril.htm>. [Accessed: 04-Mar-2015].
- [6] H. Gray, *Anatomy of the human body*. 1918.
- [7] R. G. Melo, “O líquido sinovial” *Acta Reumatológica Portuguesa*, p. 251, 2003.
- [8] F. Judas, “Semiologia da anca” *Faculdade de Medicina da Universidade de Coimbra*, pp. 1–6, 2011.
- [9] L. I. Furnes, O., Lie, S. A., Espehaug, B., Vollset, S. E., Engesaeter, L. B., Havelin, “Hip disease and the prognosis of total hip replacements” *J. Bone Jt. Surg.*, pp. 579–586, 1987.
- [10] “Direcção-Geral da Saúde,” *Programa Nacional Contra as Doenças Reumáticas*, 2004. [Online]. Available: <http://www.dgs.pt/upload/membro.id/ficheiros/i006345.pdf>. [Accessed: 03-Mar-2015].
- [11] Silva, N. A., Montandon, A. C. O. S., “Doenças osteoarticulares degenerativas periféricas” 2008.
- [12] A. Unsworth, “Recent developments in the tribology of artificial joints” *Tribology International* 29, pp. 485–495, 1995
- [13] “Sociedade Portuguesa de Reumatologia.” [Online]. Available: <http://www.spreumatologia.pt/doencas/artrite-reumatoide>. [Accessed: 04-Mar-2015].
- [14] F. Judas, “Patologia Cirúrgica da anca,” *Faculdade de Medicina da Universidade de Coimbra*, 2012.
- [15] M. Pinto F. G. , E., Varela, A., Ramos, J., Martins, R. and N. D., Tavares, F., Sant’Anna, M., C., “Abordagem da displasia de desenvolvimento da anca irreductível” *Rev Port Ortop Traum* 20(2), Lisboa, pp. 205–221, 2012.

- [16] A. G. Chueire, W. A. Rejaili, and A. F. Santos, "Protrusão acetabular," 2002. [Online]. Available: <http://pt.scribd.com/doc/99765014/PROTRUSAO-ACETABULAR-XPROTRUSAO-XACETABULAR#scribd>. [Accessed: 06-Mar-2015].
- [17] J. A. O. Rodrigues, "Osteoporose vs. Doença de Alzheimer e Parkinson usando a Tomografia Computorizada Quantitativa," Universidade do Minho, 2013.
- [18] "Insituto português de reumatologia." [Online]. Available: <http://www.ipr.pt/index.aspx?p=MenuPage&MenuId=198>. [Accessed: 21-Mar-2015].
- [19] "Unidade da anca." [Online]. Available: <http://www.unidadedaanca.com/a-protese-da-anca/>. [Accessed: 07-Mar-2015].
- [20] F. Mouilhade, J. Matsoukis, P. Oger, C. Mandereau, V. Brzakala, and F. Dujardin, "Component positioning in primary total hip replacement: A prospective comparative study of two anterolateral approaches, minimally invasive versus gluteus medius hemimiotomy" *Orthop. Traumatol. Surg. Res.*, vol. 97, no. 1, pp. 14–21, 2011.
- [21] "Revista SPMFR." [Online]. Available: <http://spmfrjournal.org/index.php/spmfr/article/view/147>. [Accessed: 23-Mar-2015].
- [22] J. S. Siopack and H. E. Jergesen, "Total hip arthroplasty," *West J Med*, vol. 162, no. n°3, pp. 243–249, 1995.
- [23] "Registo português de artroplastias." [Online]. Available: http://www.rpa.spot.pt/Main-Sections/Informacao-ao-doente/Anca.aspx#anca_3. [Accessed: 24-Mar-2015].
- [24] "Annual Report 2000, Prospective studies of hip prostheses and cements."
- [25] "Annual Report 2002, Hip and Knee Prostheses."
- [26] J. J. . Branson and W. M. Goldstein, "Home Study Program: Primary total hip arthroplasty," *AORN J.*, vol. 78, no. n°6, 2003.
- [27] B. J. McGrory, B. F. Morrey, T. D. Cahalan, K. N. An, and M. E. Cabanela, "Effect of femoral offset on range of motion and abductor muscle strength after total hip arthroplasty" *J Bone Jt. Surg 77-B*, pp. 865–869, 1995.
- [28] D. P. Sakalkale, P. F. Sharkey, E. K.; W. J. Hozack, and R. H. Rothman, "Effect of femoral component offset on polyethylene wear in total hip arthroplasty" *Clin Orthop.* 388, pp. 125–134, 2001.
- [29] N. Kumar, N. C. Arora, and B. Datta, "Bearing surfaces in hip replacement – Evolution and likely future" *Med. J. Armed Forces India*, vol. 70, no. 4, pp. 371–376, 2014.

- [30] S. Pramanik, A. K. Agarwal, and K. N. Rai, "Chronology of total hip joint replacement and materials development" *Trends Biomater. Artif. Organs*, vol. 19, no. 1, pp. 15–26, 2005.
- [31] G. Baura, *Medical device technologies: A System-Based Overview Using Engineering Standards*. 2012.
- [32] "American Recall Center." [Online]. Available: <http://www.recallcenter.com/hip-replacement/history/>. [Accessed: 08-Apr-2015].
- [33] P. Yates, S. Serjeant, G. Rushforth, and M. R., "The Relative Cost of Cemented and Uncemented Total Hip Arthroplasties" *J. Arthroplasty*, vol. 21, no. 1, pp. 102–105, 2006.
- [34] L. Wu, H. J. Hahne, and J. Hassenpflug, "The dimensional accuracy of preparation of femoral cavity in cementless total hip arthroplasty" *J Zhejiang Univ SCI 5*, pp. 1270–1278, 2004.
- [35] P. Nelson, "The Future of Hip Joint Replacement" *Jt. Replace. Arthroplast. ed. Bernard F. Morrey, Churchill Livingstone*, 1991.
- [36] M. Long and H. J. Rack, "Titanium alloys in total joint replacement – a materials science perspective" *Biomaterials*, vol. 19, no. 18, pp. 1621–1639, 1998.
- [37] "Clínica Médica Cirúrgica do Marquês." [Online]. Available: <http://www.cmc.m.pt/docs/img/protese-anca-bilateral-1.jpg>. [Accessed: 20-Apr-2015].
- [38] "SERF." [Online]. Available: <http://www.serf.fr/hip-prosthesis/?lang=en>. [Accessed: 23-Apr-2015].
- [39] B. Park and D. Bronzino, *Biomaterials, Principles and applications*. 2003.
- [40] D. Kluess, H. Martin, W. Mittelmeier, K.-P. Schmitz, and R. Bader, "Influence of femoral head size on impingement, dislocation and stress distribution in total hip replacement" *Med. Eng. Phys.*, vol. 29, no. 4, pp. 465–471, 2007.
- [41] J. Girard, "Femoral head diameter considerations for primary total hip arthroplasty" *Orthop. Traumatol. Surg. Res.*, vol. 101, no. 1, pp. S25–S29, 2015.
- [42] "Mr. Stuart Edwards- Hip and knee surgeon." [Online]. Available: <http://www.hipandkneesurgery.ie/hips-conditions.html>. [Accessed: 23-Mar-2015].
- [43] T. E. Schmalzried, S. J. Wessinger, G. E. Hill, and W. H. Harris, "The I-harris-Galante porous acetabular component press-fit without screw fixation" *J. Arthroplast.* 9, p. 235, 1994.
- [44] A. Faulkner, L. G. Kennedy, K. Baxter, J. Donovan, M. Wilkinson, and G. Bevan, "Effectiveness of hip prostheses in primary total hip replacement: a critical review of evidence and an economic model" *Heal. Assess.*, 1998.

- [45] J. Bobyn, M. Tanzer, and J. Krygier, "Concerns with modularity in total hip arthroplasty" *Clin Orthop* 298, pp. 27–36, 1994.
- [46] "HipReplacement.com." [Online]. Available: https://www.hipreplacement.com/technology/depuy_hipimplants. [Accessed: 28-Apr-2015].
- [47] M. Geetha, a. K. Singh, R. Asokamani, and a. K. Gogia, "Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review" *Prog. Mater. Sci.*, vol. 54, no. 3, pp. 397–425, 2009.
- [48] S. Santavirta, M. Böhler, W. H. Harris, Y. T. Konttinen, R. Lappalainen, O. Muratoglu, C. Rieker, and M. Salzer, "Alternative materials to improve total hip replacement tribology" *Acta Orthop. Scand.*, vol. 74, no. 4, pp. 380–388, 2003.
- [49] "U.S. Food and Drug Administration." [Online]. Available: <http://www.fda.gov/MedicalDevices/ProductsandMedicalProcedures/ImplantsandProsthetics/MetalonMetalHipImplants/ucm331960.htm>. [Accessed: 13-Mar-2015].
- [50] K. S. Katti, "Biomaterials in total joint replacement" *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 39, no. 3, pp. 133–142, 2004.
- [51] J. B. Park and Y. Kon Kim, "Metalic Biomaterials, The biomedical Engineering Handbook: Second Edition" *CRC Press LLC*, 2000.
- [52] S. Williams, M. Al-Hajjar, G. Isaac, and J. Fisher, "Comparison of ceramic-on-metal and metal-on-metal hip prostheses under adverse conditions" *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*, 2013.
- [53] J. D. Chang, "Future bearing surfaces in total hip arthroplasty" *Clin. Orthop. Surg.*, vol. 6, no. 1, pp. 110–116, 2014.
- [54] N. Ruston and T. Rae, *Biomaterials* 5. 1984.
- [55] A. Gillett, S. A. Brown, J. H. Dumbleton, and R. P. Pool, *Biomaterials* 6. 1986.
- [56] K. A. Jockisch, S. A. Brown, T. W. Bauer, and K. Merritt, "Biological response to chopped carbon fiber reinforced peek" p. 113, 1992.
- [57] R. Lappalainen, M. Selenius, A. Anttila, Y. Konttinen, and S. Santavirta, "Reduction of wear in total hip replacement prostheses by amorphous diamond coatings" *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*, 2003.
- [58] V. Thomas, B. A. Halloran, N. Ambalavanan, S. A. Catledge, and Y. K. Vohra, "In vitro studies on the effect of particle size on macrophage responses to nanodiamond wear debris" *Acta Biomater.*, vol. 8, no. 5, pp. 1939–1947, 2012.

- [59] G. Howling, H. Sakoda, and A. Antonarulrajah, "Biological response to wear debris generated in carbon based composites as potential bearing surfaces for artificial hip joints" *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.*, 2003.
- [60] V. Good, M. Ries, R. L. Barrack, K. Widding, G. Hunter, and D. Heuer, "Reduced wear with oxidized zirconium femoral heads."
- [61] J. Olofsson, T. M. Grehk, T. Berling, C. Persson, and S. Jacobson, "Evaluation of silicon nitride as a wear resistant and resorbable alternative for total hip joint replacement" *Biomater*, vol. 2, no. 2, pp. 94–102, 2012.
- [62] A.G. Mamalis, J.J. Ramsden, A.I. Grabchenko, L.A. Lytvynov, V.A. Filipenko, and S.N. Lavrynenko, "A novel concept for the manufacture of individual sapphire-metallic hip joint endoprostheses" *J. Biol. Phys. Chem.*, vol. 6, no. August, pp. 113–117, 2006.
- [63] I. Ramires and C. Guastaldi, "ESTUDO DO BIOMATERIAL Ti-6Al-4V EMPREGANDO-SE TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS E XPS" Araraquara-São Paulo, 2002.
- [64] G. Welsch, R. Boyer, and E. . Collings, *Materials Properties Handbook: Titanium alloys*. 1994.
- [65] Y. Wang, L. Shi, D. Duan, S. Li, and J. Xu, "Tribological properties of Zr61Ti2Cu25Al12 bulk metallic glass under simulated physiological conditions" *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 37, pp. 292–304, 2014
- [66] X. Liu, P. K. Chu, and C. Ding, "Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications" *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 47, no. 3–4, pp. 49–121, 2004.
- [67] F. J. Lino, "CERÂMICOS: MATERIAIS EM QUE VALE A PENA PENSAR."
- [68] "American Elements." [Online]. Available: <https://www.americanelements.com/alox.html>. [Accessed: 06-May-2015].
- [69] J. F. Shackelford and R. H. Doremus, Eds., *Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing*. 2008.
- [70] K. Davis, "Material Review: Alumina (Al₂O₃)," *Sch. Dr. Stud. Eur. Union J.*, pp. 109–114, 2010.
- [71] J. W. Martin, *Concise Encyclopedia of the Structure of Materials*. 2007.
- [72] H. P. JOST, "Tribology: How a word was coined 40 years ago" in *TRIBOLOGY AND LUBRICATION TECHNOLOGY*, 2006, pp. 24–29.
- [73] N. Pieterse, "Development of a dynamic hip joint simulation model simulation model" 2006.

- [74] J. Gomes, “Capítulo 2- Noções de Tribologia,” 2013.
- [75] C. A. Mancuso, C. S. Ranawat, J. M. Esdaile, N. A. Johanson, and M. E. Charlson, “Indications for total hip and total knee arthroplasties: Results of orthopaedic surveys” *J. Arthroplast.*, vol. 11, no. 1, pp. 34–46, 1996.
- [76] S. Mischler, “Tribology and implants.”
- [77] T. Hanawa, “In vivo metallic biomaterials and surface modification” *Mater. Sci. Eng.*, pp. 260–266, 1999.
- [78] P. S. Walker, *Human joints and their artificial replacements*. Charles C Thomas Publishers, 1977.
- [79] A. Unsworth, “Tribology of artificial hip joints” *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J J. Eng. Tribol.*, vol. 220, pp. 711–718, 2006.
- [80] B. F. Berry, D. J Harmsen, W. S Cabanela, M. E Morrey, “Twenty-five-year survivorship of 2000 consecutive primary Charnley total hip replacements” *J. bone Jt. Surg.*, vol. 84A, no. 2, pp. 171–177, 2002.
- [81] J. Fisher and D. Dowson, “Tribology of total artificial joints” *Proc. Inst. Mech. Eng.*, vol. 205, pp. 73–79, 1991.
- [82] S. K. Young, M. A. Lotito, and T. S. Keller, “Friction reduction in total joint arthroplasty” *Wear*, pp. 29–37, 1998.
- [83] D. Xiong, “Friction and wear properties of UHMWPE composites reinforced with carbon fibre” *Mater. Lett.*, no. 59, pp. 175–179, 2005.
- [84] D. Dowson, “A comparative study of the performance of metallic and ceramic femoral head components in total replacement hip joints” *Wear*, no. 190, pp. 171–183, 1995.
- [85] S. Ge, Q. Wang, D. Zhang, H. Xiong, C. Huang, and H. X, “Friction and wear behaviour of nitrogen ion implanted UHMWPE against ZrO₂ ceramic” *Wear*, vol. 255, pp. 1069–1075, 2003.
- [86] I. M. Hutchings, *TRIBOLOGY - Friction and Wear of Engineering Materials*. 1992.
- [87] S. El Walil, *Materials Science and Engineering Lab Manual*. 1994.
- [88] “Escola Superior Tecnologia Setúbal.” [Online]. Available: http://ltodi.est.ips.pt/aguedes/actualizacoes/cad1txt_files/Guia_Dureza2001.pdf. [Accessed: 31-Aug-2015].
- [89] R. Chattopadhyay, *Surface Wear: Analysis, Treatment, and Prevention*. ASM International, 2001.

- [90] R. G. Bayer, Ed., *Engineering Design for Wear, Second Edition, Revised and Expanded*. Nova Iorque: Marcel Dekker, Inc., 2004.
- [91] L. Bolzoni, E. M. Ruiz-Navas, E. Neubauer, and E. Gordo, "Inductive hot-pressing of titanium and titanium alloy powders," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 131, no. 3, pp. 672–679, 2012.
- [92] V. M. Sardinha, L. L. Lima, W. D. Belangero, C. . Zavaglia, V. P. Bavaresco, and J. R. Gomes, "Tribological characterization of polyvinyl alcohol hydrogel as substitute of articular cartilage," *Wear*, vol. 301, no. 1–2, pp. 218–225, 2013.
- [93] J. Qu, P. J. Blau, T. R. Watkins, O. B. Cavin, and N. S. Kulkarni, "Friction and wear of titanium alloys sliding against metal, polymer, and ceramic counterfaces," *Wear*, pp. 258:1348–56, 2005.
- [94] Z. Doni, a. C. Alves, F. Toptan, J. R. Gomes, a. Ramalho, M. Buciumeanu, L. Palaghian, and F. S. Silva, "Dry sliding and tribocorrosion behaviour of hot pressed CoCrMo biomedical alloy as compared with the cast CoCrMo and Ti6Al4V alloys," *Mater. Des.*, vol. 52, pp. 47–57, 2013.
- [95] A. Molinari, G. Straffelini, B. Tesi, and T. Bacci, "Dry sliding wear mechanisms of the Ti6Al4V alloy," *Wear*, pp. 208:105–12, 1997.
- [96] G. Straffelini and A. Molinari, "Dry sliding wear of Ti–6Al–4V alloy as influenced by the counterface and sliding conditions," *Wear*, pp. 236:328–38, 1999.
- [97] "NDT- Resource Center." [Online]. Available: <https://www.nde-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/Materials/Structure/strengthening.htm>. [Accessed: 02-Sep-2015].
- [98] N. P. Suh, "The delamination theory of wear," *Wear*, vol. 25, no. 1, pp. 111–124, 1973.
- [99] A. Choubey, B. Basu, and R. Balasubramaniam, "Tribological behaviour of Ti-based alloys in simulated body fluid solution at fretting contacts," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 379, no. 1–2, pp. 234–239, 2004.
- [100] H. Dong and T. Bell, "Tribological behaviour of alumina sliding against Ti6Al4V in unlubricated contact," *Wear*, vol. 225–229, pp. 874–884, 1999.
- [101] F. Zivic, M. Babic, and A. Vencl, "Continuous control as alternative route for wear monitoring by measuring penetration depth during linear reciprocating sliding of Ti6Al4V alloy," *Alloy. Compd.*, pp. 509:5748–54, 2011.
- [102] E. H. Smith, *Mechanical Engineer's Reference Book*, 12th ed. Butterwoth- Heinemann Ltd, 1994.