

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**LIGAS BETA Ti-Nb-Zr(-Ta-Mo) MULTIPRINCIPAIS COM BAIXO MÓDULO DE
ELASTICIDADE**

Rafael Formenton Macedo dos Santos

São Carlos-SP
2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

LIGAS BETA Ti-Nb-Zr(-Ta-Mo) MULTIPRINCIPAIS COM BAIXO MÓDULO DE
ELASTICIDADE

Rafael Formenton Macedo dos Santos

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais como requisito parcial à obtenção
do título de DOUTOR EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso

Coorientador: Prof. Dr. Rodrigo José Contieri

Agência Financiadora: (CAPES - Processo: 88887.371759/2019-00)

São Carlos-SP

2023

DEDICATÓRIA

A maior revolta perante as situações de preconceito e discriminação é fazer exatamente o contrário do que é esperado de nós, sendo assim, estudar, do meu ponto de vista, é o maior ato de revolta que um jovem negro pode cometer nesse país. Portanto, dedico esse trabalho à toda comunidade negra e pobre do Brasil.

VITAE

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2016), Mestre em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2019).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Rafael Formenton Macedo dos Santos, realizada em 25/07/2023.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso (UFSCar)

Prof. Dr. Francisco Gil Coury (UFSCar)

Prof. Dr. Pedro Augusto de Paula Nascente (UFSCar)

Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini (UNESP)

Prof. Dr. João Batista Fogagnolo (UNICAMP)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Vânia e Macedo (*in memoriam*), por todas as oportunidades, fruto de muito esforço, que me foram oferecidas. Vocês foram e sempre serão a melhor parte de mim, a parte mais bonita, mais forte e mais coerente.

Paralelamente, agradeço ao meu irmão, Gabriel, que, por diversas vezes, foi meu porto seguro, meu ombro amigo, meu companheiro para os momentos bons e ruins, você é o melhor “presente” que os pais poderiam ter me dado.

À minha família como um todo, minhas primas e primos mais que queridos e especiais, com atenção especial à Nathalia, Nayara, Heloisa, Matheus e Guilherme, aos meus tios e tias, em especial à tia Lu e Dri e aos meus tios Té, Maykon e Kayron. Agradeço à avó mais maravilhosa que alguém poderia ter, dona Maria. Que fique meu agradecimento ao meu avô Joaquim.

Deixo o meu humilde obrigado para meus amigos de longa data, eles acompanham minha jornada e me deram suporte nos mais diversos momentos. Em especial eu gostaria de agradecer o grande mestre e poeta Batata, dispensando apresentações agradeço ao Dr. Ricardinho, aos músico e parceiros Bruneca e Guizera, ao piloto e consagrado Calzera, ao botanista e revolucionário Camilo, à minha amiga e poetiza Andressa, à botanista e amiga Marília, à artista e amiga Maribi e Mands, à artista e companheira de viagens Alê, ao revolucionário e mochileiro de estrada Ivan, e aos grandes guerreiros e sonhadores, dispensando qualquer tipo de apresentação ou citação, que estão presentes comigo independentemente da localização, Ricardão E André Verme Nardin. Agradeço aos meus amigos, mochileiros da galáxia, Cabide, Dadinha, Fitonha e Fer, pelo amor, carinho e atenção compartilhados comigo todos esses anos, em especial, nos últimos meses na Europa, foi, e é, muito importante ter vocês por perto. Por fim, agradeço ao companheirismo e dedicação dos meus parceiros Renatão, Lê (Leleco), Quatorze (14zão), Carlão e Gaúcho pelos momentos de distração e à amizade.

Agradeço ao Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini e Prof. Dr Régis Daniel Cava, que me introduziram ao universo da pesquisa durante a iniciação científica e me concederam outras tantas oportunidades. *To Prof. Dr. Piter Gargarella and Prof.*

Dr. Ilya Okulov for guidance and learning during my sandwich period in Bremen-Germany (IWT). I would also like to thank my friends Aleksandr Filimonov and Askar Kvaratskheliya for their patience, knowledge and time. Agradeço a parceria, ensinamentos e por tudo o mais que passamos e desenvolvemos e iremos publicar, ao Leo, Fabinho e ao Bruno.

Agradeço imensamente ao Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso pela orientação durante o mestrado e o doutorado e pelo aprendizado. Com certeza esse período foi muito mais tranquilo do que poderia ter sido caso o senhor não fosse uma pessoa tão disposta a ouvir, orientar e em ajudar nos mais diversos momentos e situações. Ainda sobre o meu período de doutoramento, agradeço aos amigos, Mariana e Pedro, os quais me ensinaram pacientemente diferentes técnicas e métodos, me orientaram em discussões e me ajudaram durante esse período, vocês são pessoas incríveis. Aos alunos e alunas de iniciação científica, em especial à Carolina, pelo auxílio, ajuda e questionamentos durante o desenvolvimento desse projeto. Por fim, agradeço à coorientação do Prof. Dr. Rodrigo José Contieri.

Agradeço imensamente aos meus amigos Virgílio e Anderson, pelas conversas, conselhos, ensinamentos e companheirismo, pessoas incríveis que eu tive o prazer e a sorte de conhecer durante essa jornada.

Finalmente agradeço a todos os funcionários, auxiliares de limpeza, técnicos, prestadores de serviços, professores e colegas que estiveram envolvidos do desenvolvimento desse trabalho. A Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), DEMa e à UFSCar pela oportunidade para a realização do meu mestrado.

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo nº 88882.332710/2019-01. À CAPES-DAAD, pelo apoio financeiro através do PROBAL processo nº88887.746247/2022-00.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

O uso da liga Ti-6Al-4V como biomaterial é mais conveniente dentre as ligas de Ti comerciais, já que é produzida em maior escala devido às aplicações aeronáuticas. Porém, sabe-se que essa liga pode ser prejudicial à saúde do paciente (pela toxicidade do Al e do V). Com o aumento da expectativa de vida, torna-se necessário o desenvolvimento científico e tecnológico dos biomateriais, principalmente daqueles com aplicação em ortopedia. As ligas metálicas utilizadas como biomateriais atualmente no Brasil possuem módulo de elasticidade (E) muito maior que o do osso humano (E = 10 a 30 GPa), como, por exemplo, aço (200 GPa), ligas Co-Cr (220 GPa) e Ti-6Al-4V (110 GPa), e, portanto, a busca por ligas com melhor biocompatibilidade mecânica e química é necessária. As ligas de Ti- β sob (CCC) apresentam boa biocompatibilidade mecânica (baixo módulo de elasticidade, E de 44 a 80 GPa) e química (melhor resistência à corrosão, baixa ou ausência de citotoxicidade). No presente é proposto o desenvolvimento de ligas multicomponentes, equimássicas, de β -Ti estáveis de média e alta entropia dos sistemas Ti-33Nb-33Zr, Ti-25Nb-25Zr-25Ta, Ti-20Nb-20Zr-20Ta-20Mo (%peso), além de ligas do sistema Ti-40Nb-xZr com altas frações de Zr e baseadas em parâmetros eletrônicos B_o e M_d buscando um valor ótimo de módulo de elasticidade (entre 40 e 60 GPa). Para o sistema ternário Ti-Nb-Zr foi determinada a nova relação β_{TAP} (ternary alloy parameter - parâmetro de Ligas β ternárias) e quanto maior o seu valor, menor módulo de elasticidade da liga. A liga Ti-40Nb-40Zr apresentou o menor módulo de elasticidade (E = 42 GPa) na condição laminada. A liga Ti-25Nb-25Zr-25Ta, apresentou melhores resultados nos testes biológicos (ensaio de adesão e viabilidade celular), e melhor combinação de baixo módulo (E = 70 GPa) e alta resistência mecânica, tornando possível conciliar essas propriedades em ligas β multicomponentes.

Palavras-chave: Ligas β multicomponentes; ligas de média e alta entropia, Módulo de elasticidade; Ligas β -Ti equimássicas; Biomateriais.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF Ti-Nb-Zr(-Ta-Mo) MULTICOMPONENT ALLOYS WITH LOW ELASTIC MODULUS

The use of Ti-6Al-4V alloy as a biomaterial is more convenient among Ti alloys, as it is produced on a larger scale due to aeronautical applications. However, it is known that Ti-6Al-4V alloy can be harmful to the patient's health (due to the toxicity of Al and V) and it does not have the most adequate properties. Biomaterials' scientific and technological development becomes necessary, especially those with application in orthopedics, once there is an increase in life expectancy. The metallic alloys currently used in Brazil have a modulus of elasticity (E) much higher than that of human bone ($E = 10$ to 30 GPa), such as steel (200 GPa), Co-Cr Alloys (220 GPa), Ti-6Al-4V (110 GPa) and, therefore, the search for alloys with better mechanical and chemical biocompatibility is necessary. The β -Ti (CCC) alloys show good mechanical (elasticity modulus, $E = 44$ to 80 GPa) and chemical (good corrosion resistance) biocompatibility. At present, the development of multicomponent, equimass, stable β -Ti alloys with medium and high entropy of the systems Ti-33Nb-33Zr, Ti-25Nb-25Zr-25Ta, Ti-20Nb-20Zr-20Ta-20Mo (% weight), in addition to alloys from the Ti-40Nb-xZr system with high Zr fractions and based on electronic parameters B_0 and M_d seeking an optimal value of modulus of elasticity (between 40 and 60 GPa). For the Ti-Nb-Zr ternary system, the new β_{TAP} ratio (ternary alloy parameter) was determined and the higher its value, the lower the alloy's modulus of elasticity. The Ti-40Nb-40Zr alloy showed the lowest modulus of elasticity ($E = 42$ GPa) in the rolled condition. The Ti-25Nb-25Zr-25Ta alloy showed better results in biological tests (adhesion and cell viability assay), and better combination of low modulus ($E = 70$ GPa) and high mechanical strength, making it possible to reconcile these properties in β multicomponent.

Keywords: β multicomponent alloys; Elastic modulus; Equimassic alloy; Biomaterials.

PUBLICAÇÕES

Santos, R.F.M.; Rossi, M.C.; Vidilli, A.L.; Borrás, V.A.; Afonso, C.R.M. Assessment of β stabilizers additions on microstructure and properties of as-cast β Ti-Nb based alloys. *Journal of Materials research and Technology*, v. 22, p. 3511-3524, 2023.

Rossi, M.C.; Santos, R.F.M.; Kuroda, P.A.B.; Afonso, C.R.M. Characteristics of ceramic-like coatings obtained by plasma electrolyte oxidation on different Ti alloys. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica Y Vidrio*, v. 8, p. 14, 2023.

Santos, R.F.M.; Ricci, V.P.; Afonso, C.R.M. Continuous cooling transformation (CCT) diagrams of β Ti-40Nb and TMZF alloys and influence of cooling rate on microstructure and elastic modulus. *Thermochimica Acta*, v. 717, p. 179341, 2022.

Ricci, V.P.; Afonso, C.R.M., Santos, R.F.M. Jorge Junior, A.M.; Roche, V. Anodic growth and pre-calcification on β -Ti-40Nb alloy: Effects on elastic modulus, electrochemical properties, and bioactivity. *Ceramics International*, v. 48, p. 27577-27589, 2022.

Chaves, J.A.M.; Santos, R.F.M.; Ricci, V.P., De Giovani, A.R.; Afonso, C.R.M. An exploratory study of TiO₂-based multicomponent nanotubes on TiFeNbSn ultrafine eutectic alloy. *Surface and Coatings Technology*, v. 407, p. 126765, 2021.

Santos, R.F.M.; Ricci, V.P.; Fonso, C.R.M. Influence of swaging on microstructure, elastic modulus and vickers microhardness of β Ti-40Nb alloy for implants. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 30, p. 3363-3369, 2021.

Ricci, Vi.P.; Sandos, R.F.M.; Asato, G.H.; Roche, V.; Jorge, A.M.; Afonso, C.R.M. Assessment of anodization conditions and annealing temperature on the

microstructure, elastic modulus, and wettability of β -Ti-40Nb alloy. Thin Solid Films, v. 737, p. 138949, 2021.

Artigos Submetidos/Aceitos

Santos, R.F.M.; Kuroda, P.A.B.; Reis, C.N.; Afonso, C.R.M. Influence of hot rolling on β Ti-Nb-Zr-(Ta) multiprincipal alloys for Biomedical Application. Materials Research. 2023

Santos, R.F.M.; Reis, C.N.; Afonso, C.R.M. Influence of Zr content on Ti-40Nb-xZr alloys on the microstructure, elastic modulus and microhardness. Materials Research. 2023

Kuroda, P.A.B.; Santos, R.F.M.; Grandini, C.R.; Afonso, C.R.M. Unveiling the effect of Nb and Zr Additions on microstructure and properties of β Ti-25Ta alloys for biomedical applications. Materials Characterization. 2023

Kuroda, P.A.B.; Santos, R.F.M.; Rossi, M.G.; Correa, D.R.N.; Grandini, C.R.; Afonso, C.R.M. Influence of Zr addition in β Ti-25Ta-xZr alloys on oxide formation by MAO-treatment. Vacuum. 2023

Trabalhos Completos Publicados em Anais de Congressos

Luz, A.P.; Zanotto, M.A.C.; Dainezi, I.; Rezende, M.A.M.; Santos, R.F.M.; Lucas, A.A.; Galeti, H.V.A.; Paulilli, L.F.O. As novas DCNs e os desafios do ensino baseado em competências: experiências do curso de Engenharia de Materiais da UFSCar. Em: 65-66 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2022, Águas de Lindóia. 66-65° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2022.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE PROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xix
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
2.1 O Titânio e suas Ligas (incluir classificação aqui dentro).....	9
2.2 Predições teóricas para o Desenvolvimento de Ligas β de Titânio com Baixo Módulo de Elasticidade	16
2.3 Ligas de Alta Entropia (HEA)	18
2.4 Ensaio de Biocompatibilidade	23
3 MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1 Simulação Computacional (Thermocalc)	26
3.2 Obtenção das Amostras.....	26
3.3 Caracterização Microestrutural	28
3.4 Caracterização Mecânica e Física	30
3.5 Análise Térmica de DSC.....	32
3.6 Ensaio de Bicompatibilidade	32
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1 Simulação Termodinâmica e Previsões Teóricas sobre Ligas β -Ti.....	35
4.2 Ligas Ternárias β Ti-Nb-Zr	42
4.3 Ligas Multiprincipais Equimássicas Ti-Nb-Zr-(Ta-Mo).....	63
4.4 Ligas Multicomponentes de Baixo Módulo de Elasticidade Ti-Nb-Zr(-Ta)	76
5 CONCLUSÃO	93
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	95
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	97

APÉNDICE A..... 115

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 - Valores das propriedades, módulo de elasticidade e dureza, para diferentes ligas do sistema Ti-Nb-Zr e para a liga Ti ₈₀ Nb ₂₀ (%at.) [71].	15
Tabela 2.2 - Composição química, módulo de elasticidade, fase e condição de algumas ligas para aplicação com biomaterial.	22
Tabela 3.1 – Composição química nominal em percentual atômico (% at.) e em peso (% p.) para as ligas estudadas.	25
Tabela 4.1 – Ponto de fusão e temperatura e β - <i>Trasus</i> obtida via ThermoCalc e β - <i>Trasus</i> teórica.	39
Tabela 4.2 – Valores do raio atômico e ponto de fusão dos elementos químicos presentes nas ligas ternárias, 25Ta e 20Mo [79, 104].	40
Tabela 4.3 – Densidade e análise química semiquantitativa obtida via MEV-EDS e teor de oxigênio obtido via analisador de oxigênio LECO RO-400 para as ligas do sistema ternário Ti-Nb-Zr.	45
Tabela 4.4 - Valores médios de Bo (Bo) e Md (Md) para as ligas: 20Zr, 30Zr, 33Zr, 39Zr, 40Nb, 25Ta e 20Mo, na condição HR e para as ligas equiatômicas TiNbZrTaMo e TiNbZrHfTa, bem como valores experimentais do módulo de elasticidade obtidos nesse trabalho e na literatura.	48
Tabela 4.5 – Tabela com valores de parâmetro de rede (a, Å), módulo de elasticidade (E, GPa), microdureza Vickers (HV), tamanho médio de grão (TMG, μ m), temperatura β - <i>transus</i> (°C) e a variação de entropia (ΔS , R) para as ligas TNZ e suas respectivas condições, as-cast (AC) e hot rolled (HR) .	52
Tabela 4.6 – Tabela com valores de parâmetro de rede (a, Å), módulo de elasticidade (E, GPa) e valores do parâmetro β_{TAP} para as ligas TNZ e suas respectivas condições, as-cast (AC) e hot rolled (HR) .	60
Tabela 4.7 – Composição química em % p., % at., valores do parâmetro β_{TAP} , e módulo de elasticidade (GPa) para as ligas Ti-25Ta, Ti-25Ta-10Zr, Ti-25Ta-20Zr, Ti-25Ta-30Zr e Ti-25Ta-40Zr [126].	61
Tabela 4.8 – Densidade e análise química semiquantitativa obtida via MEV-EDS e teor de oxigênio obtido via analisador de oxigênio LECO RO-400.	63

Tabela 4.9 – Valores de parâmetro de rede (a , Å), módulo de elasticidade (E , GPa), microdureza Vickers (HV), tamanho médio de grão (TMG, μm), variação de entropia (ΔS , J/K) e temperatura β - <i>transus</i> ($^{\circ}\text{C}$) para as ligas equimássicas, 33Zr, 25Ta e 20Mo e suas respectivas condições, as-cast (AC) e hot rolled (HR).....	71
Tabela 4.10 – Valores de parâmetro de rede (a , Å), módulo de elasticidade (E , GPa), microdureza Vickers (HV), tamanho médio de grão (T.M.G., μm), variação de entropia (ΔS , J/K) e temperatura β - <i>transus</i> ($^{\circ}\text{C}$) para as ligas TNZ(-Ta) selecionadas e suas respectivas condições, as-cast (AC) e hot rolled (HR).	76
Tabela 4.11 – Valores obtidos através do ensaio de tração para as ligas 25Ta, 33Zr e 40Zr para tensão de escoamento (σ_y), limite de resistência a tração ($\sigma_{\text{máx}}$, alongação (e) e módulo de elasticidade (E).	81
Tabela 4.12 – Valores da temperatura β - <i>transus</i> obtidos por análise térmica (DSC) e obtidos através de simulação termodinâmica (ThermoCalc) para as ligas 33Zr, 25Ta e 40Zr..	86
Tabela 4.13 – Valores de parâmetro de rede (a , Å), módulo de elasticidade (E , GPa), microdureza Vickers (HV), tamanho médio de grão (T.M.G., μm), variação de entropia (ΔS , J/K) e temperatura β - <i>transus</i> ($^{\circ}\text{C}$) para as ligas deste trabalho e suas respectivas condições, as-cast (AC) e hot rolled (HR).	91

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1 - Projeção até 2030 dos casos de revisão da artroplastia total do a) quadril e b) joelho nos Estados Unidos da América (adaptado de [17]).	3
Figura 1.2 - causas de falhas que acarretam em cirurgias de revisão e algumas abordagens de soluções para melhoria dos implantes (adaptado de [15]).	4
Figura 2.1 - Representação esquemática da estrutura cristalina e seus principais planos de escorregamento: a) fase α e b) fase β (adaptado de [42]).	9
Figura 2.2 - Representação esquemática dos elementos de liga nos diagramas de fase para ligas de Ti (adaptado de [41]).	10
Figura 2.3 - Representação esquemática de um diagrama de fase de fases isomorfo (adaptado de [50]).	11
Figura 2.4 - a) Difrátogramas de raios-x e b) parâmetro de rede da fase β das ligas Ti _{75-x} Nb ₂₅ Zr _x (x=0-6) solubilizadas (adaptado de [67]).	13
Figura 2.5 - Diagrama ternário a) para algumas isotermas e b) para uma isoterma destacando a composição Ti-13Nb-13Zr (adaptado de [68]).	14
Figura 2.6 - Diagrama estendido de \bar{B}_0 - \bar{M}_d com os respectivos vetores dos elementos de liga, onde os valores entre parênteses correspondem ao módulo de elasticidade das ligas (adaptado de [39]).	18
Figura 2.7 a) Difrátograma de raios-x e b) imagem da microestrutura via MEV da liga TiZrNbTaMo (equiatômica) (adaptado de [79]).	21
Figura 3.1 - Fluxograma das rotas de processamentos e técnicas de caracterização utilizados no desenvolvimento do presente projeto.	26
Figura 3.2 – Fotografia (a) do processo de fabricação de uma liga deste trabalho, (b) a amostra pronta e (c) após o processo de laminação a quente.	27
Figura 3.3 – Desenho esquemático do corpo de prova utilizado no ensaio de tração uniaxial, no qual as dimensões estão indicadas em mm.	31
Figura 4.1 – Diagrama de propriedades obtido pelo software ThermoCalc (base de dados TCHEA5) na condição de equilíbrio para as ligas: a) Ti-40Nb-20Zr; b) Ti-40Nb-30Zr; c) Ti-33Nb-33Zr; d) Ti-27Nb-39Zr; e) Ti-40Nb-40Zr e f) Ti-25Nb-25Zr-25Ta.	36
Figura 4.2 – Diagrama de propriedades para a liga Ti ₃₃ Nb ₃₃ Zr obtido pelo software ThermoCalc (base de dados TCHEA5) na condição de equilíbrio.	38

Figura 4.3 – Diagrama de propriedades para a liga Ti ₂₀ Nb ₂₀ Zr ₂₀ Ta ₂₀ Mo obtido pelo software ThermoCalc (base de dados TCHEA5) na condição de equilíbrio.	39
Figura 4.4 – Diagrama pseudo-binário para o sistema Ti-40Nb-Zr (% peso) obtido pelo software ThermoCalc (base de dados TCHEA3).	41
Figura 4.5 – Padrões de DRX nas condições AC (as-cast) e HR (hot rolled), bem como micrografias obtidas via microscopia ótica para as ligas ternárias: a) 20Zr; b) 30Zr; c) 33Zr; d) 39Zr e e) 40Zr.	43
Figura 4.6 – Mapeamento de raios-X via MEV-EDS para a liga Ti-40Nb-20Zr e MEV no modo BSE na condição HR (hot rolled)..	46
Figura 4.7 – Imagens obtidas via microscopia eletrônica de transmissão (MET) em campo claro para a liga 33Zr (a) e em campo escuro para a liga 40Zr (c), bem como seus respectivos padrões de difração de elétrons (<i>SAD</i>).	47
Figura 4.8 – Representação gráfica dos parâmetros eletrônicos $B_o \times M_d$ para diferentes ligas β de titânio encontradas na literatura e para as ligas 20Zr, 30Zr, 33Zr, 39Zr, 40Zr, 25Ta, 20Mo (adaptado de [38]).	49
Figura 4.9 – Gráfico comparativo dos valores de (a) módulo de elasticidade (E, GPa – condição AC) e variação da entropia (ΔS , R) e (b) temperatura β -transus (°C) para as ligas do sistema ternário na condição AC (as-cast): 20Zr, 30Zr, 33Zr, 39Zr e 40Zr.	54
Figura 4.10 – Padrões de DRX das ligas Ti-40Nb-xZr (x=20, 30 ou 40), a) para as condições AC (as-cast) mostrando o deslocamento à esquerda dos picos devido ao aumento no valor do parâmetro de rede devido ao aumento da %Zr, com detalhamento, $35 < 2\theta < 40^\circ$ em b)..	55
Figura 4.11 – Gráfico comparativo dos valores de módulo de elasticidade (GPa) e parâmetro de rede (Å) para as ligas do sistema ternário na condição (a) Ac (as-cast) e (b) HR (hot rolled): 20Zr, 30Zr, 33Zr, 39Zr e 40Zr.	57
Figura 4.12 – Gráfico comparativo dos valores de módulo de elasticidade (GPa) e microdureza Vickers (Å) para as ligas do sistema ternário na condição AC (as-cast) e HR (hot rolled): 20Zr, 30Zr, 33Zr, 39Zr e 40Zr.	58
Figura 4.13 – Representação gráfica da tendência de diminuição do módulo de elasticidade no diagrama ternário Ti-Nb-Zr para as ligas: 20Zr, 30Zr, 33Zr, 39Zr, e 40Zr.	62

Figura 4.14 – Padrão de DRX da (a) equimássica liga Ti-25Nb-25Zr-25Ta para as condições AC (as-cast) e HR (hot rolled) e para a (b) liga equimássica de alta entropia Ti-20Nb-20Zr-20Ta-20Mo na condição AC..	65
Figura 4.15 – Fotografia da liga 20Mo após 4 passes no laminador.	66
Figura 4.16 – Imagem de (a) MO e (b) MEV no modo BSE para a liga Ti-20Nb-20Zr-20Ta-20Mo na condição AC (as-cast).	66
Figura 4.17 – Mapeamento de raios-X via MEV-EDS para a liga Ti-20Nb-20Zr-20Ta-20Mo e MEV no modo BSE na condição AC (as-cast).	68
Figura 4.18 – Imagens de (a e b) MO para ambas as condições, (c) MEV no modo BSE para a condições HR (hot rolled), e imagem de campo claro e difração de elétrons (SAD) para condição HR para a liga Ti-25Nb-25Zr-25Ta.	69
Figura 4.19 – Gráfico comparativo dos valores de (a) módulo de elasticidade (E, GPa – condição AC) e variação da entropia (ΔS , R) e (b) temperatura β - <i>transus</i> (°C) para as ligas do sistema ternário: 33Zr, 25Ta e 20Mo.	72
Figura 4.20 – Gráfico comparativo dos valores de módulo de elasticidade (GPa) e parâmetro de rede (Å) para as ligas do sistema ternário na condição (a) Ac (as-cast) e (b) HR (hot rolled): 33Zr, 25Ta e 20Mo.	73
Figura 4.21 – Gráfico comparativo dos valores de módulo de elasticidade (GPa) e microdureza Vickers (Å) para as ligas do sistema ternário na condição AC (as-cast) e HR (hot rolled): 33Zr, 25Ta e 20Mo.	75
Figura 4.22 – Gráfico comparativo dos valores de (a) módulo de elasticidade (E, GPa – condição AC) e variação da entropia (ΔS , R) e (b) temperatura β - <i>transus</i> (°C) para as ligas do sistema ternário: 33Zr, 25Ta e 40Mo.	77
Figura 4.23 – Gráfico comparativo dos valores de módulo de elasticidade (GPa) e parâmetro de rede (Å) para as ligas do sistema ternário na condição (a) Ac (as-cast) e (b) HR (hot rolled): 33Zr, 25Ta e 20Mo.	78
Figura 4.24 – Gráfico comparativo dos valores de módulo de elasticidade (GPa) e microdureza Vickers (Å) para as ligas do sistema ternário na condição AC (as-cast) e HR (hot rolled): 33Zr, 25Ta e 20Mo.	79
Figura 4.25 – Curva representativa de tensão-deformação de amostras laminadas, condição HR, das ligas: 25Ta, 33Zr e 40Zr.	81

Figura 4.26 – Imagem da superfície de fratura dos corpos de prova utilizados no ensaio de tração para as amostras, na condição HR, (a) 33Zr, (b) 40Zr e (c) 25Ta.....	84
Figura 4.27 – Termograma de DSC para as ligas 33Zr, 25Ta e 40Zr.	86
Figura 4.28 - Comparação entre o grupo de controle (Ctrl) e as ligas Ti-20Nb-20Zr-20Ta-20Mo (20Mo), Ti-25Nb-25Zr-25Ta (25Ta), Ti-33Nb-33Zr (33Zr) e Ti-40Nb-40Zr (40Zr) para o ensaio a) de viabilidade celular e b) adesão celular. ...	87

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Al: Alumínio

ASTM: American Standard for Testing of Materials

B_o: Ordem de ligação

Co: Cobalto

Cu: Cobre

DSC: Calorimetria Diferencial de Varredura

E: Módulo de elasticidade

Fe: Ferro

M_d: Nível de energia do orbital d

MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

MO: Microscopia Óptica

Mo: Molibdênio

Mo_{eq}: Molibdênio equivalente

Nb: Nióbio

Ni: Níquel

Ta: Tântalo

Ti: Titânio

V: Vanádio

Zr: Zircônio

α: fase com estrutura hexagonal

α'': fase com estrutura ortorrômbica

β: fase com estrutura cúbica de corpo centrado

β-Ti: ligas beta de titânio

ω: fase ômega

ω_{ate}: fase ômega atérmica

ω_{iso}: fase ômega isotérmica

1 INTRODUÇÃO

Desde o Egito antigo (1000 a.C.) com a substituição de um dedo do pé de uma mulher por uma prótese de madeira, a busca por soluções para o mal funcionamento de tecidos e/ou órgãos em razão de acidentes, doenças ou até mesmo o envelhecimento, tem motivado a pesquisa de novos materiais para utilização como próteses ou implantes. O desenvolvimento, por exemplo, das ligas beta de titânio (Ti - β), aplicadas na indústria biomédica pela primeira vez na década de 90, é motivada pela melhora na qualidade de vida dos indivíduos [1–4].

Em 2018, observou-se, pela primeira vez na história, que o número de pessoas acima de 65 anos era maior que o número de crianças com idade inferior a 5 anos [5]. Segundo um relatório em âmbito mundial da *World Population Prospects 2019*, até 2050 uma em cada seis pessoas terão mais 65 anos [5]. Além disso, projeta-se que em 2050 o número de pessoas com mais de 80 anos triplique, passando de 143 milhões em 2019 para 426 milhões em 2050 [5]. Estas projeções são baseadas no aumento da expectativa de vida (de 72,6 anos em 2019 para 77,1 em 2050), na diminuição da taxa de natalidade (de 2,5 nascimentos por mulher em 2019 para 2,2 em 2050) e no aumento da população mundial (de 8,032 bilhões em maio de 2023 contra 10 bilhões em 2060) [6, 7].

Embora a expectativa de vida no Brasil tenha aumentado nos últimos anos, de 45,5 anos em 1940 para 76,6 anos em 2019, no ano de 2020, devido a pandemia, voltamos ao patamar que estávamos em 2013 [8, 9]. Ao invés da expectativa de vida ser de 76,7 como o projetado para o ano de 2020, retrocedemos para 74,8 anos em razão das complicações ocorridas nesse período pandêmico [9]. Porém, apesar da pandemia, é esperado, acompanhando a tendência mundial, um aumento do percentual de idosos no Brasil, de 9,83% em 2020 para 21,87% da população em 2050 [10].

Aliado ao envelhecimento, temos que a quantidade de acidentes de trânsito não fatais, ou seja, aqueles que causam incapacidades ou lesões, é um problema social que impacta diretamente a vida das pessoas nos centros urbanos e sobrecarrega o sistema de saúde. No ano de 2016, segundo um artigo publicado na Revista Brasileira de Epidemiologia, entre 20 e 50 milhões de

pessoas sofreram lesões não fatais em decorrência de acidente de transporte terrestre no mundo [11]. No Brasil, no período de janeiro a dezembro de 2020, houve 310.710 acidentes de trânsito que geraram indenizações pagas pelo DPVAT, onde 79% envolveram motos [12]. Temos também que 210.042 acidentes (~68% do total do período) causaram invalidez permanente, ou seja, perda total ou redução da funcionalidade de um membro ou órgão [12]. Adicionalmente, em 2021, foi observado que mais de um milhão de veículos se envolveram em acidentes de trânsito [13].

É notável, portanto, que existe um aumento tanto no número de intervenções cirúrgicas envolvendo novos implantes, quanto no número de cirurgias de revisão em pacientes que convivem um longo período de tempo com os implantes[14–16]. Como comparativo de perspectiva para o Brasil, a Figura 1.1 ilustra a situação real até o ano de 2014 e as projeções até 2030 dos casos de revisão da artroplastia total do quadril e joelho nos Estados Unidos da América.

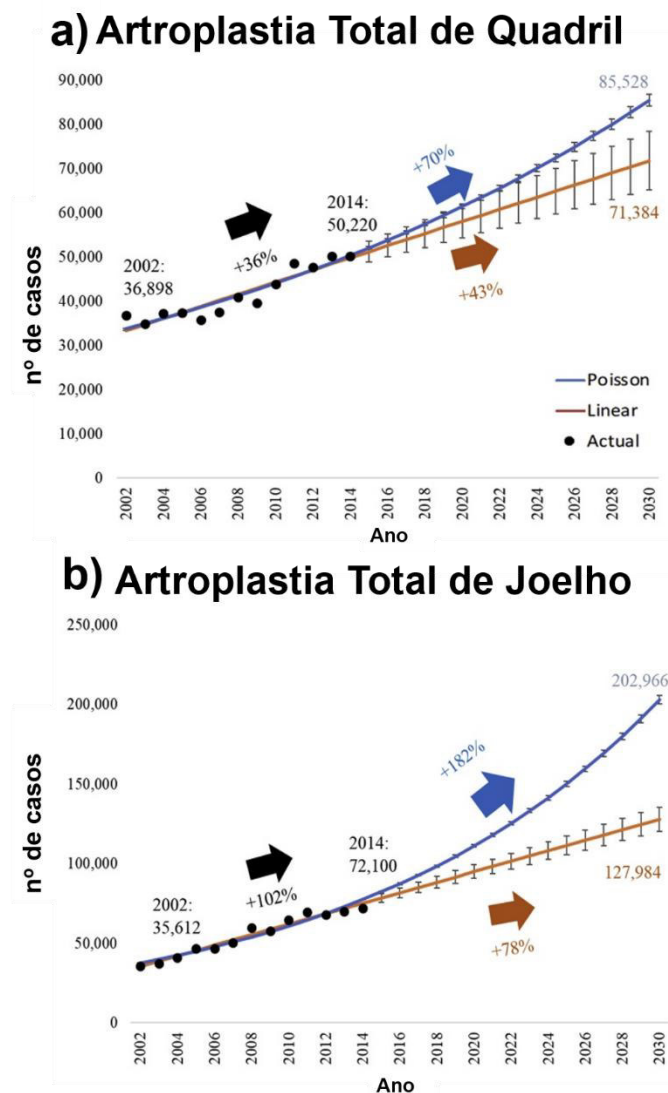


Figura 1.1 – Projeção até 2030 dos casos de revisão da artroplastia total do a) quadril e b) joelho nos Estados Unidos da América (adaptado de [17]).

Com o crescente número de pessoas implantadas e de cirurgias de revisão, confirma-se, novamente, a necessidade de biomateriais que aumentem cada vez mais o tempo para cirurgia de revisão juntamente com a qualidade de vida dos pacientes. Se a princípio a preocupação era basicamente a respeito da biocompatibilidade dos materiais utilizados como implantes, na atualidade, com o aumento da expectativa de vida das pessoas implantadas, as preocupações se estendem. Hoje, as pesquisas se preocupam com questões como, por exemplo, a capacidade de osseointegração, bioatividade e biocompatibilidade, resistência a corrosão em fluidos biológicos e a redução do módulo de elasticidade, E (GPa) [14–21].

Essas abordagens visam aumentar a qualidade de vida dos pacientes implantados, seja diminuindo o tempo de recuperação pós cirurgia ou minimizando problemas de compatibilidade biológica (rejeição do implante) e mecânica (*stress shielding*) [15–21]. Uma representação esquemática das causas e soluções pertinentes às cirurgias de revisão é mostrada na Figura 1.2.



Figura 1.2 – Causas de falhas que acarretam em cirurgias de revisão e algumas abordagens de soluções para melhoria dos implantes (adaptado de [15]).

Diante desse cenário desafiador, tanto o Ti c.p. quanto suas ligas têm sido extensivamente pesquisadas e isso se deve às propriedades favoráveis encontradas nesse grupo de materiais. Merecem destaques a excelente resistência à corrosão e à fadiga, menor módulo de elasticidade e melhor biocompatibilidade quando comparados com outros materiais metálicos utilizados em implantes, como por exemplo, o aço inoxidável austenítico 316 (ASTM F-138) e as ligas Co-Cr (cobalto-cromo) [22–25].

Porém, é preciso lembrar que para uma liga metálica apresentar boa biocompatibilidade, principalmente a longo prazo, é necessário que ela não seja composta por elementos químicos tóxicos ao corpo humano, como por exemplo níquel (Ni), reportado que causa dermatites nos implantados, cobalto (Co), pode induzir cardiomiopatia, vanádio (V), pode causar complicações no sistema

respiratório e o alumínio (Al), é associado a doenças neurológicas como o Alzheimer [15, 26–28].

Outro problema que pode ocorrer em pacientes que convivem com o implante por muito tempo é o fenômeno de *stress shielding*. Esse problema ocorre devido a incompatibilidade mecânica entre o osso, ao qual o implante é fixado, e o próprio implante. Quando o módulo de elasticidade do implante (240 GPa para CoCr, 210 GPa para AISI 316L, 112 GPa para Ti-6Al-4V, 100 GPa Ti C.P.) é muito maior que o do osso humano (10-40 GPa), não ocorre transferência suficiente de carga do implante para o osso, o que faz com que o corpo humano, devido a lei de Wolf [29], remodele o osso em resposta as tensões a que ele é submetido. Com isso, o tecido ósseo ao redor do implante é desestimulado diariamente e com o passar do tempo, o osso se torna menos denso e mais frágil podendo ocasionar, inclusive, o desenvolvimento de uma nova fratura e/ou uma fixação inadequada do implante [29–32].

No Brasil, embora existam todos os problemas mencionados, persiste (principalmente na rede pública) a utilização de implantes confeccionados a partir de aço inoxidável austenítico (ASTM F-138) e Ti-6Al-4V devido ao baixo custo destes quando comparado a outros materiais [32]. Assim, é clara a necessidade da substituição destas ligas por outros materiais mais adequados, como, por exemplo, as ligas de Ti- β , que apresentam por sua vez baixo módulo de elasticidade, composição livre de elementos nocivos ao corpo humano, boa resistência a corrosão e a fadiga, além de boa biocompatibilidade quando comparadas com as ligas usualmente utilizadas como implantes, sobretudo implantes ortopédicos [22–25].

Nesse sentido o desenvolvimento de ligas de β -Ti, livres de elementos tóxicos em sua composição e com baixo módulo de elasticidade, se faz mais que necessária no cenário atual. Assim, o objetivo principal deste estudo é o desenvolvimento de ligas de Ti- β de alta entropia, confeccionadas a partir de combinações equimássicas (ou otimizadas tendo como base o diagrama $B_o \times M_d$) de elementos satisfatoriamente biocompatíveis, como, por exemplo, o tântalo (Ta), o molibdênio (Mo), o nióbio (Nb), o zircônio (Zr) e o titânio (Ti), buscando um módulo de elasticidade mais baixo que as ligas convencionais, e, portanto, mais próximos ao do osso [15, 26–28].

Diferentes abordagens podem ser utilizadas para obtenção de menor módulo de elasticidade como, por exemplo, processamento mecânicos, termomecânicos e tratamentos térmicos a fim de diminuir o valor desta propriedade [19, 20, 26, 31, 33–35]. Embora diversos mecanismos estejam envolvidos nesses processos, basicamente, a diminuição do módulo de elasticidade é devido a transformações de fase que ocorrem durante o processamento. A transformação martensítica (β (CCC) \rightarrow α' (ortorrômbica)) geralmente leva a diminuição de E (GPa) [19, 20, 26, 31, 33–35].

Outra forma de obtenção das propriedades desejadas, como diminuição do módulo de elasticidade, é através da variação da composição química das ligas. Por exemplo, no sistema Ti-Nb, pode-se evitar a formação da fase metaestável ω (fase endurecedora e fragilizante) a partir da adição controlada de Zr [36]. Por outro lado, pode-se também, adicionar múltiplos componentes com o intuito de aumentar a entropia configuracional (quantificação do conteúdo informacional de soluções de sistemas físicos não-lineares), as chamadas ligas de alta entropia (*high entropy alloys* – HEA), influenciando assim a cinética de formação de fases e gerando deformação na rede cristalina, com consequência, a modificação das propriedades físicas e mecânicas destas ligas [37].

O *design* das ligas deste trabalho foi baseado nos parâmetros eletrônicos Bo, ordem de ligação (“*bond order*”), e Md, nível de energia do orbital d, buscando a região do diagrama (Bo x Md) superior à direita, que tende à valores de módulo de elasticidade, $E \sim 40$ a 50 GPa, e que ainda não foi amplamente estudada para as ligas de Ti- β [38, 39]. Uma abordagem diferente também será adotada nesta pesquisa, divergindo da tendência da adoção de composições equiatômicas, comuns para ligas de alta entropia (HEA), voltando-se para as ligas com composições equimássicas (iguais porcentagens de massa entre os elementos de liga). Isto porque alguns resultados da literatura de ligas de Ti- β HEA com composições equiatômicas mostraram-se mais como características de ligas refratárias, com valores de módulo altos ($E > 110$ GPa) devido à composição majoritária (% em peso) de elementos como Ta e Mo (metais refratários).

O presente trabalho teve como objetivo principal caracterizar ligas multicomponentes de Ti- β de média e alta entropia (MEA e HEA) equimássicas,

Ti-25Nb-25Zr-25Ta e Ti-20Nb-20Zr-20Ta-20Mo, e ligas do sistema ternário Ti-Nb-Zr com altas frações de Zr (Ti-40Nb-20Zr, Ti-40Nb-30Zr, Ti-40Nb-40Zr, Ti-33Nb-33Zr, Ti-27Nb-39Zr), buscando a combinação de fases (β , α'' , α' , α e ω) que exiba menor módulo de elasticidade para utilização como biomaterial em implantes ortopédicos. O objetivo principal foi executado a partir dos seguintes objetivos secundários:

- Avaliar mudanças na composição de fases do material após processamento termomecânico (laminação à quente? Deixar explícito), bem como mudanças nos valores de microdureza Vickers e módulo de elasticidade;
- Comparar as ligas deste trabalho com a previsão do diagrama (B_0 x M_d) em termos de valores de módulo de elasticidade, buscando-se regiões e ligas com módulo $E \sim 40$ a 50 GPa.
- Avaliar a influência da adição de Zr na microestrutura e nos valores de microdureza Vickers e módulo de elasticidade;
- Avaliar a adesão celular e a citotoxicidade das ligas aqui estudadas que apresentarem melhores resultados preliminares.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O Titânio e suas Ligas

Após o desenvolvimento do processo Kroll (1937-1940), o Ti, quarto metal mais abundante na crosta terrestre, passou a ser largamente produzido [40, 41]. Uma vez que o Ti exibe alta reatividade, ele pode formar uma película contínua e aderente de óxidos de Ti, por exemplo TiO, Ti₂O₃ e o mais comum TiO₂, quando está em contato com o oxigênio [40–42]. O TiO₂ forma uma camada compacta, altamente resistente à corrosão e pode se apresentar de quatro formas distintas: amorfo; brookita (ortorrômbica); rutilo (tetragonal) e anatase (tetragonal) [43]. Portanto, apesar do seu custo como produto acabado, o uso do Ti tem crescido, seja na área biomédica, aeroespacial, farmacêutica ou nuclear, uma vez que ele apresenta alta resistência à corrosão, biocompatibilidade e ótima relação densidade/resistência mecânica [40–42].

O Ti puro pode apresentar duas fases distintas, ou seja, assim como o Fe e o Co, o Ti também apresenta transformação alotrópica [41, 42]. A 882 °C é observada mudança de estrutura cristalina, e essa temperatura é chamada de β -*transus* [41, 42]. Logo, abaixo da β -*transus*, temos a presença da fase α , cuja estrutura cristalina é a hexagonal compacta (HC, $a = 0,295$ e $c = 0,468$ nm), seja na presença de $\alpha+\beta$, ou totalmente α , enquanto que acima da β -*transus* o Ti apresenta, como estrutura cristalina estável, apenas a estrutura cúbica de corpo centrada (CCC), denominada fase β ($a = 0,322$ nm a 900 °C) [41, 42, 44]. A Figura 2.1 mostra uma representação esquemática dessas estruturas e dos seus principais planos de escorregamento.

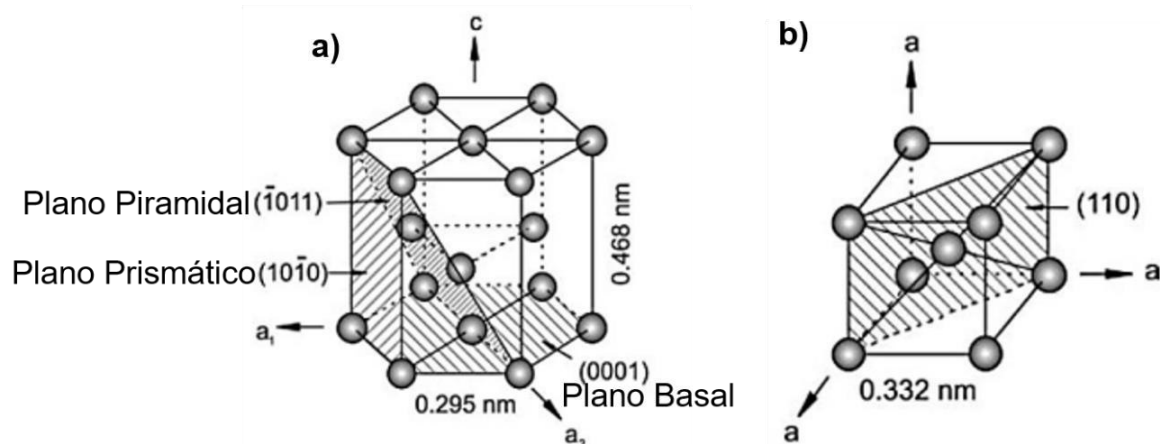


Figura 2.1 – Representação esquemática da estrutura cristalina e seus principais planos de escorregamento: a) fase α e b) fase β (adaptado de [42]).

É usual a utilização do Ti como liga, ou seja, com a adição de elementos de liga, para adequação ou desenvolvimento de propriedades desejadas para determinadas aplicações [40, 42]. Essa adição, no entanto, é acompanhada de uma mudança na temperatura de transformação alotrópica [42]. Resumidamente, os elementos que abaixam a β -*transus* são chamados de betagênicos ou β -estabilizadores, com por exemplo o Ta e o Nb, enquanto que os que aumentam a β -*transus* são chamados de elementos alfa-gênicos ou α -estabilizadores, como por exemplo o Al e O [42, 45]. Os elementos betagênicos podem ser classificados em dois grupos: β -eutetóide (podem formar fase intermetálica e são estabilizadores mais potentes) e β -isomorfo (necessita de maior adição para diminuição do valor da β -*transus* quando comparados com os elementos β -eutetóide) [42, 45]. A Figura 2.2 traz uma representação esquemática dos elementos de liga nos diagramas de fase para ligas de Ti.

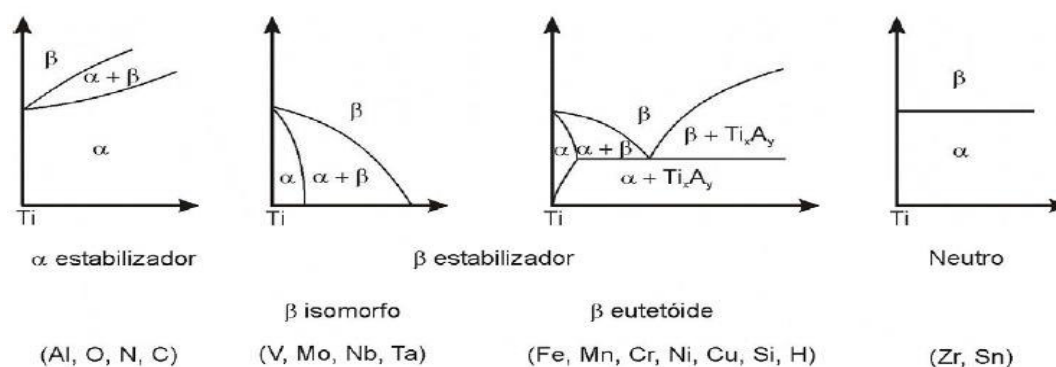


Figura 2.2 - Representação esquemática dos elementos de liga nos diagramas de fase para ligas de Ti (adaptado de[41]).

As ligas de Ti podem ser divididas em 6 grupos: ligas α (Ti-15Al), *near- α* (Ti-8Al-1Mo-1V), $\alpha+\beta$ (Ti-6Al-4V), *near- β* (Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn), β -metaestáveis (TMZF) e β -estáveis (Ti-40Nb) [40, 42, 44]. Essa classificação é baseada na microestrutura (condição de resfriamento, tratamento termomecânicos e térmicos) e na adição de elementos de ligas [40, 42, 45].

Tanto as ligas β -metaestáveis quanto as ligas β -estáveis, apresentam a transição frágil-dúctil, típicas das estruturas CCC, e, portanto, não são recomendadas para aplicações em alta temperatura [46]. Essas duas classes de ligas se distinguem pela estabilidade da fase β . Quando são consideradas apenas as fases estáveis (β e α), temos que as ligas β -metaestáveis apresentam

decomposição da fase β ($\beta \rightarrow \beta + \alpha$) mediante a tratamento térmico de envelhecimento, o que não é observado em ligas β -estáveis [46]. Por outro lado, quando submetidas a taxas lentas de resfriamento, por exemplo resfriamento ao forno, observa-se a decomposição da fase β na liga Ti-40Nb [47].

De modo geral, cada fase apresenta seu próprio valor de dureza e de módulo de elasticidade, e embora não exista concordância a respeito desses valores, para as ligas do sistema Ti-Nb os valores para o módulo de elasticidade e a dureza se comporta, respectivamente da seguinte forma: $\omega > \alpha > \alpha' > \alpha'' > \beta$ e $\omega > \alpha' > \alpha'' > \beta > \alpha$ [48].

2.1.1 Fases Fora do Equilíbrio em Ligas β -Ti e Separação de Fases

Além da transformação de fase que ocorre em equilíbrio, existem transformações que ocorrem fora do regime de equilíbrio, resultando nas chamadas fases metaestáveis [49]. Nas ligas β -Ti, essas fases são a fase ω (ω_{iso} - isotérmica ou ω_{ate} - atérmica) e a martensita (α' ou α''), e a formação de cada uma está associada ao teor de elementos de liga, tratamentos térmicos, resfriamento rápido e/ou deformação. Uma representação esquemática de um diagrama de fases isomorfo é mostrada na Figura 2.3, onde também é possível observar a condição de formação.

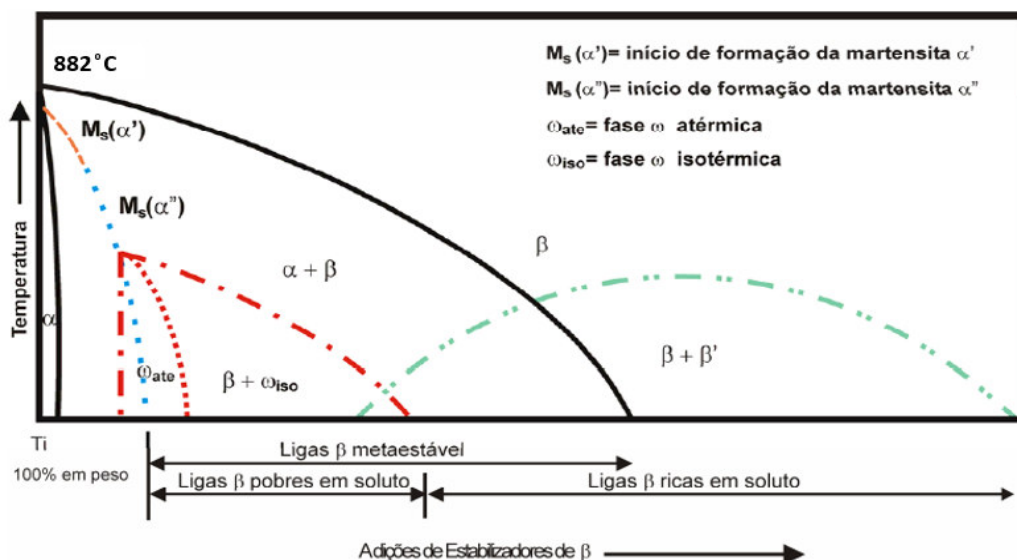


Figura 2.3 – Representação esquemática de um diagrama de fase de fases isomorfo (adaptado de [50]).

A formação de α' ou α'' dependerá dos teores de elementos β -estabilizadores [45, 48]. Elevados teores destes elementos levam à formação de α'' (ortorrômbica), enquanto que baixos teores levam a formação da fase α' (HC distorcida, ou martensita hexagonal) [46, 50, 51]. Além disso, enquanto as duas fases podem ser obtidas mediante resfriamento rápido, ou seja, de maneira adifusional, somente a α'' pode ser obtida por deformação plástica [19, 46, 50].

As fases ω_{iso} e ω_{ate} se distinguem quanto a origem, que por sua vez depende da composição química (teor de elementos β -estabilizadores) e histórico térmico [52]. Resumidamente, a fase ω_{ate} será formada durante o resfriamento rápido e aparecem dispersas uniformemente com tamanho de partículas variando entre 1 e 4 nm [33, 36, 52–54]. A fase ω_{iso} é resultado da decomposição da fase β quando a liga passa por tratamentos térmicos entre as temperaturas de 100 e 500 °C [55–57]. Quanto maior o tempo de tratamento, maiores são essas partículas, que podem variar de 5 até 300 nm [55]. A fase ω pode se apresentar como estrutura hexagonal ou trigonal e isso dependerá do teor de elementos de ligas [41].

Por fim, é observada, para ligas com altos teores de elementos betagênicos a decomposição espinoidal de $\beta \rightarrow \beta + \beta'$. A fase β' , com menor teor de soluto, difere de maneira branda da fase β , com maior teor de soluto, por diferenças sutis na composição química e na estrutura cristalina que, por sua vez, provocam distorções locais na estrutura cristalina, formação de discordâncias, e que podem levar ao aumento da dureza na liga que apresenta a separação de fases [55, 58]. Essa separação pode ocorrer por nucleação e crescimento (*downhill*) ou por decomposição espinodal (*uphill*) [55].

2.1.2 O Sistema Ternário Ti-Nb-Zr em Aplicações Biomédicas

As ligas β -Ti têm sido desenvolvidas nos últimos 30 anos e, desde a aplicação da liga Ti-13Nb-13Zr pela indústria biomédica na década de 90, o desenvolvimento e caracterização de diversos sistemas de ligas, como por exemplo, Ti-Nb, Ti-Mo, Ti-Nb-Ta, Ti-Nb-Sn Ti-Nb-Zr-Ta, Ti-Nb-Ta-Mo, Ti-Mo-Zr-Fe, além de diversos tratamentos (como o superficial), têm sido relatados [21, 25, 55, 58, 36, 46–52].

O Zr é descrito como um elemento que não influencia a temperatura β -*transus*, porém, Zhou et al (2009) observou que há uma diminuição na β -*transus*

devido a adição de Zr. Porém, essa diminuição não é linear, sendo que a taxa de diminuição da β -*transus* diminui à medida que a quantidade de Zr é aumentada [59].

Em relação à fase ω metaestável, a adição de Zr está associada à supressão da fase ω_{ate} , porém há contradição quanto à fase ω_{iso} [60, 61]. Enquanto alguns estudos sugerem que a adição de Zr suprime a precipitação da fase ω_{iso} , outros estudos relatam que essa adição promove a precipitação da mesma [62–65]. Além disso, quando associado a outros elementos β -estabilizadores, como Nb e Ta, o Zr podem assumir o efeito combinado de β -estabilizador levando à diminuição da temperatura de formação martensítica (M_s), $\beta \rightarrow \alpha''$ [59, 60, 66, 67].

Uma vez que o Zr possui raio atômico (r : 0.160 nm) maior que o Ti (r : 0.147 nm) e Nb (r : 0.148 nm), sua adição aumenta o parâmetro de rede da estrutura cristalina (Figura 2.4 (a)), e isso provoca mudanças na M_s , além de deformação na rede cristalina, constatado pelo deslocamento para menores valores de 2-Theta nas análises por DRX, os quais representam a expansão da rede, como pode ser observado na Figura 2.4 (b).

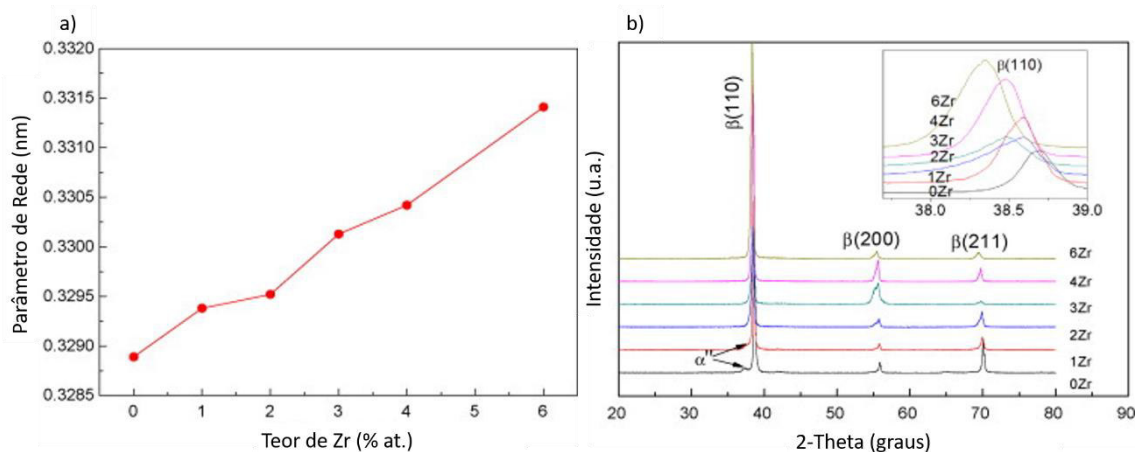


Figura 2.4 – a) Difratomogramas de raios-X e b) parâmetro de rede da fase β das ligas $Ti_{75-x}Nb_{25}Zr_x$ ($x=0-6$) solubilizadas (adaptado de [67]).

Gasik et al (2009), através de análises térmicas por DSC e dilatométrica, para a liga Ti-13Nb-13Zr, verificaram a confiabilidade dos cálculos teóricos utilizados na obtenção do diagrama ternário Ti-Nb-Zr. A Figura 2.5 mostra os resultados, que estão de acordo com a literatura, por ele encontrado [68, 69].

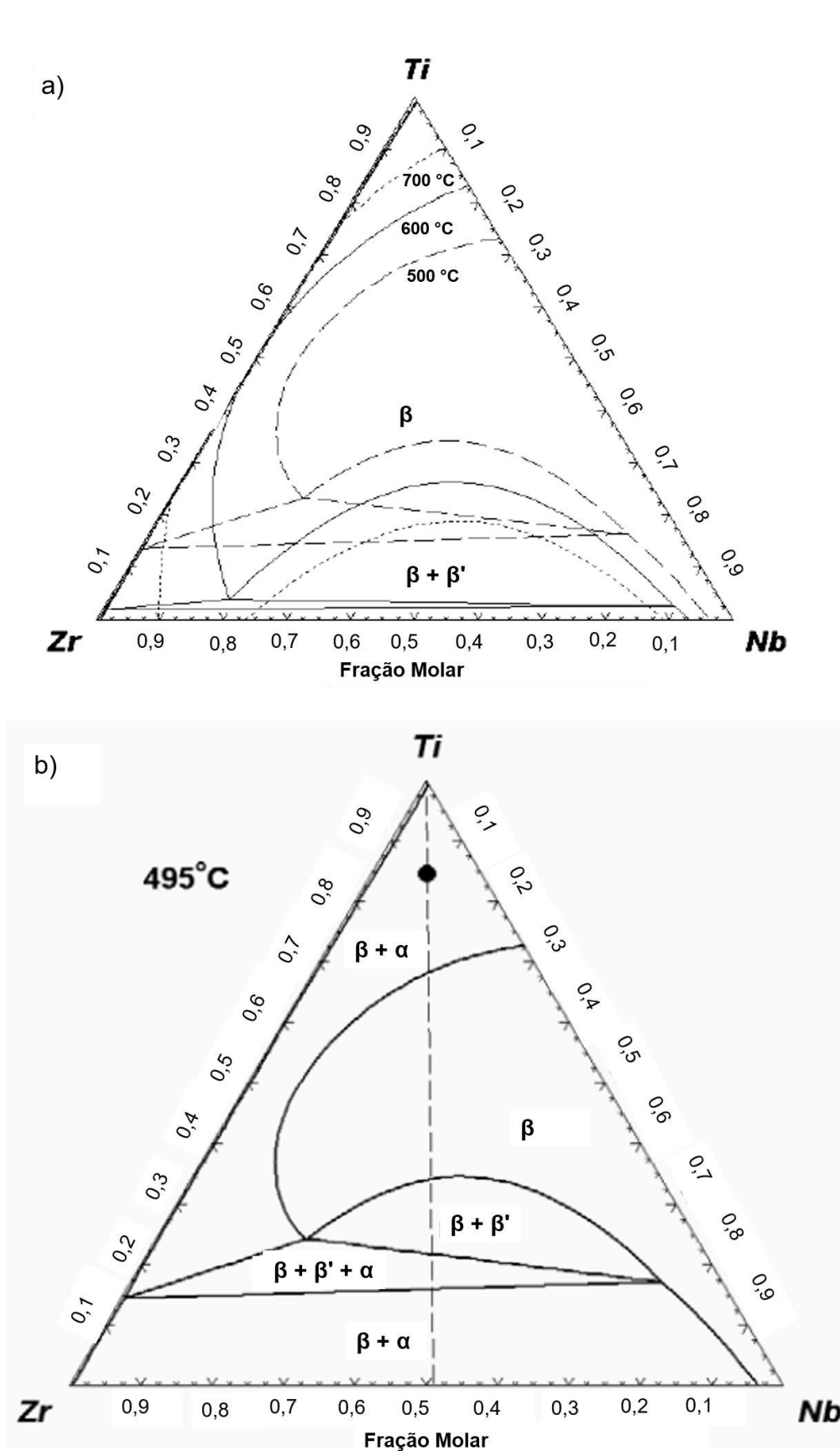


Figura 2.5 – Diagrama ternário a) para algumas isotermas e b) para uma isoterma destacando a composição Ti-13Nb-13Zr (adaptado de [68]).

Uma vez que o Zr pode suprimir a formação da fase ω , e aumentar o parâmetro de rede, sua adição também está relacionada com a diminuição do módulo de elasticidade [59, 62, 63, 65–67, 70]. Além disso, a adição de Zr leva a uma redução do limite inferior de e/a (número médio de elétrons de valência por átomo – medida representativa das constantes elásticas da estrutura CCC), o que faz com que haja um ajuste na estrutura da ligação atômica e das constantes elásticas, e, portanto, diminuindo o módulo [67]. A Tabela 2.1 traz a variação do módulo de elasticidade e dureza com a adição de Zr para o sistema com ternário de Ti-Zr-Nb, onde, com exceção da liga $Ti_{75}Nb_{20}Zr_5$ (% at.) que teve seu módulo aumentado devido a presença da fase ω , é observada a diminuição do módulo com o aumento do teor de Zr.

Tabela 2.1 – Valores das propriedades, módulo de elasticidade e dureza, para diferentes ligas do sistema Ti-Nb-Zr e para a liga $Ti_{80}Nb_{20}$ (%at.) [71].

Liga (%at.)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Dureza (GPa)
$Ti_{80}Nb_{20}$	94 ± 4	$3,3 \pm 0,2$
$Ti_{75}Nb_{20}Zr_5$	113 ± 3	$5,3 \pm 0,5$
$Ti_{60}Nb_{20}Zr_{20}$	91 ± 5	$4,5 \pm 0,4$
$Ti_{50}Nb_{20}Zr_{30}$	86 ± 5	$4,5 \pm 0,4$
$Ti_{40}Nb_{20}Zr_{40}$	51 ± 3	$3,5 \pm 0,4$

Apesar do preço elevado de alguns destes elementos de liga, como o Nb, Ta e Zr o custo do implante, nos casos de implantes ortopédicos, varia de ~ 20 a 30 % do preço total do tratamento e, quando tratamos da qualidade de vida e assertividade no tratamento de disfunções e/ou doenças, o custo não deveria, (apesar de ainda ser considerado), uma preocupação [72].

2.2 Predições teóricas para o Desenvolvimento de Ligas β de Titânio com Baixo Módulo de Elasticidade

Uma vez que o módulo de elasticidade, propriedade intrínseca do material, é determinado pela força de ligação entre átomos, processamento por deformação plástica e/ou tratamentos térmicos, além de modificações por adições de elementos de liga, influenciam drasticamente seus valores. Assim, alguns estudos sobre a influência dos elementos de liga na microestrutura e, conseqüentemente, no módulo de elasticidade têm sido desenvolvidos [38, 39]. Pode ser citado o cálculo de Mo equivalente, quantificação do poder de estabilização da fase β em função dos elementos β -estabilizadores adicionados, a relação entre o número médio de elétrons de valência por átomo (e/a) e, um dos mais utilizados, a teoria do orbital molecular [73, 74].

É comum relacionar a porcentagem do(s) elemento(s) betagênico(s) com a porcentagem equivalente de molibdênio (Mo) (equação 1), uma vez que o Mo é um elemento β -estabilizador altamente eficaz, sendo que apenas 10% em peso de Mo suficientes é suficiente para estabilizar a fase β à temperatura ambiente [73, 75].

$$[Moeq] = [Mo] + 0,66[V] + 0,4[W] + 0,28[Nb] + 0,25[Ta] + 1,25[Cr] + 1,25[Ni] + 1,7[Mn] + 1,7[Co] + 2,5[Fe] \quad (1)$$

A partir de dois parâmetros que estimam a interação dos elementos de liga com o Ti, é possível a estabilidade das fases em uma liga de Ti. O B_o é o parâmetro associado a força de ligação covalente entre o Ti e um determinado elemento "X", enquanto que o M_d está associado ao nível eletrônico (eletronegatividade e raio atômico) do orbital "d" de um determinado elemento "X" [38, 39]. Esses valores são tabelados para diversos elementos e, através de uma média ponderada destes dois parâmetros, é possível prever a estabilidade das fases presentes e o módulo de elasticidade conforme o observado na Figura 2.6 [38, 39].

Os valores médios de $B_o (\overline{B_o})$ e $M_d (\overline{M_d})$ são obtidos através da soma da fração atômica de cada elemento "X" com o seu valor tabelado de B_o/M_d , como mostrado na Equação 2 e 3.

$$\overline{Bo} = \sum_i x_i (Bo)_i \quad (2)$$

$$\overline{Md} = \sum_i x_i (Md)_i \quad (3)$$

onde X_i é a porcentagem atômica de cada elemento "i" na liga e $(Bo)_i$ e $(Md)_i$ são os valores tabelado para o elemento [38, 39].

Com o conhecimento dos valores dos parâmetros de B_o (\overline{Bo}) e M_d (\overline{Md}) é possível prever, segundo Morinaga, qual temperatura β -transus, segundo a equação 3, e segundo Lin et. al.:

$$\overline{Bo} = 0,326\overline{Md} - 1,95 \cdot 10^{-4}T + 2,217 \quad (3)$$

onde \overline{Bo} e \overline{Md} são os calculados pela expressão acima para cada liga e T é a temperatura β -transus [44].

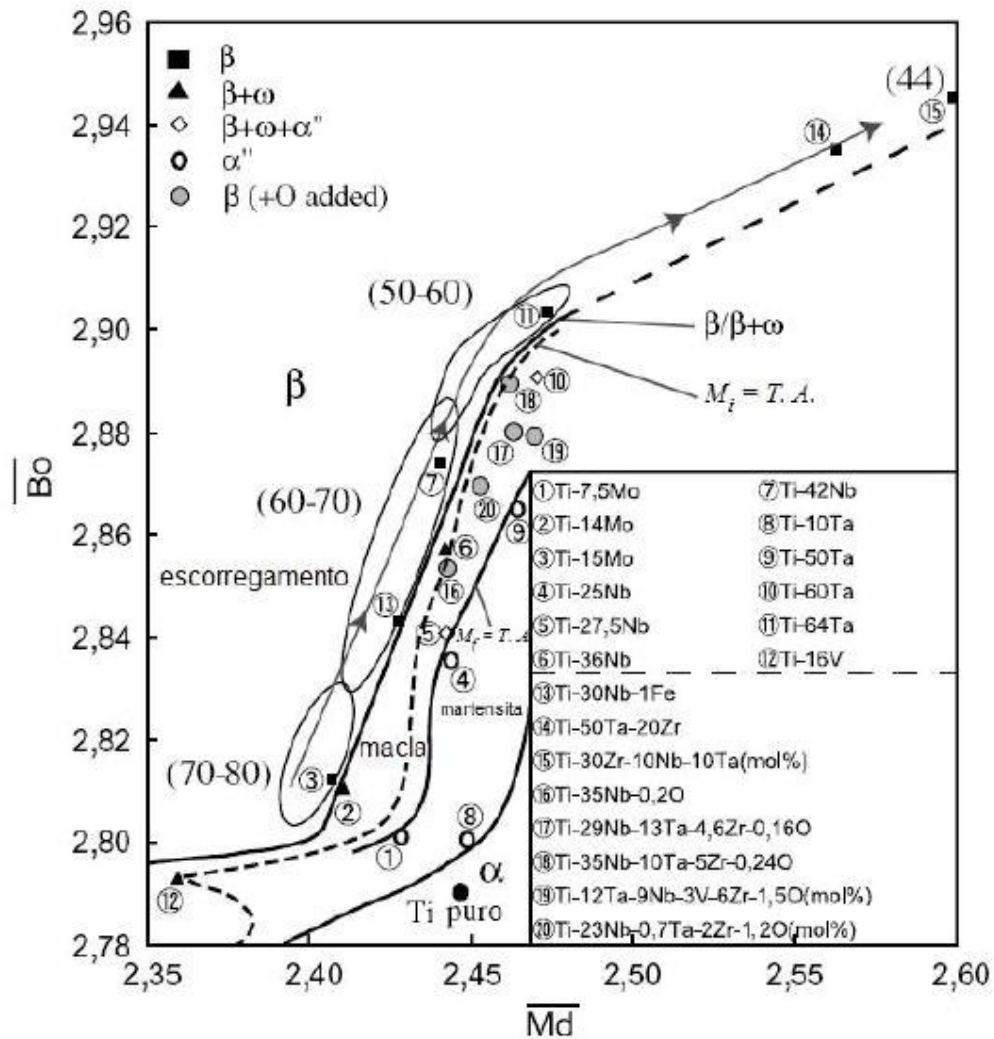


Figura 2.6 – Diagrama estendido de \bar{B}_o - \bar{M}_d com os respectivos vetores dos elementos de liga, onde os valores entre parênteses correspondem ao módulo de elasticidade das ligas (adaptado de [39]).

2.3 Ligas de Alta Entropia (HEA)

Do ponto de vista da entropia de mistura (ΔS_m) os materiais podem ser classificados em 3 classes: baixa entropia (1 ou 2 componentes); média entropia (3 ou 4 componentes) e alta entropia (5 ou mais componentes) [76]. De forma resumida, as HEAs são compostas por pelo menos 5 elementos principais, com porcentagem atômica variando de 5 a 35 % [37]. A adição de múltiplos componentes principais, eleva a ΔS_m , com o objetivo de formar uma liga monofásica em solução sólida, que reduz o número de fases prevista pela regra de Gibbs, tornando a estrutura mais simples e com expectativa de apresentar melhores propriedades (efeito de alta entropia) [37].

Diferente das ligas convencionais, onde a maioria dos átomos da matriz fazem ligações com átomos da mesma espécie, nas HEAs os átomos estão ligados a átomos diferentes o que torna as ligações químicas entre eles assimétricas (átomos com tamanho atômico e estrutura cristalina diferentes), causando uma distorção na estrutura cristalina do material, que por sua vez promove mudanças nas propriedades mecânicas do mesmo [37]. Além disso, como a difusão nas HEAs é mais lenta, uma vez que há poucas lacunas para o processo de difusão substitucional (soluções sólidas supersaturadas), a nucleação e crescimento de novas fases são retardadas. Por outro lado, com a taxa de difusão mais lenta, facilita o refinamento de precipitados, melhora o controle do tamanho de grão e aumenta a temperatura de recristalização do material [37, 77].

Por fim, as propriedades destas ligas são resultado das interações de todos os elementos presentes e das distorções da rede cristalina. Assim, temos que um efeito atômico (multicomponente) é “traduzido” para um efeito micrométrico (multifases) o que leva à propriedades diferenciadas para essas ligas como elevada dureza e resistência mecânica com baixa densidade, resistividades entre 70 e 270 $\mu\Omega\text{cm}$, propriedades supermagnéticas, entre outras [37].

Embora a equação de Boltzmann (Equação 4) seja amplamente utilizada, ela é válida apenas em aplicações à elevadas temperaturas de materiais com estruturas monofásicas em solução completa. Dessa maneira, foram propostos dois novos parâmetros como fatores influenciadores na formação de fases, sendo eles: o efeito de geometria (tamanho atômico – Equação 5), δ , e a entalpia de mistura, ΔH_m (Equação 6) [77].

$$\Delta S_m = -R \sum_{i=1}^n X_i \ln X_i \quad (4)$$

onde R é a constante dos gases (8,314J/K mol), X_i é a fração molar do elemento i e n é o número de elementos. Ligas com $\Delta S_m < 1R$ são classificadas como ligas de baixa entropia, ligas com $1 < \Delta S_m < 1,5R$ são tidas como ligas de média entropia e ligas com $\Delta S_m > 1,5R$ são ligas de alta entropia.

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\sum_i c_i r_i}\right)^2} \quad (5)$$

onde c_{ij} e r_{ij} são a fração atômica e raio atômico de cada elemento, respectivamente.

$$\Delta H_m = \sum_{i=1, j \neq 1}^n 4\Delta H_{ij}^{mix} c_i c_j \quad (6)$$

onde ΔH_{ij}^{mix} é a entalpia de mistura de um composto binário entre dois elementos diferentes com composição equiatômica.

2.3.1 Ligas de Alta Entropia para Aplicações Biomédicas

Embora a ΔS_m seja máxima quando os elementos estão em proporção equiatômica, as ligas com essa composição geralmente apresentam elevado módulo de elasticidade e, no caso do sistema Ti-Nb-Zr-Ta-Mo, apresentam alto ponto de fusão (ligas refratárias) uma vez que essas ligas ficam baseadas em Ta e Mo devido ao alto peso atômico desses elementos. Nesse sentido se faz necessário o desenvolvimento de ligas HEAs com menor módulo de elasticidade para aplicação biomédica (BioHEA) e, portanto, BioHEAs equimássicas podem ser uma alternativa [78].

Embora existam estudos sobre o desenvolvimento de novas BioHEAs, pouco se fala do módulo de elasticidade obtido, provavelmente porque são mais altos que do Ti c.p. e a liga Ti-6Al-4V. Estes trabalhos focam, em sua maioria, na microestrutura, resistência à corrosão, limite de resistência à tração, melhora da ductilidade, aplicação de parâmetros empíricos (como o molibdênio equivalente, e B_0/M_d), e, em sua minoria, em ensaios biológicos (viabilidade celular, por exemplo). Os resultados são promissores, uma vez que as propriedades são mais adequadas que às das ligas usualmente utilizadas, porém há espaço para aprofundamentos.

A Figura 2.7 evidencia a separação de fases $\beta \rightarrow \beta + \beta'$, típica em ligas β -Ti com alto teor de elementos de liga β -estabilizadores, em uma análise de DRX e em MEV para a liga HEAs TiZrNbTaMo (equiatômica).

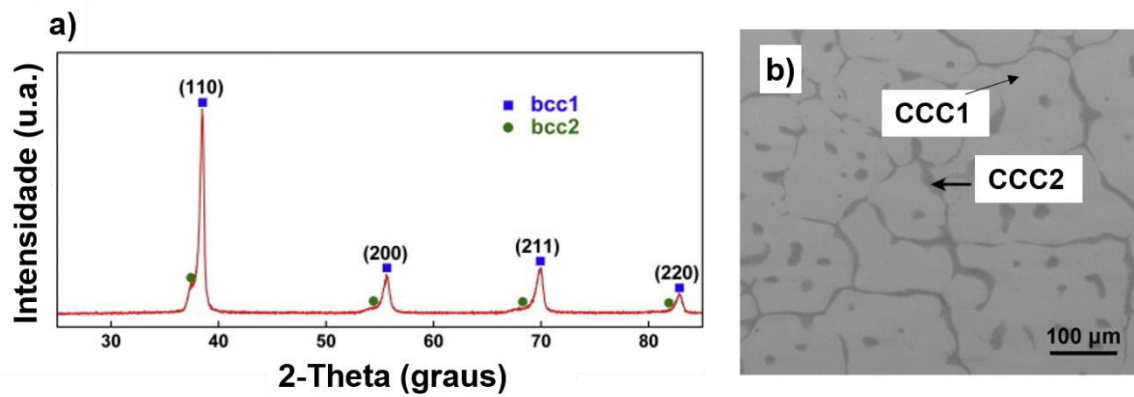


Figura 2.7 – a) Difratoograma de raios-X e b) imagem da microestrutura via MEV da liga TiZrNbTaMo (equiatômica) (adaptado de [79]).

A Tabela 2.2 mostra as fases presentes, módulo de elasticidade e condição das amostras para algumas ligas propostas para utilização como biomaterial. É possível observar que resfriamento o rápido e deformação podem ajudar a diminuir os valores de módulo de elasticidade.

Tabela 2.2 – Composição química, módulo de elasticidade, fase e condição de algumas ligas para aplicação com biomaterial.

Liga	Referência	E (GPa)	Fase(s)	Condição
Ti ₃₄ Zr ₅₂ Nb ₁₄ (%at.)	[76]	76	β	Co-sputtering
TiNbZrHfTa (equiatômico)	[78]	-----	β	Solidificada rapidamente (~2000K/s)
TiZrNbTaMo (equiatômica)	[79]	153	β e β'	Molde de Cu refrigerado
TiNbZrHfTa (equiatômica)	[80]	115	β	Molde de Cu refrigerado
Ti _{37,5} Nb _{12,5} Zr ₂₅ Hf _{12,5} Ta _{12,5} (%at.)	[80]	99	β	Molde de Cu refrigerado
TiNbZrHfTa (equiatômico)	[81]	80	β	Molde de Cu refrigerado
TiNbZrHfTa (equiatômico)	[81]	66	β	Molde de Cu refrigerado (anodizada)
TiZrNbTaMo (equiatômica)	[82]	-----	β e β'	Recozida
TiZrNbTa (equiatômica)	[82]	-----	β	Recozida
Ti _{2-x} Zr _{2-x} Nb _x Ta _x Mo _x (x = 0.6) (%at.)	[83]	-----	β	Solidificada rapidamente (~2000K/s)
Ti ₃₅ Zr _{27,5} Hf _{27,5} Nb ₅ Ta ₅	[84]	79	β e α''	Laminada a frio seguido de tratamento de solubilização, resfriada ao ar
Ti-35Nb-2Ta-3Zr (%peso)	[85]	49	β e α''	Laminada a frio (redução de 99% da seção transversal)
Ti _{17,5} Zr ₁₇ Nb _{21,5} Ta _{21,5} Mo _{22,5} (%at.)	[86]	113	β	Homogenizada
Ti _{17,5} Zr ₁₇ Nb _{21,5} Ta _{21,5} Mo _{22,5} (%at.)	[86]	87	β	Envelhecida à 500 por 6 horas
Ti ₂₉ Zr _{12,5} Nb ₂₈ Ta ₂₉ Mn _{1,5} (%at.)	[86]	76	β	Homogenizada
Ti ₂₉ Zr _{12,5} Nb ₂₈ Ta ₂₉ Mn _{1,5} (%at.)	[86]	80	β	Envelhecida à 500 por 6 horas
316L	[80]	215	γ (CFC)	-----
CoCrMo	[80]	252	CFC	-----
Ti-6Al-4V (%peso)	[80]	131	α e β	-----

2.4 Ensaios de Biocompatibilidade

Uma vez que o efeito citotóxico está associado a morte celular, causada por fatores endógenos ou exógenos, sendo que estes ainda podem ser efeitos biológicos, químicos ou físicos, temos que a longo prazo, como todos os implantes são compostos por elementos que não ocorrem naturalmente no corpo humano, nenhum implante é completamente inerte ao meio biológico [87–90]. Logo, os elementos que compõe o material devem apresentar baixa ou nenhuma toxicidade, uma vez que a liberação de íons metálicos ou fragmentos pode ocorrer devido ao processos de desgaste ou corrosão pela interação do implante com fluidos corpóreos [87, 88, 91, 92]. Um outro ponto é que o processo de adesão celular envolve a estimulação de sinais que regulam a diferenciação, o ciclo e a migração celular, bem como a sobrevivência da célula. Portanto, o mecanismo de adesão é de fundamental importância para a manutenção dos tecidos [93]. A afinidade das células ao substrato deve ser um ponto importantíssimo no design e desenvolvimento de um biomaterial [93].

2.4.1 Ensaio de viabilidade celular (citotoxicidade)

É um ensaio utilizado para quantificar e/ou qualificar células com atividade metabólica (células vivas). Existem diferentes técnicas para esse tipo de análise, como, por exemplo, a técnica colorimétrica MTT. Esta técnica é baseada na mudança de cor que ocorre quando o sal MTT é reduzido pelas células metabolicamente ativas, deixando de ser um sal amarelado e solúvel (tetrazólio) e tornando-se um sal insolúvel de cor púrpura (formazan). Como somente as células vivas provocam essa reação, é possível correlacionar a quantidade de formazan com o número de células viáveis através da análise de absorvância por um espectrofotômetro [94, 95]. Estes ensaios são especificados pela ISO:10993-5 onde define-se que um material será citotóxico caso a absorvância estiver abaixo de 70% [96, 97].

2.4.2 Ensaio de Adesão Celular por Lavagem

Quando o meio de cultura está estagnado durante a incubação para a adesão celular, é chamado de cultura celular estática. Após o período de deposição celular a um determinado substrato, as células que foram cultivadas

em placas com múltiplos poços, são lavadas. As células que permanecem aderidas ao substrato, são analisadas, posteriormente, por exemplo, por contagem de célula [93].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

As ligas foram preparadas através da adição de elementos puros (>99,9%) no forno a arco (condição como AC), sob atmosfera protetora de argônio. Estas ligas foram posteriormente processadas por laminação a quente (processamento termomecânico – condição HR). As amostras, em todas as condições, passaram pelo mesmo ciclo de caracterização que incluiu: preparação metalográfica; microscopia ótica (MO); microscopia eletrônica de varredura (MEV) e EDS; determinação do módulo de elasticidade via excitação por impulso e determinação da microdureza Vickers. Posteriormente, selecionou-se, dentre as ligas ternárias (Ti-40Nb-20Zr, Ti-40Nb-30Zr, Ti-40Nb-40Zr, Ti-33Nb-33Zr, Ti-27Nb-39Zr), aquela que apresentou menor valor de módulo de elasticidade e, então, estas ligas, juntamente com as Ti-20Nb-20Zr-20Ta-20Mo, Ti-25Nb-25Zr-25Ta e Ti33Nb-33Zr, passaram por outras etapas de caracterização que incluiu: preparação e análise no microscópio eletrônico de transmissão (MET); análise térmica (DSC) e ensaios de citotoxicidade (viabilidade) e de adesão celular. A tabela 3.1 traz a composição química nominal em percentual atômico e em peso para as ligas estudadas neste trabalho. Além disso, foi apresentado um fluxograma contendo todas as etapas de desenvolvimento e caracterização do presente trabalho, o qual se encontra indicado na figura 3.1

Tabela 3.1 – Composição química nominal em percentual atômico (% at.) e em peso (% p.) para as ligas estudadas.

Liga (% p.)	Liga (% at.)	Nomenclatura
Ti-40Nb-20Zr	Ti _{56,3} Nb _{29,0} Zr _{14,7}	20Zr
Ti-40Nb-30Zr	Ti _{45,2} Nb _{31,1} Zr _{23,7}	30Zr
Ti-33Nb-33Zr	Ti _{49,8} Nb _{24,9} Zr _{25,3}	33Zr
Ti-27Nb-39Zr	Ti _{49,7} Nb _{20,4} Zr _{29,9}	39Zr
Ti-40Nb-40Zr	Ti _{32,5} Nb _{33,5} Zr _{34,0}	40Zr
Ti-25Nb-25Zr-25Ta	Ti _{43,4} Nb _{22,4} Zr _{22,7} Ta _{11,5}	25Ta
Ti-20Nb-20Zr-20Ta-20Mo	Ti _{35,7} Nb _{18,4} Zr _{18,7} Ta _{9,4} Mo _{17,8}	20Mo

O fluxograma 3.1 é uma representação dos processamentos e técnicas de caracterização que serão utilizados neste trabalho.

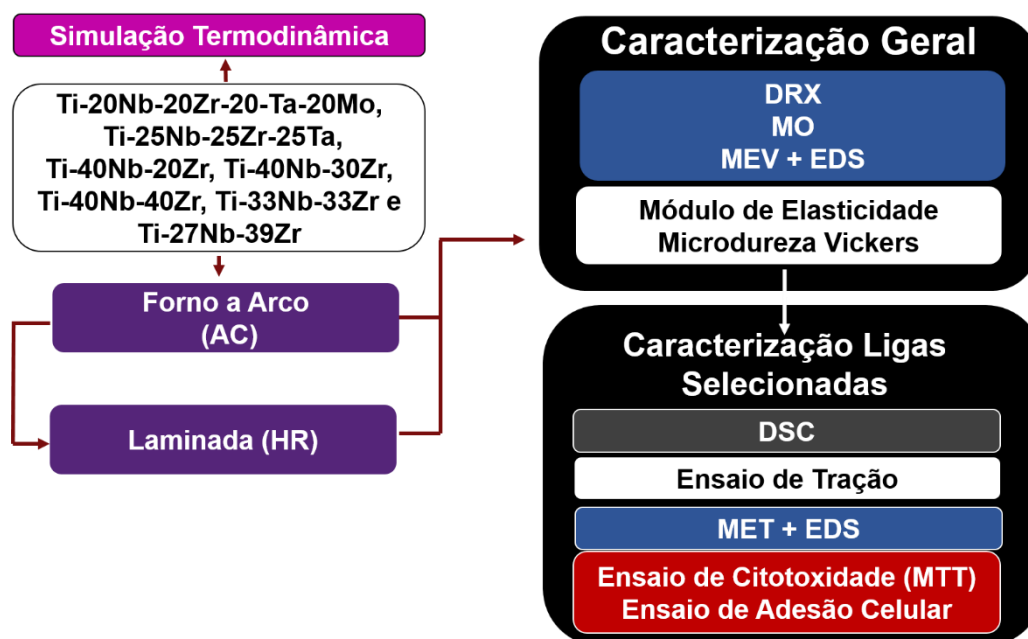


Figura 3.1 – Fluxograma das rotas de processamentos e técnicas de caracterização utilizados no desenvolvimento do trabalho.

3.1 Simulação Computacional (ThermoCalc)

Foram realizadas simulações termodinâmicas no software ThermoCalc®, versão 4.0 de 2014, utilizando-se da base de dados TCHEA5 (base de dados para ligas de alta entropia), para “pré-observação” da evolução microestrutural conforme variação da temperatura através do *Property Diagram*, sendo o eixo x a temperatura e o eixo Y o volume de todas as fases em m³. A simulação seguiu o modelo de equilíbrio.

3.2 Obtenção das Amostras

Um lingote na forma de placa de 2,7 kg da liga Ti-33Nb-33Zr (%peso), adquirida da empresa alemã ERCATA GmbH, obtida via fusão de feixe de elétrons (*Electron Beam Melting* – EBM) produzido a partir dos elementos puros Ti, Nb e Zr, foi utilizado como liga de partida para a obtenção das demais ligas nas diferentes composições equimássicas. A Figura 3.2 traz a fotografia de uma

amostra sendo preparada, uma amostra pronta e duas após o processo de laminação a quente.

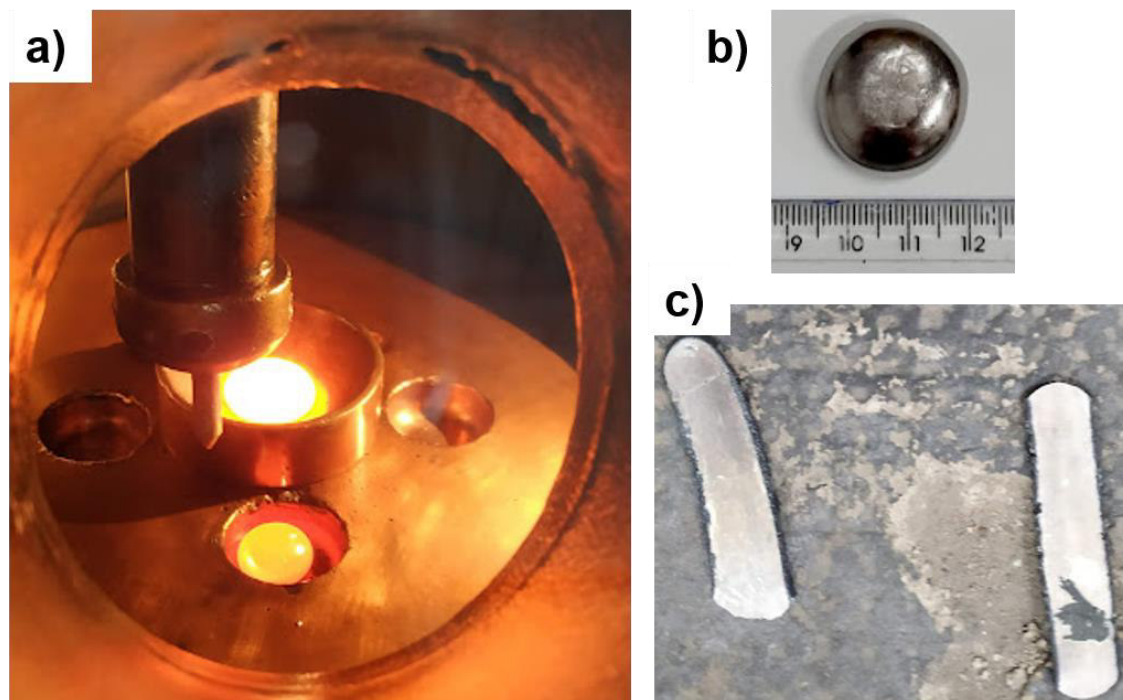


Figura 3.2 – Fotografia (a) do processo de fabricação de uma liga deste tralho, (b) a amostra pronta e (c) após o processo de laminação a quente.

As ligas foram produzidas por fusão por arco voltaico (as-cast - AC) e, posteriormente, processada através de laminação à quente (hot rolled - HR). Para tanto utilizou-se os seguintes equipamentos e condições:

i) **Fusão no Forno a Arco (condição as-cast - AC):** a partir da liga Ti-33Nb-33Zr, foram feitas adições de elementos (Mo, Ta, Nb e Zr) de alta pureza >99,9%, obtendo-se um lingote, com ~25 g com a composição química desejada (Ti-20Nb-20Zr-20-Ta-20Mo, Ti-25Nb-25Zr-25Ta, Ti-40Nb-20Zr, Ti-40Nb-30Zr, Ti-40Nb-40Zr e Ti-27Nb-39Zr % peso). O equipamento utilizado foi o forno a arco voltaico modelo Edmund Bulher D-72411 e as amostras foram fundidas em um molde de cobre sob atmosfera protetora de argônio ultrapuro. As ligas foram fundidas por 15 vezes para garantir a homogeneidade de todos os elementos. No caso da liga Ti-33Nb-33Zr, ela foi refundida no mesmo equipamento para que todas as ligas apresentassem o mesmo histórico térmico, tornando, portanto, a comparação entre as ligas viável e confiável.

ii) **Processamento termomecânico de Laminação (hot rolled - HR):** as ligas passaram pelo processo de laminação a quente. Foi realizado a laminação das amostras, com mesma redução percentual em área (%RA) da seção transversal para todas elas, aproximadamente 50% de %RA. Para tanto, utilizou-se do laminador convencional (simétrico), marca FENN, modelo 051, número de série 51019 do Dema/UFSCar. Para execução da laminação a quente, foi realizado o aquecimento das amostras em um forno por resistência elétrica na temperatura de 1000 °C durante 15 minutos, sem atmosfera protetora. Em seguida, iniciou-se o processo de laminação. A redução na espessura utilizada foi de 0,42mm por passe, e a cada 3 passes as amostras voltaram para o aquecimento no forno, onde permaneceram por 5 minutos, para reaquecimento à temperatura de 1000 °C.

3.3 Caracterização Microestrutural

Realizou-se a caracterização estrutural e microestrutural a partir das técnicas de difração por raio-X (DRX), microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM) ambos acoplados à técnica de espectroscopia dispersiva em energia (EDS).

A preparação das amostras para análise em MO, MEV e DRX teve início com o corte das amostras por meio da uma *cut-off* de precisão (Bühler Isomet 5000 Precision). Após o corte, as amostras foram embutidas em resinas poliméricas de cura a frio. Posteriormente, realizou-se a preparação da superfície através do lixamento da mesma. Nesta etapa, foram utilizadas lixas d'água (SiC) de 240, 360, 400, 600, 1200 e 1500 *mesh*, com posterior polimento em suspensão de alumina de 1 µm. Em seguida, realizou-se o ataque químico utilizando o reagente Kroll modificado (20% vol. de HF + 60% vol. de H₂O + 20% vol. de HNO₃).

3.3.1 Difração de Raios-X (DRX)

Um difratômetro da marca Rigaku, modelo Geigerflex ME210GF2, com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), foi utilizado nas análises DRX. O equipamento possuía um monocromador para que o efeito de fluorescência do material seja eliminado dos resultados obtidos. Realizou-se uma faixa de varredura de 20 a

90 ° com passo de 2°/min. A análise dos difratogramas obtidos foram realizadas comparando os ângulos dos picos de difração com padrões da literatura e com a base de dados do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS).

Esse ensaio foi utilizado tanto para a identificação das fases presentes de maneira qualitativa, quando de maneira quantitativa, através do refinamento de Rietveld, além de ser possível determinar, para sistemas cúbicos, o parâmetro de rede utilizando-se dos planos de difração, bem como do ângulo no qual a difração ocorre, pelas seguintes equações matemáticas 7 e 8 [98]:

$$\text{Lei de Bragg: } n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen}(\theta) \quad (7)$$

Conhecida como equação de Bragg, sendo n o número de reflexão, d a distância interplanar do cristal e λ o comprimento de onda.

Já para o cálculo das distâncias entre os planos utiliza-se da seguinte equação:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (8)$$

Onde a é o valor do parâmetro de rede célula, e h, k e l os valores dos índices de Miller referente ao sistema cúbico.

3.3.2 Microscopia Ótica (MO)

As imagens da microestrutura após ataque químico, foram obtidas com o auxílio do microscópio ótico Olympus, modelo BX41M-LED, com sistema de aquisição e processamento de imagens Infinity Capture acoplado. As imagens foram tratadas com a utilização do software de análise de imagem Image J, onde adicionou-se também as escalas, devidamente aferidas com uma régua de 1000 μm e manteve-se sempre a resolução de captura em todas as imagens (1280x1024).

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises foram realizadas através do microscópio FEG (*Field Emission Gun*) da marca Philips XL30, ao qual encontra-se acoplado um sistema de

espectroscopia de energia dispersiva (EDS – *Energy Dispersive Spectroscopy*), com detector Oxford Link Tentafet X-ray. Utilizou-se esta técnica para visualização, por exemplo, de morfologia e segregação de elementos. Para tanto foram utilizados os detectores de elétrons secundários (SE) e o de contraste químicos, através do detector de elétrons retroespalhados (BSE), bem como mapeamento de raios-X via MEV-EDS.

3.3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

O MET utilizado foi o microscópio FEI, modelo Tecnai G2 F20 (TEM/STEM) a 200 kV com feixe por emissão de campo (FEG), acoplado ao detector de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) EDAX. A utilização desta técnica forneceu informações mais detalhadas de fase nanométricas como a fase metaestável ômega (ω) e/ou da separação de fases $\beta+\beta'$, que possam estar presentes nas amostras.

3.3.5 Determinação do teor de Oxigênio

As ligas Ti-33Nb-33Zr, Ti-40Nb-40Zr e Ti-25Nb-25Zr-25Ta, na condição as-cast (AC), tiveram o teor de oxigênio determinado através de um analisador de oxigênio (*oxygen analyzer*) LECO RO 400. A determinação é realizada por meio da absorção de radiação infravermelha e detecção do gás liberado na fusão por condutibilidade térmica. Para tanto, foram utilizadas aproximadamente 100 mg de cada amostra, que foram feitas em triplicatas, seguido a normal ASTM-E1019 [99].

3.4 Caracterização Mecânica e Física

Nesta etapa, tanto a dureza quanto o módulo de elasticidade foram analisados buscando a correlação entre o processamento, microestrutura e propriedade.

3.4.1 Módulo de Elasticidade via Excitação por Impulso

Seguindo a norma ASTM E1876:2001, foram determinados os valores do módulo de elasticidade através do equipamento ATCP Sonelastic, cujo sinal foi processado através de um software do próprio fabricante [100].

A técnica consiste em, após excitação mecânica por meio de impacto no material de interesse, determinar a frequência natural de vibração do material (ondas mecânicas longitudinais e transversais). Através dessa frequência (resposta acústica) é possível determinar, além do módulo de elasticidade, o módulo de cisalhamento, o coeficiente de Poisson e o amortecimento do material, por exemplo [101].

3.4.2 Microdureza Vickers

Seguindo a norma ASTM E384-17, a dureza teve seu valor determinado por um microdurômetro Shimadzu, modelo HMV-G 20ST. Foi realizada uma média aritmética de 10 indentações obtidas através da aplicação de 500 grama-força (gf) durante 15s [102]. Uma vez que as fases possuem dureza diferentes, essa técnica foi importante uma vez que diferentes processamentos podem produzir diferentes composições de fases.

3.4.3 Ensaio de Tração

O ensaio de tração foi realizado segundo a norma ASTM E8/E8M utilizando corpos de provas miniaturizados, mostrado na Figura 3.3, e utilizou-se de uma máquina universal de ensaios Instron 5500R [103]. Como o módulo de elasticidade é uma propriedade chave nesse estudo, optou-se pela utilização de extensometria ótica para obtenção de uma medida do módulo de elasticidade mais precisa. Foram testadas 6 amostras, na condição laminada, para cada uma das ligas Ti33Nb33Zr, Ti-40Nb-40Zr e Ti25Nb-25Zr-25Ta.

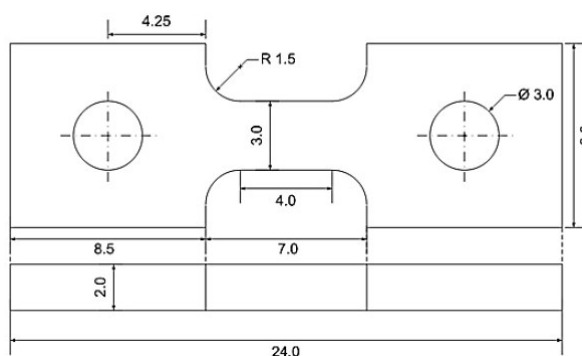


Figura 3.3 – Desenho esquemático do corpo de prova utilizado no ensaio de tração uniaxial, no qual as dimensões estão indicadas em mm.

Foram determinadas as seguintes propriedades neste ensaio: limite de escoamento (σ_y - MPa); limite de resistência a tração ($\sigma_{\text{máx}}$ - MPa); deformação na fratura (alongação, ϵ - %) e módulo de elasticidade. A taxa de deformação foi de 0,02 s⁻¹.

3.5 Análise Térmica de DSC

Por meio do equipamento DSC 404 da Netzch, as amostras, Ti-40Nb-40Zr, Ti-33Nb-33Zr e Ti-25Nb-25Zr-25Ta foram analisadas termicamente em um cadinho de alumina (Al₂O₃) sob atmosfera protetora de argônio ultrapuro. Essas análises visaram determinar transformações de fases, como, por exemplo, β (CCC) \rightarrow α (HC) (β -*transus*). Para isso foram utilizadas, em amostras com aproximadamente 10 mg, taxa de aquecimento de 10 °C/min, iniciando a coleta de dados à temperatura de 25 °C e terminando em 900 °C e a coleta dos dados se deu durante o aquecimento. Essas amostras passaram por um tratamento térmico de 6 horas à 900 °C seguido de resfriamento lento (ao forno) para forçar a precipitação da fase α , e, portanto, tornar possível a detecção da transformação β (CCC) \rightarrow α (HC) (β -*transus*) durante o ensaio. Este artifício foi necessário, pois como as ligas já são β -estáveis, não seria possível detectar essa transformação com uma análise térmica via DSC partindo-se de uma amostra sem o devido tratamento térmico.

3.6 Ensaio de Bicompatibilidade

Foram utilizadas células de pré-osteoblastos de camundongos (MC3T3-E1, ATCC CRL-2593) cultivadas em α -MEM (meio de cultura celular sintético) com adição de 10% de soro fetal bovino (FBS) a 37 °C e em atmosfera com 5% de CO₂. Além disso, as passagens subconfluentes (processo de transferência de células/cultura para um novo meio de crescimento) sofreram o processo de tripsinização (método de desagregação enzimática de tecidos), configurando assim o meio de cultura convencional (controle). Posteriormente, α -MEM foi condicionado com as amostras deste trabalho na concentração de 0,1 g/mL durante 24 horas a 37 °C (meio de cultura condicionado). O leitor multimodo de microplaca, SYNERGY-HTX da empresa norte americana Biotek, foi utilizado para determinação da absorbância, no comprimento de onda de 570 nm. Os

ensaios foram realizados no Laboratório de Bioensaios e Dinâmica Celular (Departamento de Ciências Químicas e Biológicas, no Instituto de Biociências de Botucatu - UNESP) pelo doutorando Gerson Santos de Almeida, sob supervisão do professor doutor Willian Fernando Zambuzzi.

3.6.1 Ensaio de Viabilidade (citotoxicidade)

Foram encubadas, por meio de sementeação em 6 placas com 96 poços cada uma, durante 24h, 5×10^4 células/mL no meio condicionado. Como controle, as células ficaram expostas apenas ao meio de cultura convencional, também durante 24 h. Finalmente, a viabilidade celular foi avaliada por meio do ensaio de MTT, onde a medição da absorbância foi realizada por meio de um leitor multimodo de microplaca (SYNERGY-HTX).

3.6.2 Ensaio de Adesão Celular Estática Por Lavagem

Células pré-osteoblastos foram tratadas com o meio de cultura condicionado por 24 h. As células passaram pelo processo de tripsinação, foram contadas e sementeadas, em 6 placas de cultura com 24 poços cada uma, novamente na proporção de 5×10^4 células por poço. Após 24 h, as células aderentes foram enxaguadas/lavadas em PBS quente (solução tampão salino fosfato), fixadas em uma solução de etanol absoluto-ácido acético (proporção em volume de 3:1) durante 10 minutos e secas ao ar. Durante 10 minutos as células aderentes foram coradas com uma solução 0,1% de violeta cristal (peso/volume). A remoção do excesso de corante ocorreu através de decantação e duas lavagens com água destilada. Por fim realizou-se a remoção do corante das células por meio de 10% ácido acético (v/v) e a absorbância foi determinada em um leitor multimodo de microplaca (SYNERGY-HTX).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Considerando a grande quantidade de ligas estudadas, optou-se pela apresentação dos dados em grupos. Primeiramente, será apresentada na seção 4.1, a simulação termodinâmica das ligas aqui estudadas, os cálculos teóricos da temperatura β -*transus*. Posteriormente, visando aproximar a discussão por similaridade de sistema, característica da composição, ou por propriedade, as ligas foram divididas em 3 grupos: 4.2 – Ligas ternárias β Ti-Nb-Zr; 4.3 – Ligas Multicomponentes Equimássicas Ti-Nb-Zr-(Ta-Mo) e, por fim, 4.4 – Ligas Multicomponentes de baixo Módulo de Elasticidade Ti-Nb-Zr-(Ta).

Dentro de cada uma destas seções, foram discutidas as características microestruturais, transformações de fase, bem como algumas propriedades, por exemplo, módulo de elasticidade. Duas condições distintas foram investigadas: condição fundida (*as-cast*), designada por AC, e condição laminada a quente (*hot-rolled*), nomeada como HR.

4.1 Simulação Termodinâmica e Previsões Teóricas sobre Ligas β -Ti

O software ThermoCalc foi utilizado para obter diagramas de propriedades, para cada uma das ligas estudadas, para o levantamento de informações, sobre a variação volumétrica das fases em função da temperatura e um diagrama pseudo-binário para o sistema ternário Ti-Nb-Zr, com teor de Nb fixado a 40%, para identificação da temperatura β -*transus* e *T-liquidus*. Essa simulação (cálculo) foi realizada considerando a condição de equilíbrio, e, portanto, não é possível coletar informações sobre a formação de fases metaestáveis, como α'' e ω . No entanto, é possível obter informações sobre a evolução microestrutural, ou seja, sobre as fases em equilíbrio em uma faixa de temperatura. Isso permite estimar parâmetros como as temperaturas de início da transformação $\beta \rightarrow \beta + \alpha$ (β -*transus*) e a temperatura de fusão. Esses gráficos fornecem informações sobre as transformações de fase e as temperaturas críticas das ligas, auxiliando, portanto, o entendimento de microestrutura e propriedades.

A Figura 4.1 traz o diagrama de propriedades obtido pelo software ThermoCalc utilizando a base de dados TCHEA5 para as ligas estudadas neste

trabalho, com exceção da liga Ti-20Nb-20Zr-20Ta-20Mo. Todos os diagramas obtidos pelo software ThermoCalc podem ser visto em detalhe no apêndice A.

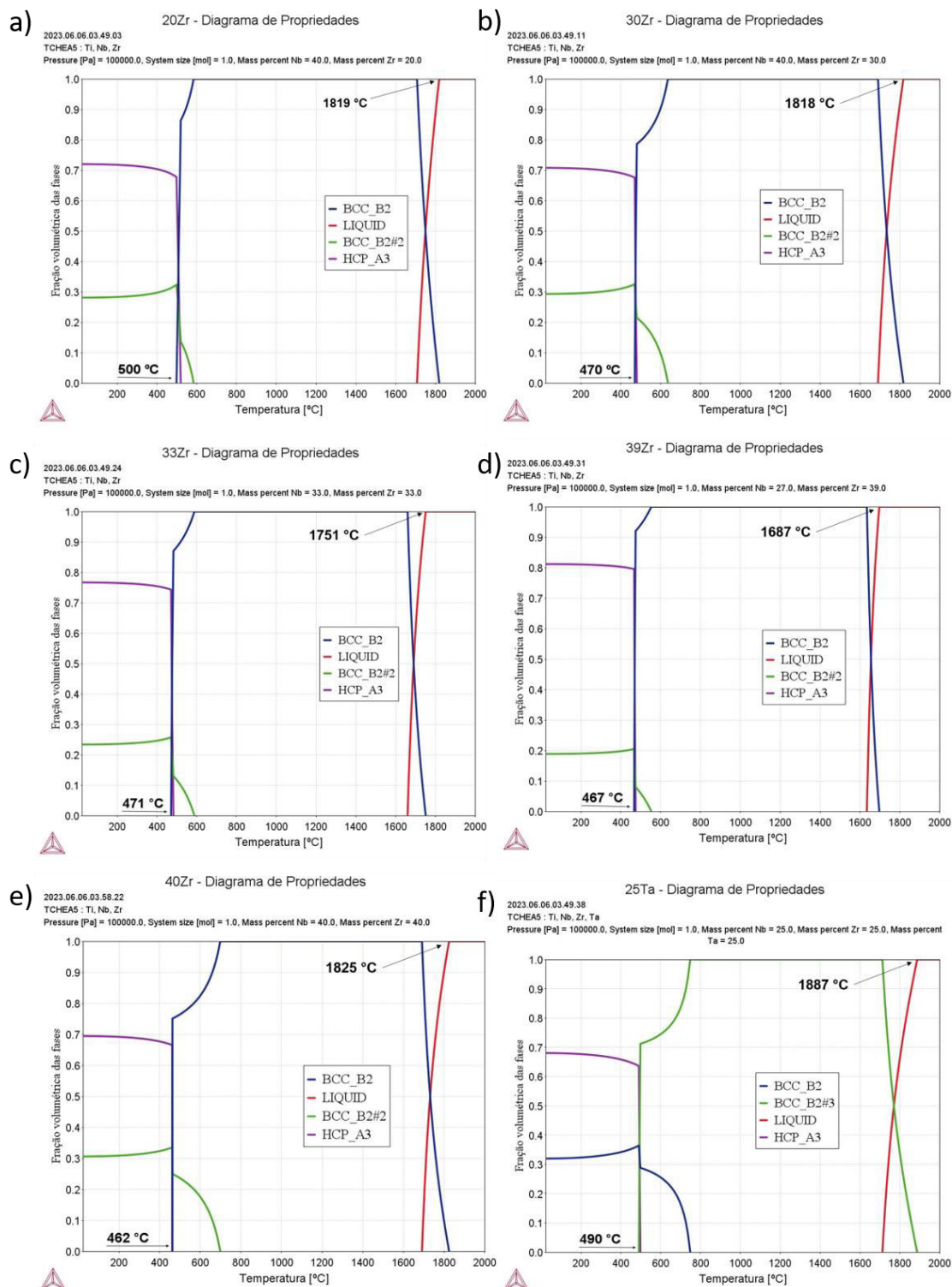


Figura 4.1 – Diagrama de propriedades obtido pelo software ThermoCalc (base de dados TCHEA5) na condição de equilíbrio para as ligas: a) Ti-40Nb-20Zr; b) Ti-40Nb-30Zr; c) Ti-33Nb-33Zr; d) Ti-27Nb-39Zr; e) Ti-40Nb-40Zr e f) Ti-25Nb-25Zr-25Ta.

Comparativamente, é possível perceber que a estrutura do gráfico é basicamente a mesma, com a previsão de formação das mesmas fases, inclusive com o mesmo formato de curva na representação gráfica. Observa-se mudança quanto às temperaturas discutidas, e a faixa na qual temos a (co)existência de fases, o que é um reflexo da composição química das mesmas. Porém, a sequência de evolução de fases é basicamente a mesma para todas as ligas.

Na Figura 4.2, diagrama de propriedades obtido para a liga Ti-33Nb-33Zr, é possível observar que, durante o processo de aquecimento, a temperatura de transição β -*transus* ocorre em torno de 471 °C, enquanto o ponto de fusão é de 1751 °C. À temperatura ambiente, as fases presentes são β' e α . No entanto, logo abaixo de 471 °C, numa faixa bem estreita, ocorre a transição para uma coexistência das fases β , β' e α . Entre a temperatura β -*transus* e aproximadamente 595 °C, observa-se a presença das fases β' e β . Acima de aproximadamente 595 °C, apenas a fase β está presente. Em uma faixa de temperatura entre 1670 e 1751 °C, é possível observar a coexistência das fases β e líquido.

33Zr - Diagrama de Propriedades

2023.06.06.03.49.24

TCHEA5 : Ti, Nb, Zr

Pressure [Pa] = 100000.0, System size [mol] = 1.0, Mass percent Nb = 33.0, Mass percent Zr = 33.0

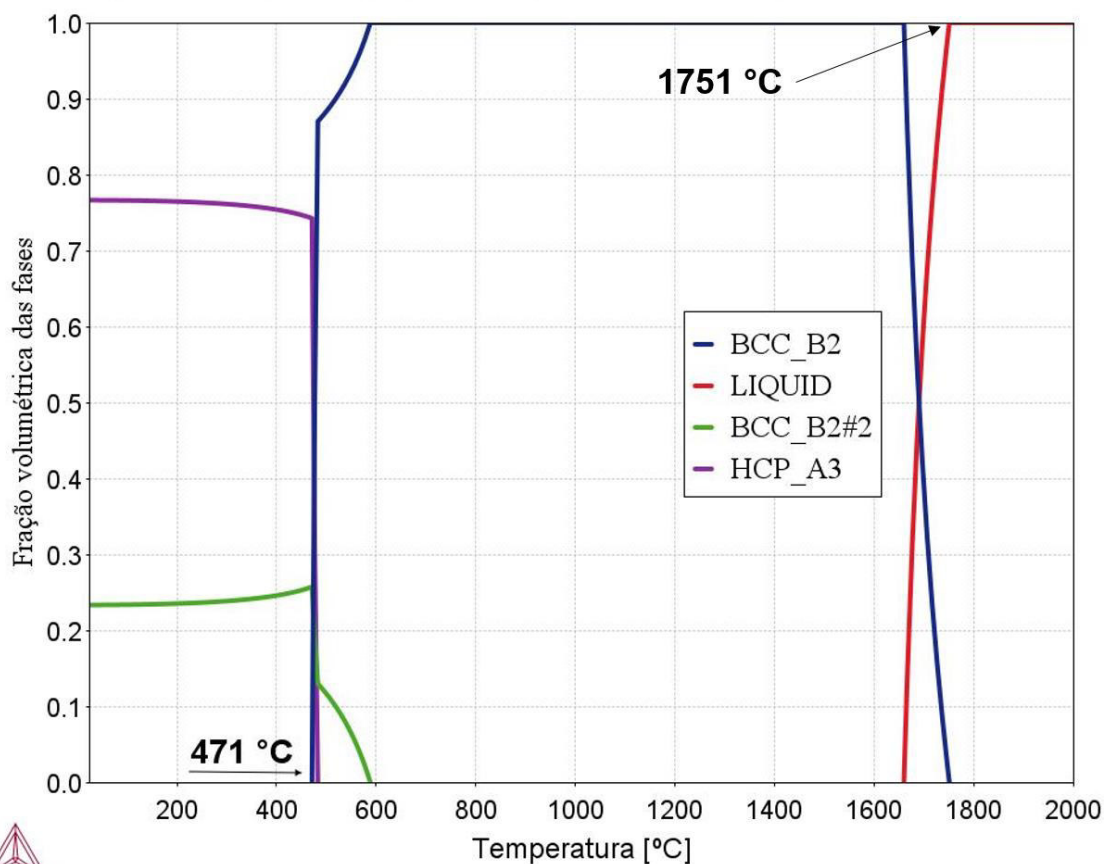


Figura 4.2 – Diagrama de propriedades para a liga Ti₃₃Nb₃₃Zr obtido pelo software ThermoCalc (base de dados TCHEA5) na condição de equilíbrio.

Na Figura 4.3, está indicado o diagrama de propriedades da liga Ti₂₀Nb₂₀Zr-20Ta-20Mo, e pode-se notar que durante o processo de aquecimento, a temperatura de transição β -*transus* ocorre em torno de 577 °C, enquanto o ponto de fusão é à 2280 °C. À temperatura ambiente, as fases presentes são β' e α . Entre a temperatura β -*transus* e aproximadamente 1100°C, pode-se observar a presença das fases β' e β . Em uma faixa de temperatura entre 1800 e 2280 °C, é possível observar a coexistência das fases β e líquido.

20Mo - Diagrama de Propriedades

2023.06.06.03.52.02

TCHEA5 : Ti, Nb, Zr, Ta, Mo

Pressure [Pa] = 100000.0, System size [mol] = 1.0, Mass percent Nb = 20.0, Mass percent Zr = 20.0, Mass percent Ta = 20.0, Mass percent Mo = 20.0

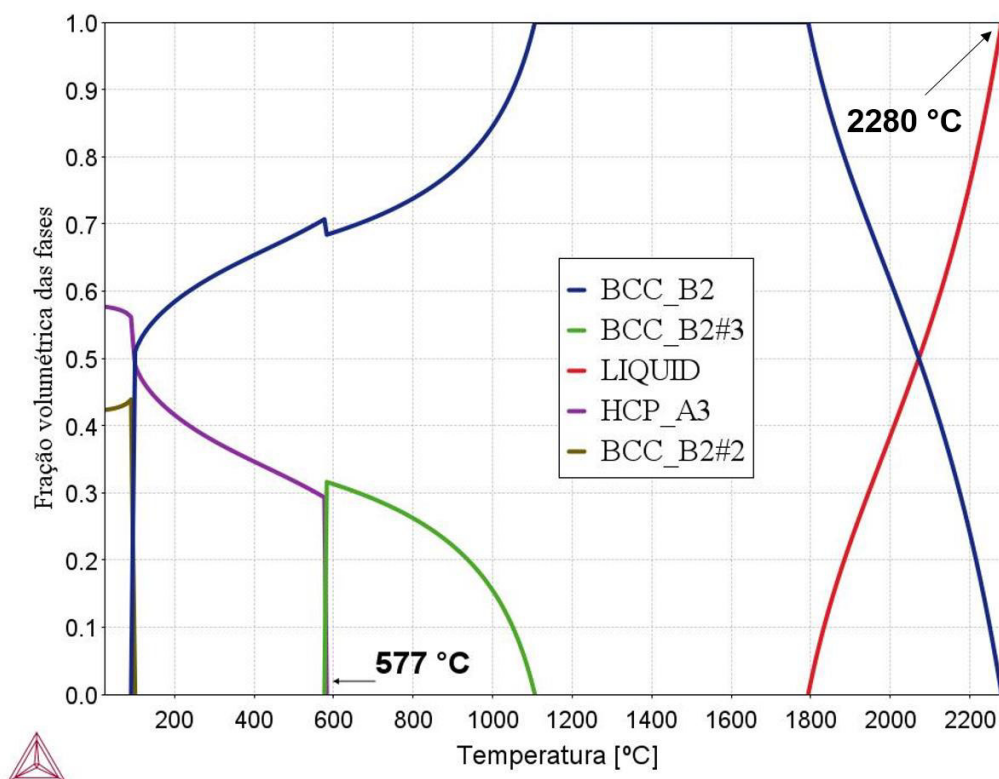


Figura 4.3 – Diagrama de propriedades para a liga Ti₂₀Nb₂₀Zr₂₀Ta₂₀Mo obtido pelo software ThermoCalc (base de dados TCHEA5) na condição de equilíbrio.

A Tabela 4.1 traz os valores da temperatura de fusão e da transformação β -Transus obtida via ThermoCalc teórica calculado segundo a equação 3 apresentada na seção 2 subseção 2.

Tabela 4.1 – Ponto de fusão e temperatura e β -Transus obtida via ThermoCalc e β -Transus teórica.

Liga	Líquidos (°C) ThermoCalc	β -Transus (°C) ThermoCalc	β -Transus (°C) Teórica
20Zr	1819	500	579
30Zr	1818	470	473
33Zr	1751	471	570
39Zr	1687	467	608
40Zr	1885	462	370
25Ta	1887	490	436
20Mo	2280	577	196

Segundo os dados da Tabela 4.1, não foi possível observar uma relação entre a temperatura de fusão e a temperatura β -*transus*, uma vez que o efeito do elemento β -estabilizador atua diminuindo a temperatura de transformação de fase (β -*transus*), já quanto a temperatura de fusão, irá depender da posição que a liga está no diagrama de equilíbrio. Por exemplo, se estiver perto do eutético, qualquer modificação no teor desse elemento vai levar à um aumento da temperatura de fusão. Além disso é possível notar que a equação utilizada para prever a temperatura β -*transus*, mostra valores muito discrepantes quando comparados àqueles obtidos via simulação [44]. Logo, embora o trabalho citado seja importante uma vez que ele utiliza de parâmetros eletrônicos para prever as fases que irão estar presentes no material, a equação para previsão da temperatura β -*transus* não apresenta, para os sistemas aqui estudados, Ti-Nb-Zr(-Ta-Mo), um resultado confiável [38, 44].

Quando comparamos as ligas 20Zr, 30Zr e 40Zr, evidencia-se essa condição, pois, enquanto a tendência é de aumentar a temperatura de fusão conforme se aumenta o teor de Zr, o oposto é observado para a temperatura β -*transus*. De acordo com a Figura 4.4, diagrama pseudo-binário com o teor de Nb fixado em 40 %, é possível observar, que para valores acima de 40 % de Zr tanto a $T_{liquidus}$ quanto a temperatura β -*Transus* começa a aumentar.

Os valores referentes ao raio atômico e ponto de fusão dos elementos químicos utilizados na elaboração das ligas estudadas neste trabalho estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Valores do raio atômico e ponto de fusão dos elementos químicos presentes nas ligas ternárias, 25Ta e 20Mo [79, 103].

Elemento Químico	Raio Atômico (Å)	Ponto de Fusão (°C)	Módulo de Elasticidade (GPa)
Ti	1,47	1668	116
Nb	1,46	2477	105
Zr	1,60	1885	88
Ta	1,46	3020	186
Mo	1,39	2623	329

2020.11.30.18.16.45
 TCHEA3: Ti, Nb, Zr
 Pressure [Pascal] = 100000.0, System size [Mole] = 1.0, Mass percent Nb = 40.0

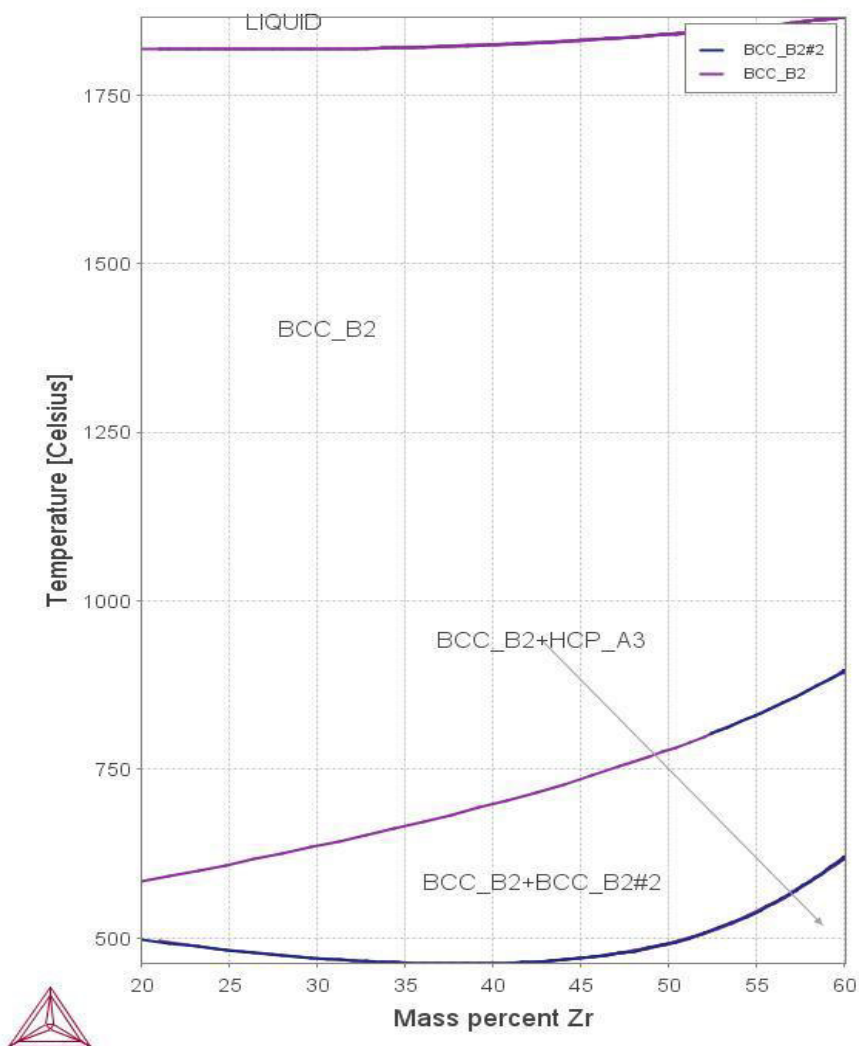


Figura 4.4 – Diagrama pseudo-binário para o sistema Ti-40Nb-Zr (% peso) obtido pelo software ThermoCalc (base de dados TCHEA3).

Quando comparamos as ligas 20Zr ($\text{Ti}_{56,3}\text{Nb}_{29,0}\text{Zr}_{14,7}$) 30Zr ($\text{Ti}_{45,2}\text{Nb}_{31,1}\text{Zr}_{23,7}$) e 40Zr ($\text{Ti}_{32,5}\text{Nb}_{33,5}\text{Zr}_{34,0}$), temos a impressão de que o Zr apresenta um efeito β -estabilizador, uma vez que com a adição de Zr, ocorre uma diminuição da temperatura β -*transus*. Porém, ao contrário do que se observa a princípio, apesar de haver uma constância no teor de Nb quando analisado por peso (% p.), a mesma constância não é observada quando analisamos a composição em percentual atômico. Uma vez que o Nb e o Zr formam solução sólida substitucional com o Ti, do ponto de vista do percentual atômico (% at.), é observado um aumento no número de átomos de Nb. Esse

efeito é observado, devido ao Zr apresentar maior peso atômico ($Z_{Zr} = 40$), quando comparado com o Ti ($Z_{Ti} = 22$). Assim, ao se adicionar Zr na liga, aumenta-se, relativamente, o número de átomos de Nb, o que por sua vez resulta em uma estabilização da fase β (CCC) a temperaturas mais baixas. Portanto, a diminuição da β -*transus* está associada ao aumento do número de átomos de Nb, consequência da adição de Zr. Logo, uma vez que o sistema binário Ti-Zr não prevê a formação da fase β (CCC) pode-se dizer que o Zr, quando na presença de outro elemento β -estabilizador, apresenta comportamento betagênico [59, 61, 104–107].

4.2 Ligas Ternárias β do sistema Ti-Nb-Zr

Nesta seção serão apresentados os dados coletados sobre as ligas β multicomponentes do sistema Ti-Nb-Zr (TNZ) estudadas neste trabalho, e discussões sobre o efeito do processamento termomecânico e será proposto um método para previsão da obtenção de baixo módulo de elasticidade no sistema ternário proposto.

4.2.1 Caracterização Microestrutural

A microestrutura do material, ou seja, a forma pela qual os átomos se organizam no interior do material, é de extrema importância para as propriedades dos materiais, tendo em vista que é ela que irá determinar as propriedades que o material irá apresentar [98]. Sendo assim, a caracterização microestrutural é fundamental para o entendimento das propriedades exibidas pelos materiais, bem como a compreensão dos processos que podem alterá-la de modo a obter as propriedades desejadas [20, 35, 98]

A Figura 4.5 mostra o difratograma de raios-X (podem ser visto em detalhe no apêndice A, juntamente com algumas imagens obtidas via MEV ou MO) para as ligas TNZ nas condições AC e HR e os respectivos planos de difração, bem como imagens da microestrutura obtidas via MO para as ambas condições.

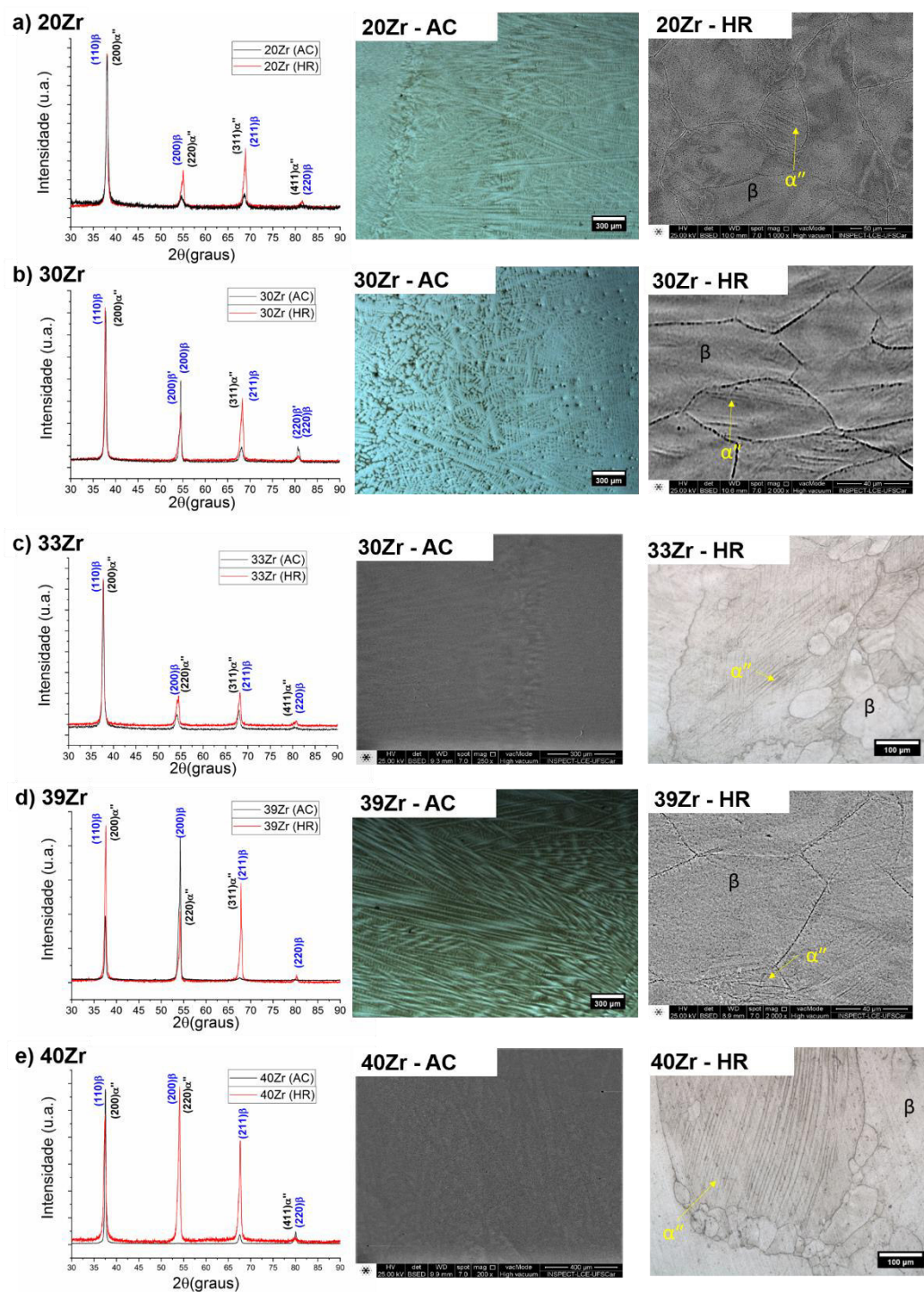


Figura 4.5 – Padrões de DRX nas condições AC (as-cast) e HR (hot rolled), bem como micrografias obtidas via MO e MEV para as ligas ternárias: a) 20Zr; b) 30Zr; c) 33Zr; d) 39Zr e e) 40Zr.

De maneira geral, para todas as ligas apresentadas, na condição AC é possível identificar apenas a fase β , enquanto que na condição HR além da fase

β ($2\theta = 110; 200; 211$ e 220) majoritária, observa-se a fase α'' ($2\theta = 200; 220; 311$ e 411) minoritária.

Durante o processo de solidificação pode haver flutuações na composição química entre a fase líquida e a fase sólida formada à medida que a temperatura vai diminuindo. Isso ocorre, pois a camada solidificada mais externa, ou seja, na frente de solidificação, segue a composição de equilíbrio [108]. Embora não tenha sido realizado um mapeamento de raios-X via MEV-EDS na condição AC, o contraste obtido nas imagens de MO deixa evidente que ocorreu microsegração, típica do processo de solidificação dendrítico, pois cada região com composição química diferente apresenta resistência à corrosão distintas, logo os aspectos visuais após o ataque químico também se diferenciam [108, 109]. Portanto, observa-se na condição AC uma microestrutura com morfologia dendrítica com matriz composta pela fase β . Porém, a visualização do contorno de grão não foi possível, embora tenha-se testado diferentes modificações da solução Kroll, inclusive com a composição usual dessa solução (10% HF, 5% H_2NO_3 e 85% H_2O).

Ainda nesta figura, é possível observar que, após o processo de laminação a quente, a microestrutura sofreu uma transição morfológica, na qual a microestrutura transforma-se de dendrítica para equiaxial, consequência da recristalização dinâmica sofrida durante o processo de laminação a quente. Além disso, os grãos apresentam-se alongados na direção de laminação, com a presença da fase martensítica (α'') no interior de uma matriz da fase β .

Dado o histórico de processamento desta liga, processamento termomecânico (laminação a quente), é possível afirmar que a martensita tem origem na deformação aplicada, tendo em visto que não houve resfriamento rápido da liga. Sendo assim, temos α'' - SIM, *stress induced martensite*, o que concorda com outras observações feitas por outros autores [20, 56, 110–116].

Através dos difratogramas de raios-X, foi possível, utilizando-se das equações 7 e 8, apresentadas na seção 3, subseção 3.1, calcular o parâmetro de rede das ligas aqui estudadas da fase β e seus valores são apresentados na próxima subseção na Tabela 4.1 (página 44). A tendência encontrada será discutida na próxima subseção, juntamente com as propriedades mecânicas.

Através da microscopia ótica foi possível calcular o tamanho de grão médio (TGM) para as ligas na condição HR, os valores são apresentados na

Tabela 4.1. É relatado na literatura que o TMG está relacionado com micro deformações e parâmetro de rede, logo a adição de elementos de liga, como o Nb e Zr, tem influência no TGM final [117]. Por exemplo, elevando o teor de Nb temos uma diminuição do TGM, enquanto que aumentando-se o teor de Zr, aumenta-se o TMG [117]. Porém nas ligas deste trabalho não foi encontrada essa relação, o que fica evidente quando comparadas as ligas 20Zr, 30Zr e 40Zr (mesmo teor de Nb com variação apenas do Zr). Provavelmente, o fenômeno ocorre porque essas ligas foram processadas termomecânicamente e outros fatores, como grau de deformação e recristalização dinâmica, desempenham um importante papel nesse sentido [34, 115, 118].

Foram adquiridas imagens através de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), bem como análises semiquantitativa via espectroscopia de energia dispersiva (EDS – *Energy Dispersive Spectroscopy*) e os dados quanto a composição química, bem como teor de oxigênio, são apresentadas na Tabela 4.3.

É possível notar através da Tabela 4.3 que a composição química encontrada está próxima da composição química nominal, tendo em vista que a técnica utilizada para sua determinação é de caracter semiquantitativo. Sobre o oxigênio, apesar de todos os cuidados tomados na preparação das ligas, houve uma pequena contaminação com oxigênio. A Tabela 4.3 traz também os valores de densidade, para as ligas estudadas, obtidos por meio de Arquimedes.

Tabela 4.3 – Densidade e análise química semiquantitativa obtida via MEV-EDS e teor de oxigênio obtido via analisador de oxigênio LECO RO-400 para as ligas do sistema ternário Ti-Nb-Zr.

Ligas	Densidade (g/cm ³)	Elementos			
		Ti (%p.)	Nb (%p.)	Zr (%p.)	O (%p.)
20Zr*	6,25	balanço	32,9	21,3	---*
30Zr*	6,3	balanço	38,7	30,4	---*
33Zr	6,11	balanço	33,4	34,0	0,099
39Zr*	6,03	balanço	29,03	37,3	---*
40Zr	6,62	balanço	40,9	38,1	0,126

* Essas amostras não tiveram o seu teor de oxigênio determinada.

Foi realizado um mapeamento de raios-X via MEV-EDS, mostrado na Figura 4.6 para a liga 20Zr na condição HR, para verificar se houve segregação de algum(s) elemento(s) após o processo de laminação a quente, ou seja, para verificar se esse processo eliminou a segregação da condição anterior (AC). O mapeamento, mostrado na Figura 4.6, não mostra nenhuma evidência de segregação, ou seja, todos os elementos se apresentam homogeneamente distribuídos. De uma forma geral, esses resultados concordam com os resultados observados na literatura, tanto para as fases presentes, quanto para as transformações observadas [20].

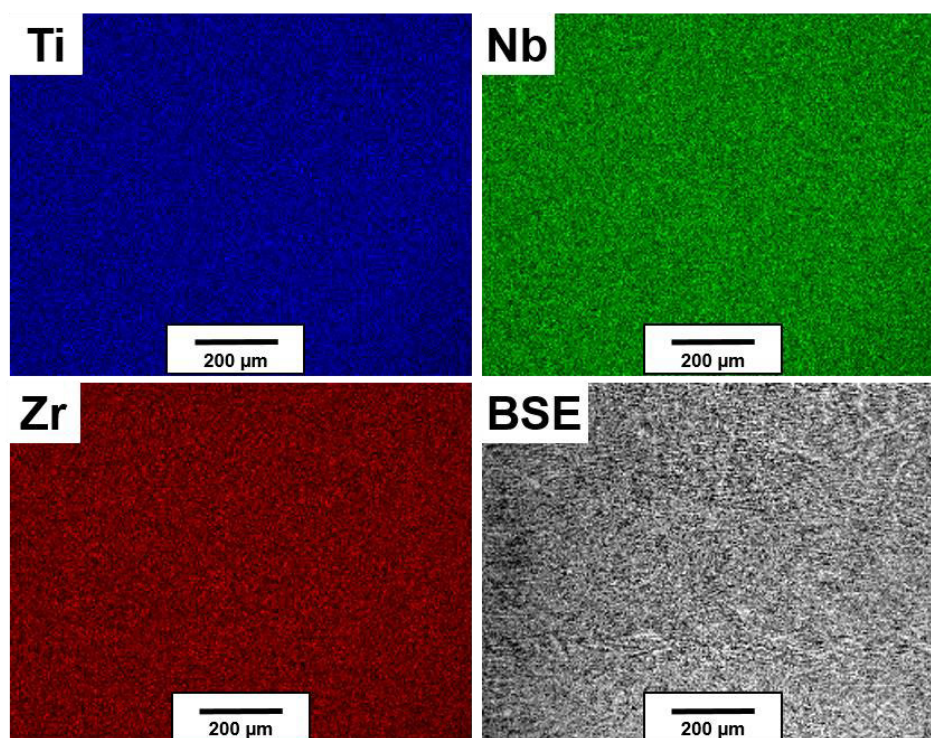


Figura 4.6 – Mapeamento de raios-X via MEV-EDS para a liga Ti-40Nb-20Zr e MEV no modo BSE na condição HR (hot rolled).

Para um melhor entendimento da microestrutura, foi realizada análise por MET das ligas 33Zr e 40Zr. A Figura 4.7 traz as imagens de campo claro e de campo escuro, para as ligas 33Zr e 40Zr, respectivamente. O contraste observado é referente a presença de duas fases distintas, a fase β e β' , que apresentam também variação na composição química, e, portanto, diferenças no valor do parâmetro de rede (a).

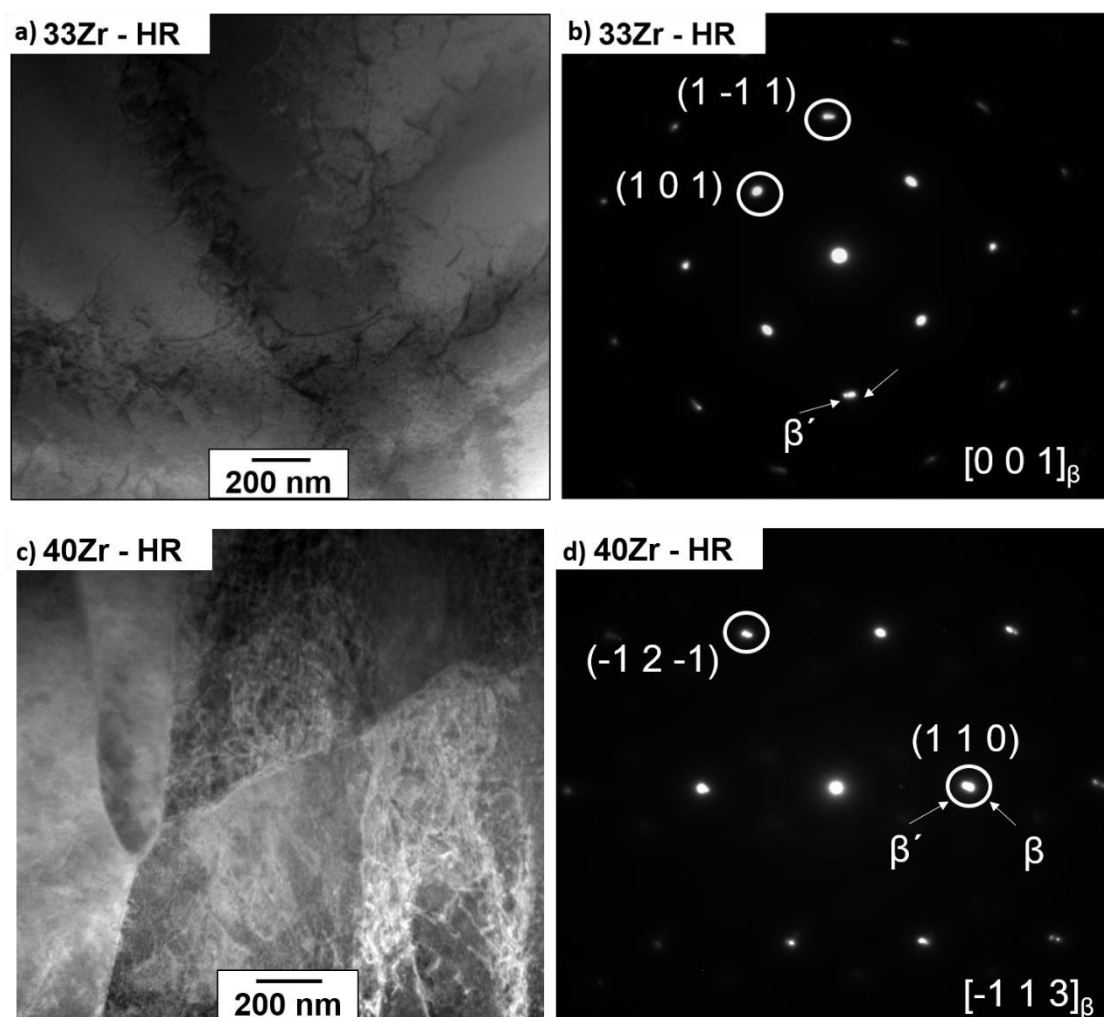


Figura 4.7 – Imagens obtidas via microscopia eletrônica de transmissão (MET) em campo claro para a liga 33Zr (a) e em campo escuro para a liga 40Zr (c), bem como seus respectivos padrões de difração de elétrons (SAD).

Embora a existência simultânea destas fases, β e β' , não sejam previstas no diagrama de propriedades obtidos pelo software ThermoCalc, as imagens de difração de elétrons (SAD) confirmam essa decomposição e indicam os eixos de zona $[0\ 0\ 1]_{\beta}$ e $[-1\ 1\ 3]_{\beta}$ e os “spots” de difração que equivalem os planos cristalográficos (d_{hkl}) das mesmas, o que por sua vez concorda na literatura [20, 119]. Essa discrepância entre o previsto no diagrama de propriedades (simulação termodinâmica) e os dados coletados via MET tem origem na condição de cada amostra. Enquanto o software considera um resfriamento na condição de equilíbrio, as amostras analisadas via MET estão em condição na HR, ou seja, fora do equilíbrio, e por esse motivo não é observada a fase α'' , por exemplo. Para ligas com alto teor de elemento betagênico é esperado que ocorra

decomposição downhill (nucleação e crescimento de β e β'), logo os resultados encontrados estão de acordo com a literatura [86, 119, 120].

4.2.2 Diagrama B_o x M_d e as ligas deste trabalho

A Tabela 4.4 traz os valores médios de B_o ($\overline{B_o}$) e M_d ($\overline{M_d}$), calculados segundo as equações matemáticas (2), (3) e (4) proposta por Morinaga, apresentada na seção 2 subseção 2. A figura 4.8 traz uma nova proposta de representação gráfica (complementar) do diagrama B_o x M_d no qual estão posicionadas liga a base de titânio (α -Ti, ligas $\alpha + \beta$, ligas β -Ti metaestáveis e ligas β -Ti estáveis), dentre elas, as ligas estudadas e desenvolvidas no presente trabalho.

Tabela 4.4 - Valores médios de B_o ($\overline{B_o}$) e M_d ($\overline{M_d}$) para as ligas: 20Zr, 30Zr, 33Zr, 39Zr, 40Nb, 25Ta e 20Mo, na condição HR e para as ligas equiatômicas TiNbZrTaMo e TiNbZrHfTa, bem como valores experimentais do módulo de elasticidade obtidos nesse trabalho e na literatura.

Liga	$\overline{B_o}$	$\overline{M_d}$	E (GPa)
Ti40Nb20Zr (20Zr) %p.	2,923	2,512	66
Ti40Nb30Zr (30Zr) %p.	2,956	2,550	65
Ti33Nb33Zr (33Zr) %p.	2,942	2,565	59
Ti27Nb39Zr (39Zr) %p.	2,942	2,588	69
Ti40Nb40Zr (40Zr) %p.	2,994	2,605	42
Ti25Nb25Zr25Ta (25Ta) %p.	2,967	2,562	59
Ti20Nb20Zr20Ta20Mo (20Mo) %p.	2,979	2,455	88
TiNbZrTaMo (equiatômico) [79]	3,031	2,459	153
TiNbZrHfTa (equiatômico) [80]	3,024	2,548	115

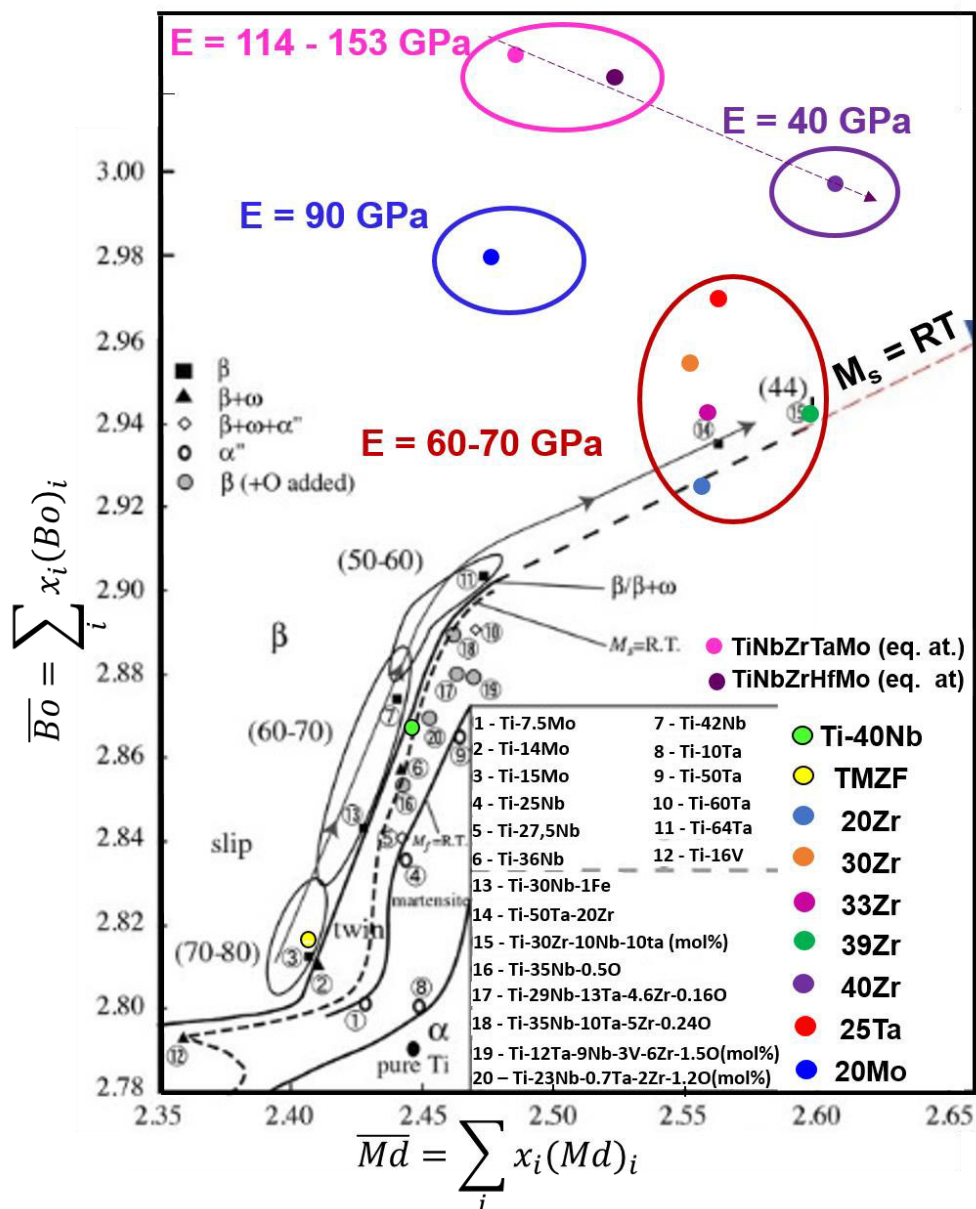


Figura 4.8 – Representação gráfica dos parâmetros eletrônicos B_0 x M_d para diferentes ligas β de titânio encontradas na literatura e para as ligas 20Zr, 30Zr, 33Zr, 39Zr, 40Zr, 25Ta, 20Mo (adaptado de [39]).

O trabalho desenvolvido por Morinaga e colaboradores foi pioneiro e é reconhecido como um método relativamente confiável para um entendimento prévio da microestrutura e módulo de elasticidade (E , GPa) de ligas a base de Ti, sendo importante no design de novas ligas [44]. Outros autores aplicaram esse conceito e contribuíram expandindo esse diagrama para maiores valores de B_0 e M_d incluindo mais ligas para reforçar e ampliar o conceito desse diagrama [38, 39, 44, 105].

Neste trabalho, optou-se pelo desenvolvimento de novas ligas β multicomponentes (β -estáveis), localizadas nas regiões não exploradas desse diagrama, canto superior direito, ou seja, ligas com altos valores para os dois parâmetros eletrônicos propostos por Morinaga [44]. A ideia principal foi o desenvolvimento de ligas com baixos módulos de elasticidade, e por isso, essa diagonal do diagrama poderia ser uma boa escolha, tendo em vista que aparentava existir uma tendência de diminuição do módulo de elasticidade na diagonal (região de $E \cong 44\text{GPa}$), da esquerda para a direita, de baixo para cima (maiores valores de B_0 e M_d), como o observado no trabalho de Abdel-Hady e colaboradores [39]. Porém os resultados encontrados, mostrados na Figura 4.8, não confirmaram as expectativas, mas sim alguma tendência já prevista anteriormente. Por exemplo, quanto maior o parâmetro B_0 e o M_d , menor seria o módulo E da liga, porém, comparando apenas esses dois parâmetros entre as ligas Ti-33Nb-33Zr e a Ti-25Nb-25Zr-25-Ta isso não é observado. Ambas apresentam M_d quase iguais e a 25Ta apresentou o parâmetro B_0 superior ao da primeira, sendo esperado, portanto, um módulo menor que o da Ti-33Nb-33Zr, porém é observado o valor de $E = 72\text{GPa}$ para a liga 25Ta e de $E = 59\text{GPa}$ para a liga 33Zr. Um fator muito importante que pode ser observado e acrescentado, é que o diagrama $B_0 \times M_d$ não leva em conta o fator da variação de entropia na previsão de módulo.

O diagrama $B_0 \times M_d$ funciona muito bem de maneira geral, quando analisado sob o aspecto de previsão de redução do módulo de elasticidade, para valores de B_0 até 2.96 e de M_d até 2.6, valores entre os quais é observada redução nos valores do módulo de elasticidade conforme se aumenta o valor dos dois parâmetros. Com base nas observações deste trabalho, buscou-se formular uma hipótese sobre a razão pela qual isso não é observado para valores superiores. Assim, foi convertido os valores das composições químicas de percentual em peso para percentual atômico, pois imaginou-se que poderia funcionar apenas para ligas que possuíam o Ti como elemento principal. Porém, foi observado, que dentre as 30 ligas apresentadas na Figura 4.8, apenas a liga 40Zr não tem o Ti como elemento principal, em percentual atômico, sendo equiatômica $\text{Ti}_{33,4}\text{Nb}_{33,3}\text{Zr}_{33,3}$ (%at.). Logo, essa hipótese não se confirma. De toda forma, o diagrama parece funcionar bem para prever as fases formadas, ou seja, para classificar as ligas quanto a estabilidade da fase β , mesmo para ligas

de alta entropia, como o proposto pelo trabalho de Liliensten et. al, no qual buscou-se composições que estariam próximas da linha $M_s = RT$, região na qual as ligas são β -metaestáveis [84].

Quanto ao módulo de elasticidade, embora os parâmetros B_0 e M_d estejam associados, respectivamente, a força de ligação covalente entre o Ti e um átomo do elemento "X" e ao nível eletrônico do orbital d do elemento "X". Com o aumento do teor de elementos de ligas, pode existir a interação e ligação química entre os componentes que por esse modelo não é considerado. Logo, este pode ser o motivo pelo qual a previsão do módulo de elasticidade não funciona no diagrama apresentado para altos valores de B_0 e M_d .

Outro fato curioso sobre o módulo E, é que as ligas equiatômicas, TiNbZrTaMo e TiNbZrHfTa (20 %at. de cada elemento), apresentam alto módulo de elasticidade, 153 e 115 GPa, respectivamente. Isto ocorre devido ao fato destas ligas apresentarem caráter refratário devido a sua composição química (baixa %peso de Ti). Ou seja, adicionar elementos com caráter refratário as ligas β -Ti, pode levar a um aumento significativo do módulo de elasticidade. Como os elementos refratários (Mo, Ta) possuem número atômico maior que o Ti, as composições equiatômicas apresentam em %peso, maior fração de Mo, Ta do que de Ti, sendo ligas a base de Mo e Ta na composição em peso. Por outro lado, a liga 40Zr aproximadamente equiatômica, $Ti_{33,4}Nb_{33,3}Zr_{33,3}$ (%at.), apresentou módulo próximo a 40 GPa, e, por ser uma liga ternária equiatômica, o seu valor de entropia fica limitado a região de média entropia. Sugere-se que a adição de Nb e Zr pode ser um aliado no controle do módulo de elasticidade. Por fim, dentre as ligas equiatômicas, a liga de média entropia foi a que obteve melhor resultado quando analisado sob o ponto de vista do módulo de elasticidade. Este fato pode indicar, que ligas β multicomponentes de média entropia (MEA, medium entropy alloys) podem ser um melhor indicativo de obtenção de ligas com baixo módulo de elasticidade do que a busca por ligas de alta entropia (HEA, high entropy alloys).

Embora as ligas estudadas tenham apresentado resultados interessantes de baixo módulo de elasticidade (até 42 GPa), esse diagrama não traz uma representação plena do observado das ligas β multicomponentes de média e alta entropia (equimássicas e equiatômicas), pelo menos em relação ao módulo de elasticidade.

4.2.3 Ligas T-40Nb-xZr e Caracterização Mecânica

Para verificação da propriedade física, módulo de elasticidade, e da propriedade mecânica, microdureza, foram realizados ensaios pela técnica de excitação por impulso e por microdureza Vickers, como descrito na seção 3 (Materiais e Métodos). Buscando uma relação entre as condições da amostra, seja variação de entropia (ΔS , R), parâmetro de rede (\AA) ou temperatura β -*transus* ($^{\circ}\text{C}$), por exemplo, foram plotados diferentes gráficos relacionando essas propriedades. Os valores representados nestes gráficos são os valores apresentados na Tabela 4.5, onde é possível observar que para as ligas desenvolvidas neste trabalho, os valores relativos a: parâmetro de rede (a , \AA); módulo de elasticidade (E , GPa); microdureza Vickers (HV); tamanho médio de grão (TMG, μm); temperatura β -*transus* ($^{\circ}\text{C}$) e variação de entropia (ΔS , R).

Tabela 4.5 – Tabela com valores de parâmetro de rede (a , \AA), módulo de elasticidade (E , GPa), microdureza Vickers (HV), tamanho médio de grão (TMG, μm), temperatura β -*transus* ($^{\circ}\text{C}$) e variação de entropia (ΔS , R) para as ligas TNZ e suas respectivas condições, as-cast (AC) e **hot rolled (HR)**.

	20Zr	30Zr	33Zr	39Zr	40Zr
Parâmetro de Rede, CCC (\AA)	3,3479 (AC) 3,3392 (HR)	3,3672 (AC) 3,3670 (HR)	3,3757 (AC) 3,3608 (HR)	3,3889 (AC) 3,3827 (HR)	3,3938 (AC) 3,3963 (HR)
Módulo de Elasticidade (GPa)	88 (AC) 66 (HR)	83 (AC) 65 (HR)	79 (AC) 59 (HR)	73 (AC) 69 (HR)	63 (AC) 42 (HR)
Microdureza Vickers (HV)	206 (AC) 197 (HR)	239 (AC) 234 (HR)	247 (AC) 314 (HR)	228 (AC) 227 (HR)	262 (AC) 293 (HR)
Tamanho Médio de Grão (μm)	(81 \pm 7)L e (79 \pm 10)T	(71 \pm 14)L e (57 \pm 53)T	(91 \pm 25)L e (85 \pm 25)T	(133 \pm 25)L e (71 \pm 21)T	(113 \pm 12)L e (126 \pm 49)T
β-<i>Transus</i> ($^{\circ}\text{C}$)	500	470	471	467	462
ΔS (R)	0,96	1,06	1,04	1,03	1,098

A Figura 4.9 traz a representação gráfica dos valores encontrados para o módulo de elasticidade (E , GPa – condição AC) x temperatura β -transus ($^{\circ}\text{C}$) e módulo de elasticidade (E , GPa – condição AC) x variação de entropia (ΔS , R). É possível observar para a condição AC, que conforme aumenta-se o % p. de Zr, diminui-se tanto o módulo de elasticidade quanto a temperatura β -transus. A diminuição dos valores do módulo de elasticidade ocorre, pois, por apresentar um raio atômico (R_a) maior que o Ti ($R_{a-Ti} = 1,47 \text{ \AA}$), o Zr ($R_{a-Zr} = 1,60 \text{ \AA}$) causa um aumento significativo do parâmetro de rede da fase β (CCC), por exemplo de $a = 3,3479 \text{ \AA}$ para a liga 20Zr para $3,3672 \text{ \AA}$ para a liga 30Zr. O que por sua vez diminui a força de ligação, levando à diminuição do módulo de elasticidade [67, 121, 122]. Um detalhe da diminuição do parâmetro de rede, para as ligas 20Zr, 30Zr e 40Zr, é mostrado na Figura 4.10, com o deslocamento para a esquerda dos picos relativos à fase β , confirmando aumento do parâmetro de rede ($a\beta$).

Vale lembrar que a adição de Zr leva a diminuição do número de átomos de Ti, para o caso de comparação entre as ligas 20, 30 e 40Zr, e, portanto, a uma maior distorção na rede (aumento do parâmetro de rede). Uma vez que o Nb ($R_{a-Nb} = 1,46 \text{ \AA}$) apresenta raio atômico praticamente igual ao do Ti a introdução do Nb não causa alteração significativa tanto quanto o Zr, no parâmetro de rede do sistema binário Ti-Nb [67, 121]. O efeito do Zr na temperatura β -transus, foi discutido na seção 4, subseção 1.

Já quanto a variação da entropia (ΔS , R), não é possível correlacioná-la diretamente com o módulo de elasticidade, apesar da liga que apresenta a menor ΔS , Ti-40Nb-20Zr, apresentar o maior $E = 88 \text{ GPa}$ e a liga que apresenta a maior ΔS (Ti-40Nb-40Zr), dentre as aqui estudadas no sistema ternário Ti-Nb-Zr, 40Zr, apresentar o menor $E = 63 \text{ GPa}$ na condição as-cast (AC). As demais ligas apresentam uma redução no módulo de elasticidade com a redução da variação de entropia para o sistema ternário. Um ponto curioso é que a liga de maior entropia dentre as ligas ternárias (Ti-40Nb-40Zr), foi a que, curiosamente, apresenta composição química equiatômica $\text{Ti}_{32,5}\text{Nb}_{33,5}\text{Zr}_{34,0}$, condição usualmente mais favorável para o aumento da entropia de ligas metálicas multicomponentes.

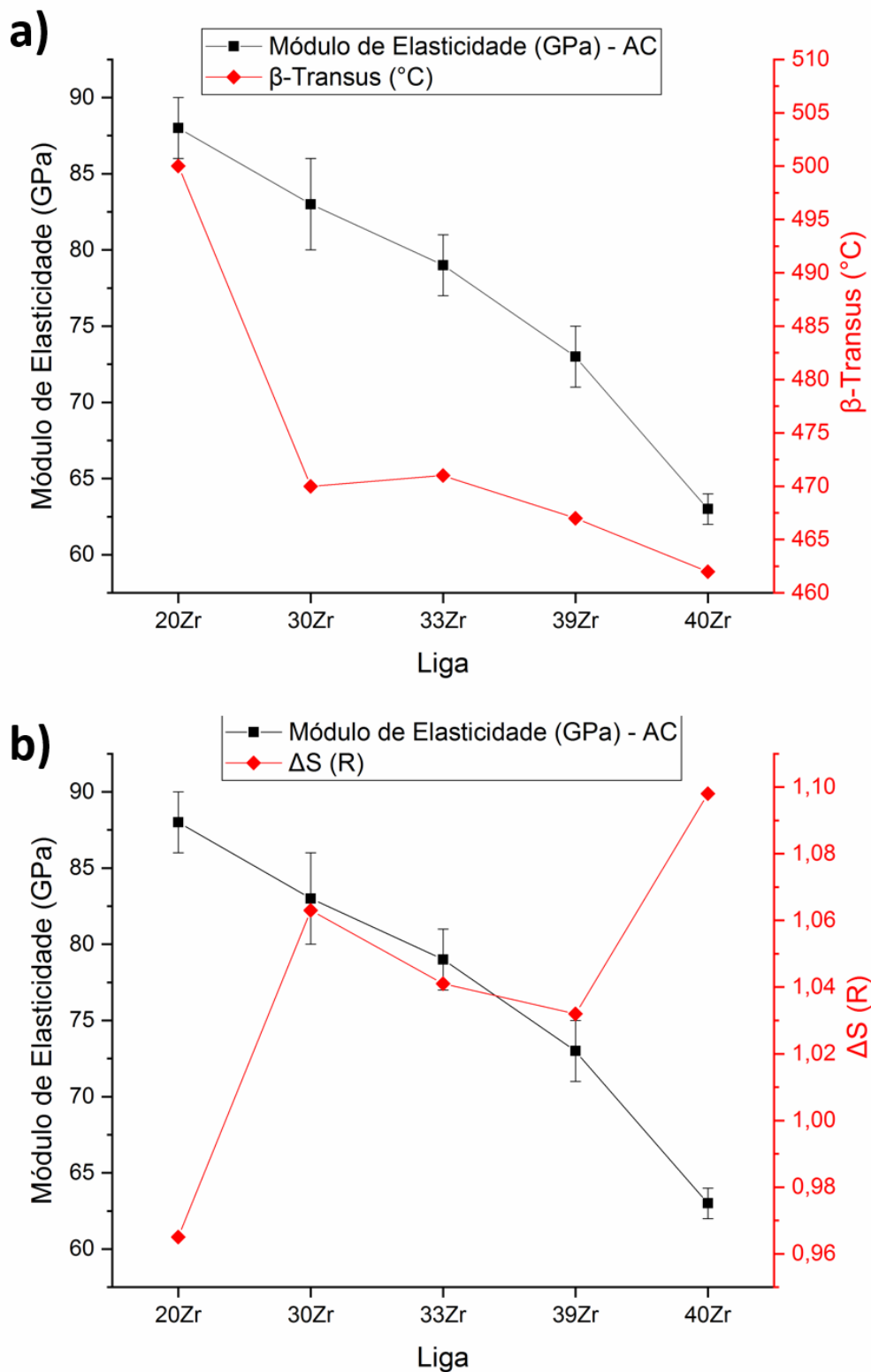


Figura 4.9– Gráfico comparativo dos valores de (a) módulo de elasticidade (E , GPa – condição AC) e variação da entropia (ΔS , R) e (b) temperatura β -transus ($^{\circ}\text{C}$) para as ligas do sistema ternário na condição AC (as-cast): 20Zr, 30Zr, 33Zr, 39Zr e 40Zr.

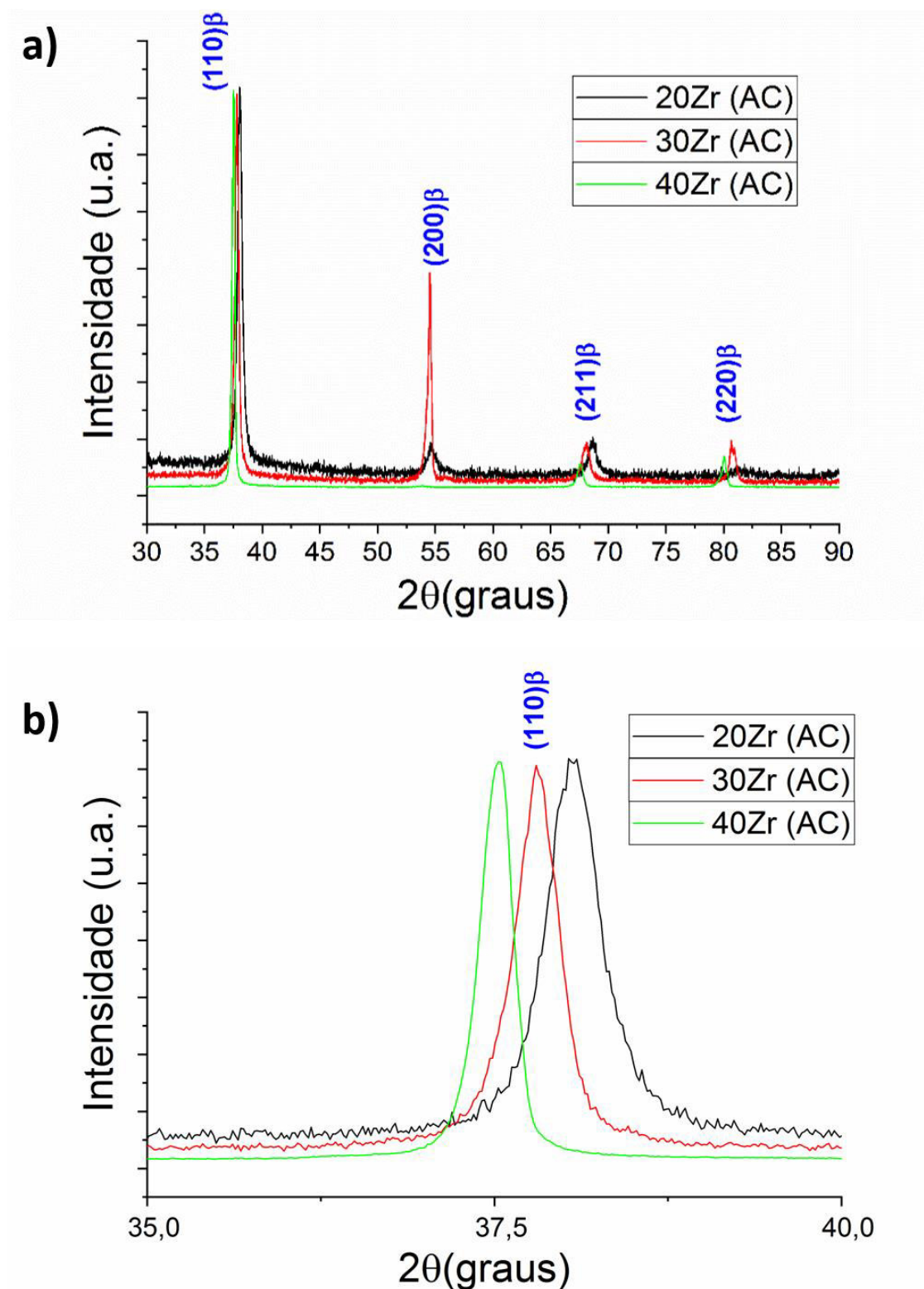


Figura 4.10 – Padrões de DRX das ligas Ti-40Nb-xZr (x=20, 30 ou 40), a) para as condições AC (as-cast) mostrando o deslocamento à esquerda dos picos devido ao aumento no valor do parâmetro de rede devido ao aumento da %Zr, com detalhamento, $35 < 2\theta < 40^\circ$ em b).

A Figura 4.11 exibe a representação gráfica dos valores encontrados para o módulo de elasticidade (E , GPa) x parâmetro de rede (a , Å) para ambas as condições AC e HR. É possível observar para a condição AC, que existe uma relação inversamente proporcional entre o módulo de elasticidade e o parâmetro de rede, enquanto o módulo de elasticidade diminui, o parâmetro de rede aumenta. A diminuição dos valores no módulo de elasticidade foi discutida nos parágrafos acima, e está relacionada com o enfraquecimento da força de ligação entre os átomos devido ao aumento do parâmetro de rede advindo dos maiores teores de Zr adicionados às ligas β multicomponentes.

Para a condição HR, não é possível ver uma relação clara. Porém, ela é funciona no mesmo sentido que a relação entre a variação de entropia e o módulo de elasticidade na condição AC, ou seja, enquanto as ligas 30Zr, 33Zr e 39Zr apresentam uma relação de proporcionalidade, ou seja, uma diminui enquanto a outra também diminui, e aparentemente na mesma proporção, as ligas 20Zr e 40Zr apresentam relação inversamente proporcional. Coincidentemente estas ligas, 20Zr e 40Zr, apresentam, respectivamente, o menor ($\Delta S_{20Zr} = 0,965R$) e o maior valor ($\Delta S_{40Zr} = 1,098R$), porém qualquer afirmação além das aqui apresentadas, podem não ter fundamentos teóricos claramente comprovados até o momento.

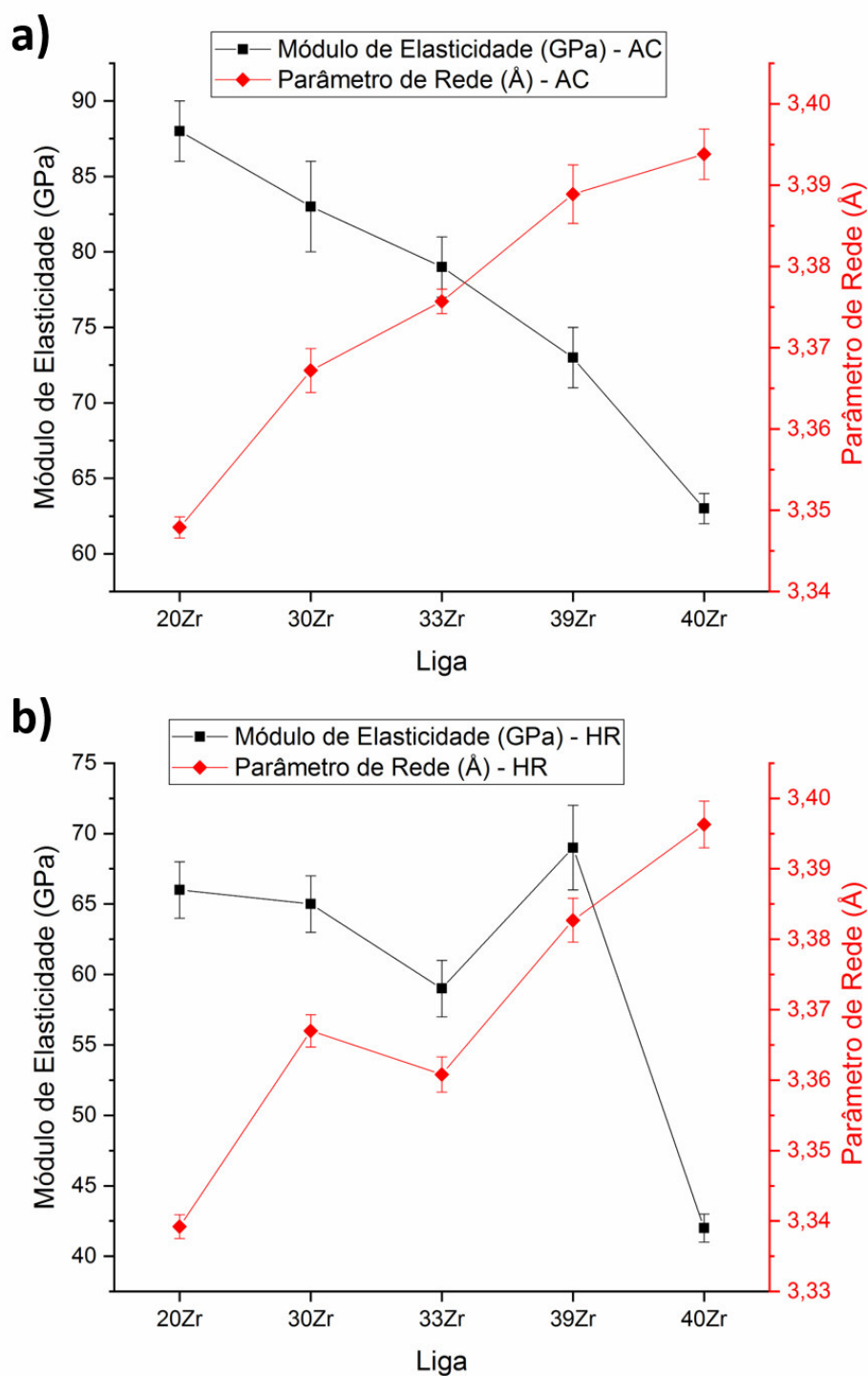


Figura 4.11 – Gráfico comparativo dos valores de módulo de elasticidade (GPa) e parâmetro de rede (Å) para as ligas do sistema ternário na condição (a) Ac (as-cast) e (b) HR (hot rolled): 20Zr, 30Zr, 33Zr, 39Zr e 40Zr.

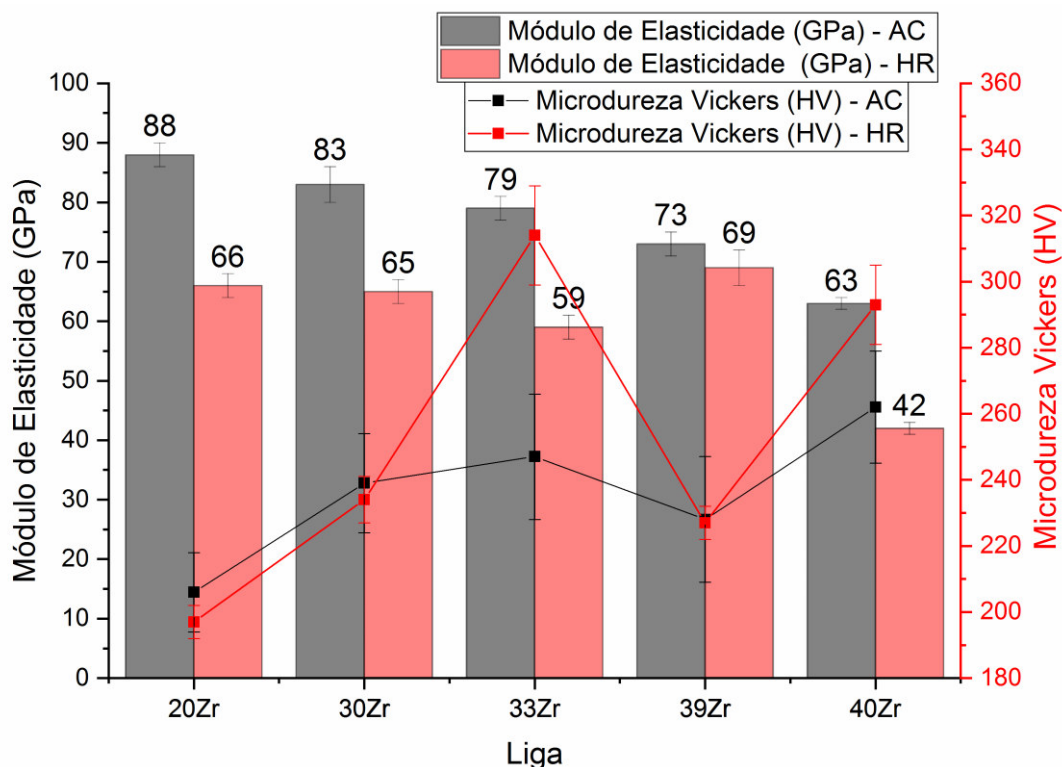


Figura 4.12 – Gráfico comparativo dos valores de módulo de elasticidade (GPa) e microdureza Vickers (HV) para as ligas do sistema ternário Ti-Nb-Zr na condição AC (as-cast) e HR (hot rolled): 20Zr, 30Zr, 33Zr, 39Zr e 40Zr.

A Figura 4.12 traz a representação gráfica da variação do módulo de elasticidade (E) e da microdureza Vickers para as condições AC e HR. É possível notar que para as ligas 20Zr e 30Zr a dureza na condição AC é menor a da condição HR, o contrário é observado para as ligas 33Zr e 40Zr. A liga 39Zr apresenta praticamente o mesmo valor. Porém, se considerada a barra de erro, pode-se dizer que todas as ligas TNZ, exceto as ligas 33Zr e 40Zr, apresentam praticamente o mesmo valor de microdureza Vickers. Ainda sobre o erro associado a medida de dureza, é possível notar que ela é bem mais expressiva (maior) para a condição AC do que para a condição HR, isso ocorre, pois, a microestrutura da condição AC apresenta segregação, uma vez que ela é dendrítica, e logo apresenta regiões que estão com dureza mais elevada ou mais moles a depender da região em que a medida foi realizada.

De uma maneira geral, temos que a dureza diminui após a laminação à quente com a transformação de fase $\beta \rightarrow \alpha''$ (*SIM, stress induced martensite* – martensita induzida por deformação), é acompanhada de uma diminuição tanto

do módulo de elasticidade como da microdureza Vickers [20]. Porém para as ligas 33Zr e 40Zr, é observado que os valores da dureza aumentam após o processamento termomecânico, muito provavelmente pelo encruamento, ou seja, endurecimento pelo aumento da densidade de discordâncias [98, 119]. Uma vez que a transformação de fase induzida por deformação (*SIM*) se completa, a deformação “extra/sobressalente”, àquela que não participa da transformação de fase, aumenta o número de defeitos no material, e isso por sua vez eleva a dureza do material, encruamento [20, 98, 123, 124].

4.2.4 Relação Empírica

Pensando na praticidade e rapidez de aplicação, foi desenvolvida nesse trabalho, um parâmetro que considera apenas a composição química, em % at., para prever se a liga escolhida apresentará um módulo de elasticidade baixo. Esse parâmetro considera o número de átomos de elementos puros com estrutura HCP, fase α (Ti e Zr), em relação ao número de átomos do elemento puros com estrutura CCC, fase β (Nb), ambos na condição de equilíbrio (temperatura ambiente), como descrito pela equação 9, β_{TAP} (*ternary alloy parameter*): parâmetro correlacionando frações de elementos α (HCP) e β (CCC) em ligas β multicomponentes ternárias, equação 9:

$$\beta_{TAP} = \frac{\Sigma \text{elementos } \alpha}{\Sigma \text{elementos } \beta} = \frac{[Ti + Zr]}{[Nb]} \quad (9)$$

Σ elementos α^* : elementos com estrutura cristalina α (HCP) no equilíbrio (à temperatura ambiente, como o Ti e o Zr). Σ elementos β : elementos com estrutura cristalina α (HCP) no equilíbrio (ex: Nb, Mo, Ta, Hf).

A Tabela 4.6 traz os valores do parâmetro de rede para ambas as condições, bem como os valores do módulo de elasticidade e do parâmetro β_{TAP} desenvolvido nesse trabalho.

É possível notar que os valores do módulo de elasticidade diminuem conforme os valores da relação β_{TAP} também diminuem. Logo, para o sistema ternário Ti-Nb-Zr, quando menor o valor encontrado pelo parâmetro β_{TAP} menor será o módulo de elasticidade obtido para essa composição química da liga.

Tabela 4.6 – Tabela com valores de parâmetro de rede (a , Å), módulo de elasticidade (E , GPa) e valores do parâmetro β_{TAP} para as ligas TNZ e suas respectivas condições, as-cast (AC) e **hot rolled (HR)**.

	20Zr	30Zr	33Zr	39Zr	40Zr
Parâmetro de Rede, CCC (Å)	3,3479 (AC) 3,3392 (HR)	3,3672 (AC) 3,3670 (HR)	3,3757 (AC) 3,3608 (HR)	3,3889 (AC) 3,3827 (HR)	3,3938 (AC) 3,3963 (HR)
Módulo de Elasticidade (GPa)	88 (AC) 66 (HR)	83 (AC) 65 (HR)	79 (AC) 59 (HR)	73 (AC) 69 (HR)	63 (AC) 42 (HR)
β_{TAP}	2,45	2,22	3,01	3,912	1,99

Para uma melhor visualização de uma possível tendência de diminuição do módulo de elasticidade baseado na composição química, foi elaborada uma representação gráfica de um diagrama ternário para o sistema Ti-Nb-Zr em % p, com o posicionamento das ligas aqui estudadas, Figura 4.13. Uma representação para esse sistema em um ternário com % at. é mostrado no apêndice A.

É possível observar, para ambas as condições, que os valores do módulo de elasticidade tendem a diminuir na região do baricentro do diagrama ternário. Região na qual o efeito β -estabilizador é mais pronunciado, devido a adição do Zr, conforme discutido anteriormente (capítulo 4, subseção 1).

Para efeito de comparação, buscou-se na literatura trabalhos com ligas ternárias, sistemas Ti-Zr-X, onde X seria um elemento com estrutura CCC, como por exemplo Ta e Mo. Sendo assim, foi encontrado um trabalho no qual se desenvolveu novas ligas de titânio no sistema Ti-25Ta-xZr, com variações de x correspondendo a 0%, 10%, 20%, 30% e 40% em peso [125]. Em seus estudos, eles observaram que o módulo de elasticidade das ligas variou de aproximadamente 86 GPa para a liga sem zircônio a 72 GPa para a liga com a maior quantidade de zircônio (40% em peso). Ao analisar essa ligas, segundo a β_{TAP} desenvolvida nesse trabalho, verificou-se uma redução no valor da β_{TAP} (Equação 9) com a adição de zircônio no sistema Ti-Ta-Zr. A Tabela 4.7 traz a

composição química em % p., % at. valores de β_{TAP} e para módulo de elasticidade para as ligas estudados no trabalho referido [125]. Mantendo a porcentagem em peso de Ta fixa, a incorporação de zircônio nas ligas resultou em uma diminuição no número de elementos com estrutura hexagonal compacta (HCP). Conseqüentemente, tanto o valor de β_{TAP} , quanto o módulo de elasticidade diminuíram. Essa tendência também foi observada em outros sistemas ternários de titânio (Ti-Ta-Zr e Ti-Mo-Zr) após o processo de laminação a quente, onde o valor de β_{TAP} e o módulo de elasticidade apresentaram uma redução [126, 127].

Tabela 4.7 – Composição química em % p., % at., valores de β_{TAP} , e módulo de elasticidade (GPa) para as ligas Ti-25Ta, Ti-25Ta-10Zr, Ti-25Ta-20Zr, Ti-25Ta-30Zr e Ti-25Ta-40Zr [125].

Ligas (% p.)	Ti (% at.)	Ta (% at.)	Zr (% at.)	β_{TAP}	Módulo de elasticidade (GPa)
Ti-25Ta	91,9	8,1	0	11,35	86
Ti-25Ta-10Zr	84,57	8,6	6,83	10,63	81
Ti-25Ta-20Zr	76,27	9,17	14,55	9,90	79
Ti-25Ta-30Zr	66,81	9,82	23,37	9,18	76
Ti-25Ta-40Zr	55,91	10,56	33,53	8,47	72

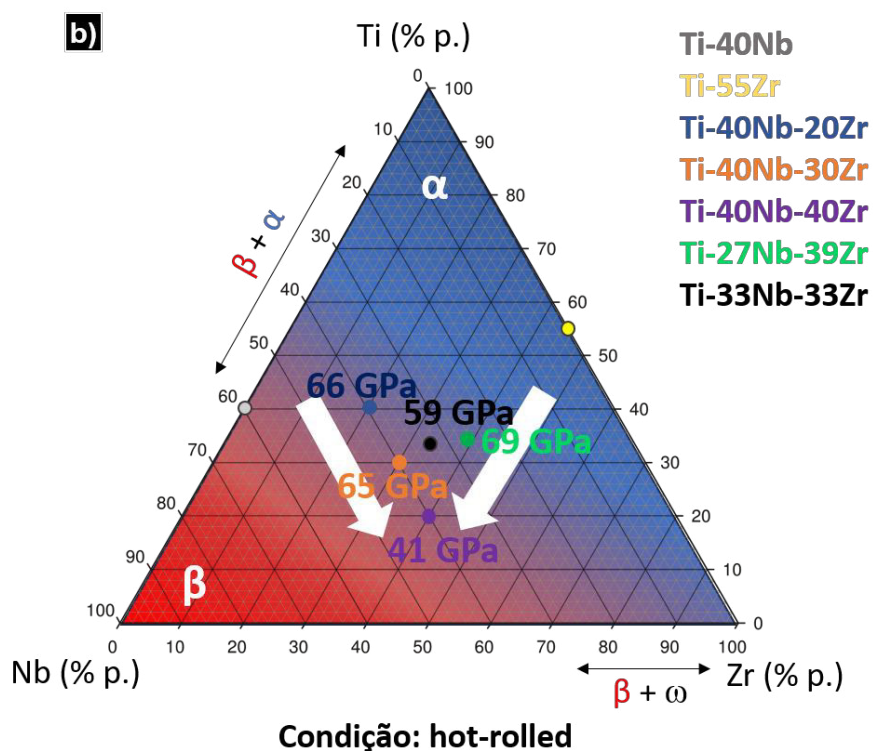
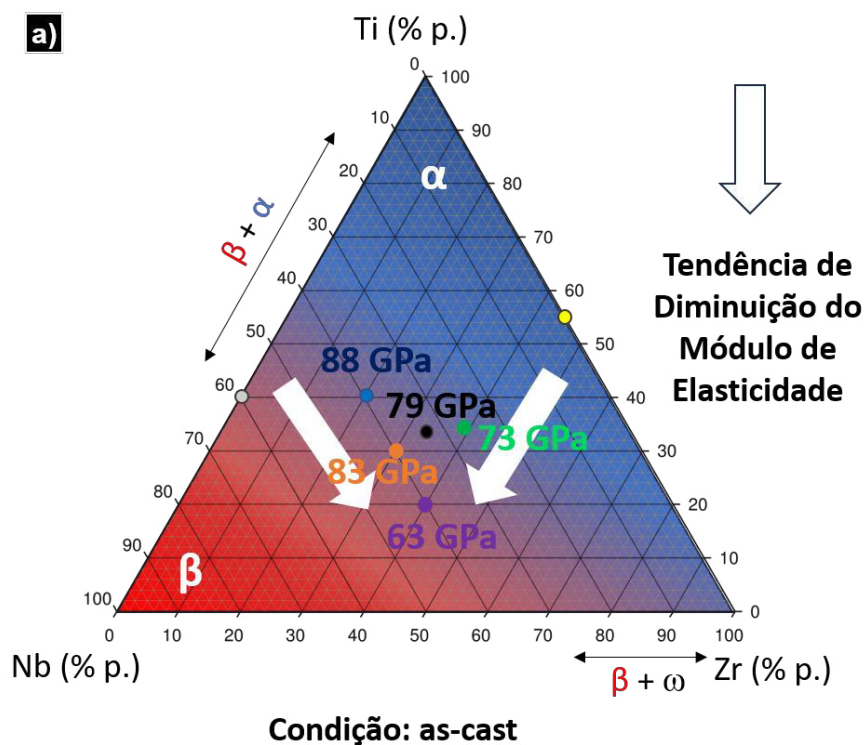


Figura 4.13 – Representação gráfica da tendência de diminuição do módulo de elasticidade no diagrama ternário Ti-Nb-Zr para as ligas: 20Zr, 30Zr, 33Zr, 39Zr, e 40Zr.

4.3 Ligas Multiprincipais Equimássicas Ti-Nb-Zr-(Ta-Mo)

Nesta seção serão apresentados dados referentes as ligas com composições equimássicas, Ti-33Zr-33Nb (33Zr), Ti-25Nb-25Zr-25Ta (25Ta) e Ti-20Nb-20Zr-20Ta-20Mo (20Mo). Serão apresentados dados referentes a caracterização microestrutural com exceção da liga 33Zr que foi apresentada na seção anterior, e dados sobre propriedades mecânicas, buscando correlacionar o número de elementos / entropia com as propriedades observadas.

4.3.1 Caracterização Microestrutural

A Tabela 4.8 traz os resultados da análise química semiquantitativa obtida via MEV-EDS para as ligas 25Ta e 20Mo, bem como o teor de oxigênio para a liga 25Ta. Os resultados mostram que a composição química encontrada está muito próxima composição nominal das mesmas, sendo que a pequena diferença entre uma e outra pode ser atribuída a técnica utilizada. A Tabela 4.8 traz também os valores de densidade, para as ligas estudadas, obtidos por meio de Arquimedes.

Tabela 4.8 – Densidade e análise química semiquantitativa obtida via MEV-EDS e teor de oxigênio obtido via analisador de oxigênio LECO RO-400.

Ligas	Densidade (g/cm ³)	Elementos					
		Ti (%p.)	Nb (%p.)	Zr (%p.)	Ta (%p.)	Mo (%p.)	O (%p.)
25Ta	7,35	balanço	23,1	25,1	28,2	---	0,046
20Mo	7,65	balanço	19,3	21,6	20,9	18,6	---

A Figura 4.15 mostra um difratogramas de raios-X para as ligas 25Ta nas condições AC e HR e os respectivos planos de difração, bem como para a liga 20Mo na condição AC.

Embora outros autores que estudaram ligas do sistema quaternário Ti-Nb-Zr-Ta, com teores menores de elementos betagênicos, não encontraram a composição de fases, $\beta + \beta'$, ou precisaram de técnicas avançadas, como XRD de alta energia para observar essa separação de fases, neste trabalho devido ao alto teor de elementos β -estabilizadores, para ambas as ligas, 25Ta e 20Mo

na condição AC, é possível observar que a presença de duas fases β e β' , nos planos de difração (110), (200), (211) e (220) [50, 58, 80, 86, 128, 129].

Ainda na Figura 4.14 é possível notar que para a liga 20Mo não há difratograma da condição HR, pois, ao contrário da liga 25Ta, não foi possível a realização de tal processamento, uma vez que após 4 passes a amostra apresentou diversas trincas impossibilitando a continuidade do processo. Para a liga 25Ta na condição HR, foi possível identificar a fase β ($2\theta = 110; 200; 211$ e 220) majoritária e α'' ($2\theta = 200; 220$ e 311) minoritária. Como discutido anteriormente, dado o histórico termomecânico da liga, temos que a α'' teve origem no processo de laminação a quente, logo a fase α'' teve origem no processo de deformação (α'' - SIM, *stress induced martensite*), o que concorda com outras observações feitas por outros autores [20, 115, 116, 130, 131].

Utilizando difratogramas de raios-X, foram realizados cálculos do parâmetro de rede das ligas estudadas na fase β , através das equações 7 e 8, como descrito na seção 3, subseção 3.1. Para a condição AC, os resultados desses cálculos foi de 3,3712 Å para a liga 25Ta e de 3,3152 Å para a liga 20Mo.

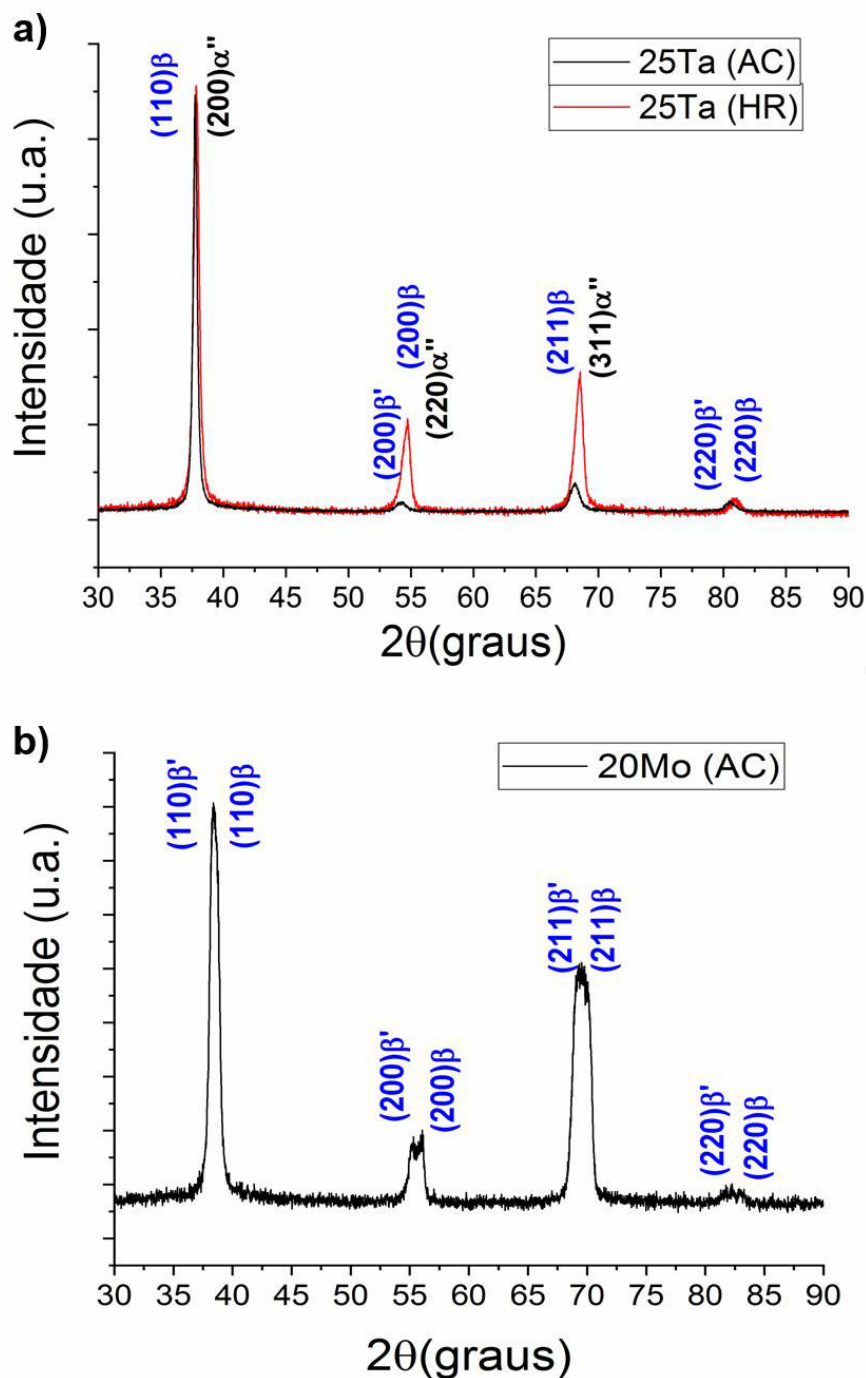


Figura 4.14 – Padrão de DRX da (a) equimássica liga Ti-25Nb-25Zr-25Ta para as condições AC (as-cast) e HR (hot rolled) e para a (b) liga equimássica de alta entropia Ti-20Nb-20Zr-20Ta-20Mo na condição AC.

A Figura 4.15 mostra uma fotografia digital da amostra 20Mo após 4 passes no laminador, onde é possível observar que mesmo em alta temperatura, 1000 °C, apresentou trincas logo no início do processo de laminação à quente, o que é um indicativo da dificuldade de processamento termomecânico da liga.



Figura 4.15 – Fotografia da liga 20Mo após 4 passes no laminador.

A Figura 4.16 mostra, para as ligas 20Mo, imagens da microestrutura obtidas via MO (a) e MEV (b) no modo BSE para a liga 20Mo na condição as-cast (AC). Onde é possível observar a existências de duas fases, sendo uma delas a fase β e a outra a fase β' , resultado esse já descrito na literatura [82, 86, 132–134].

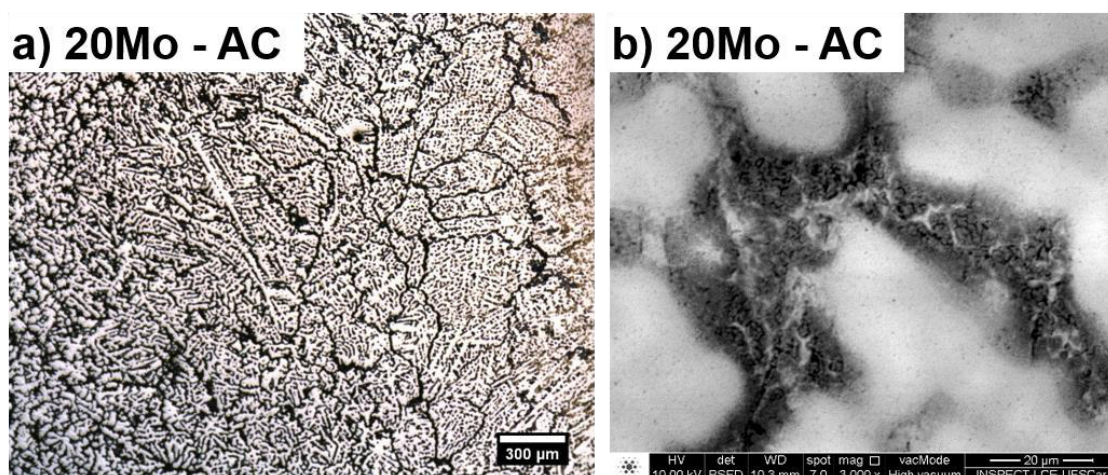


Figura 4.16 – Imagem de (a) MO e (b) MEV no modo BSE para a liga Ti-20Nb-20Zr-20Ta-20Mo na condição AC (as-cast).

Para um melhor entendimento da microestrutura foram adquiridas imagens MEV no modo BSE junto com as imagens de mapeamento de raios-X via MEV-EDS para a liga 20Mo quinária na condição AC, mostrado na Figura 4.17.

A Figura 4.17 confirma o fato de que há uma segregação significativa entre o núcleo dos braços dendríticos e as regiões interdendríticas, e pode-se notar que a distribuição de Ti e Zr é mais rica no núcleo dos braços dendríticos (β) e as regiões interdendríticas são regiões ricas em Nb e Ta (β') e, finalmente,

a distribuição de Mo é relativamente mais homogênea em toda a microestrutura da liga sem segregação significativa. Para a liga Ti-20Nb-20Zr-20Ta-20Mo equimássica, foi observado que a região rica em Ti e Zr são os núcleos dos braços dendríticos, enquanto que as regiões interdendríticas são ricas em Ta, Nb e Mo [82, 132]. De maneira geral, os elementos com maior ponto de fusão são rejeitados na frente de solidificação e, portanto, solidificam por último (dados apresentados na Tabela 4.2 [82, 135]).

Vale ressaltar que, dentro das regiões interdendríticas em detalhe, há um contraste de fases, mas não foi possível distinguir tais fases ou precipitados com resolução de mapeamento de raios-X (em torno de 0,5 a 1,0 μm). Desta forma investigação mais aprofundada via TEM será necessária para confirmar a natureza e a composição de tais fases dentro das regiões interdendríticas.

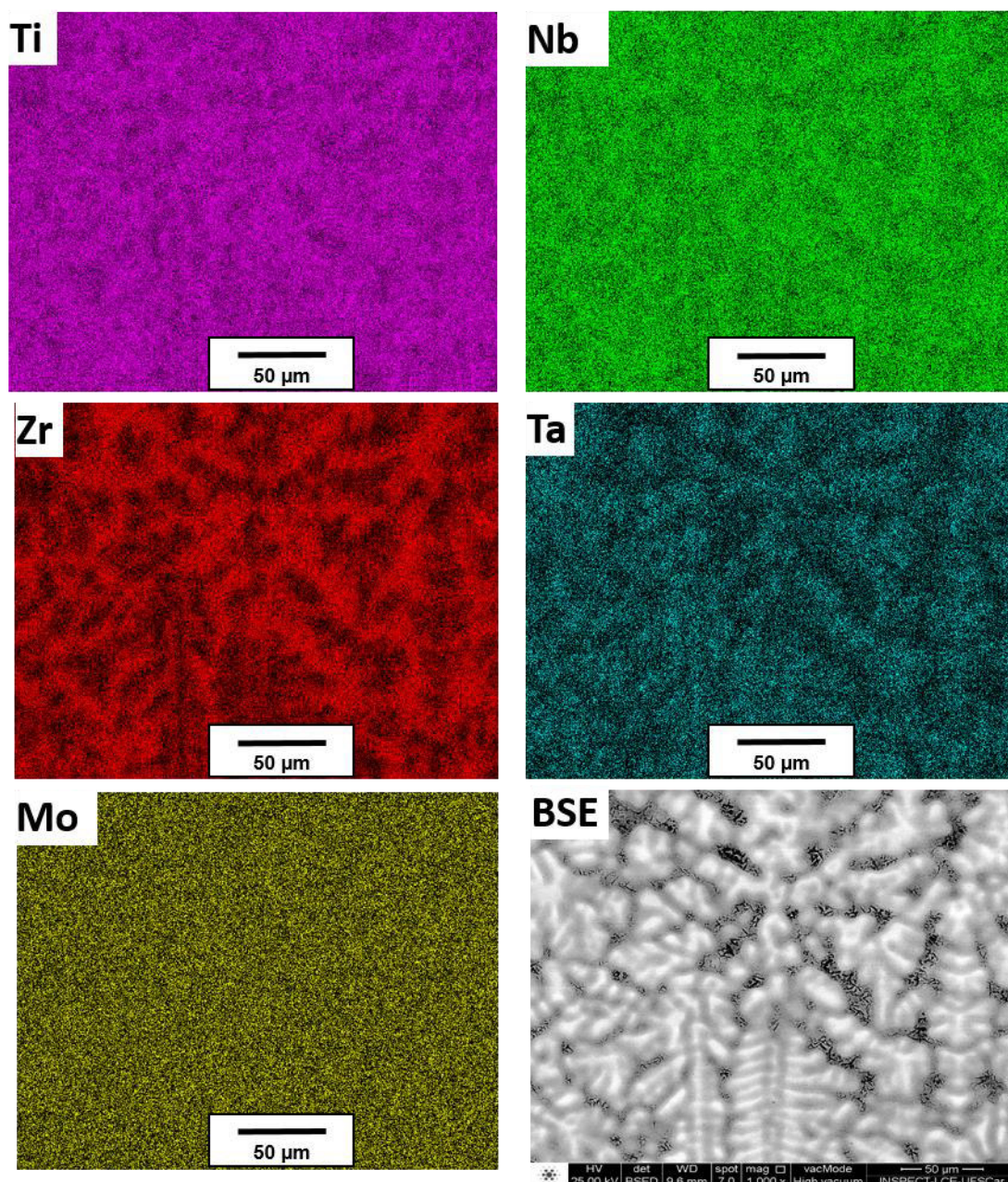


Figura 4.17 – Mapeamento de MEV-EDS para a liga Ti-20Nb-20Zr-20Ta-20Mo e MEV no modo BSE na condição AC (as-cast).

A Figura 4.18, mostra para a liga 25Ta imagens da microestrutura obtidas via MO (a), MEV para as ambas condições (b e c) e imagens de TEM da condição HR, trazendo imagens de campo claro (d) e difração de elétrons de área selecionada (e - SAD).

Novamente, na condição AC, assim como para as demais ligas na mesma condição, não foi possível determinar o TMG, porém após o processo de laminação foi observada uma microestrutura equiaxial e homogênea, com grãos

da fase β com aproximadamente $95\ \mu\text{m}$, contendo em seu interior a fase α'' , induzida por deformação (α'' - *SIM*) [20, 115, 116, 130, 131].

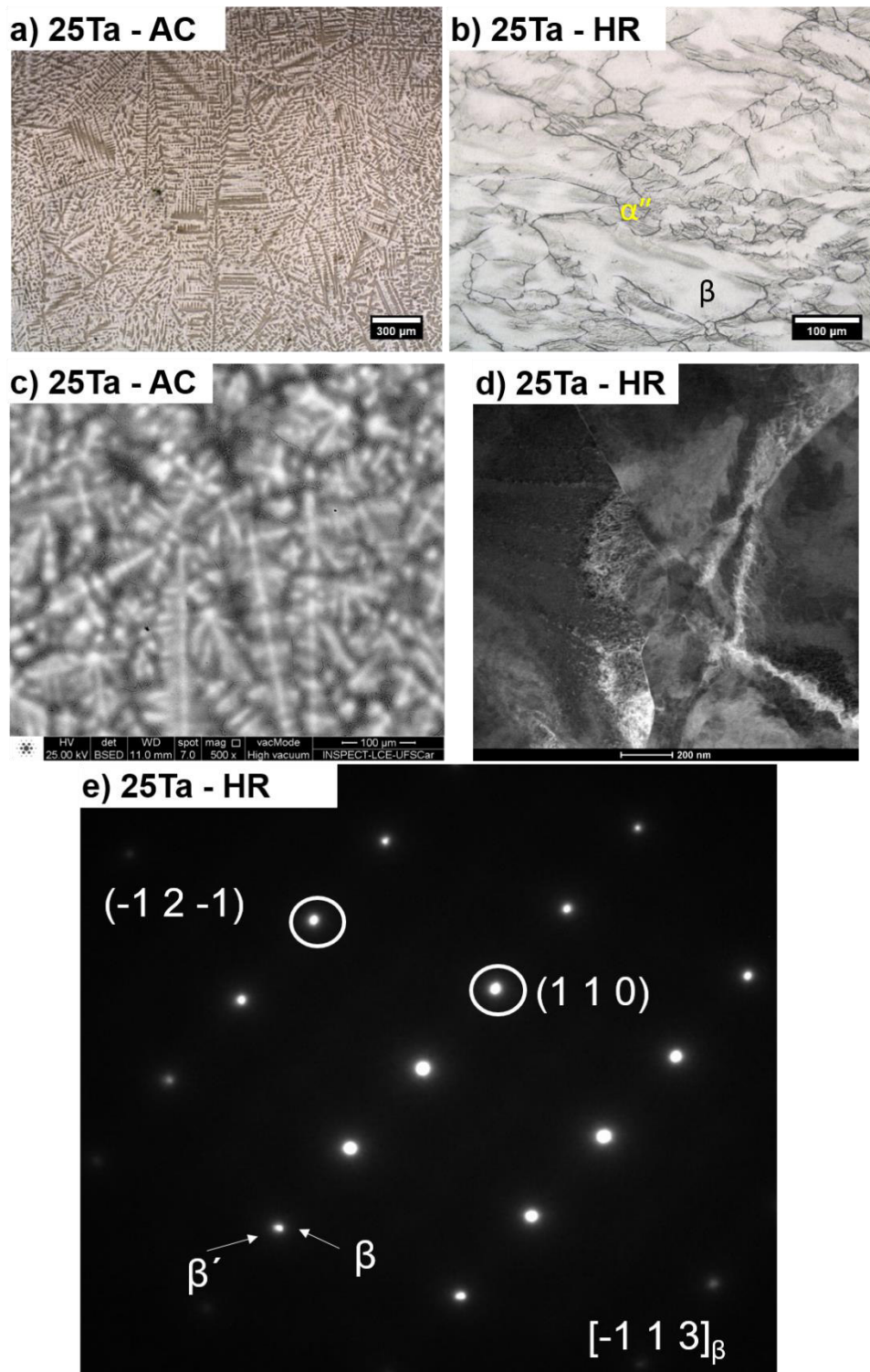


Figura 4.18 – Imagens de (a e b) MO para ambas as condições, (c) MEV no modo BSE para a condições HR (hot rolled), e imagem de campo claro e difração de elétrons (*SAD*) para condição HR para a liga Ti-25Nb-25Zr-25Ta.

Embora não tenha sido realizado um mapeamento de raios-X via MEV-EDS para a liga 25Ta na condição AC, baseado na literatura, é esperado que, assim como na 20Mo, tenhamos os elementos com menor ponto de fusão (dados apresentados na Tabela 4.2), Ti e Zr, estejam localizados no centro dos braços dendríticos, e que aqueles com maior ponto de fusão, como o Nb e Ta, foram segregados para as regiões interdendríticas [135, 136].

A imagem de campo claro obtida via TEM para a liga 25Ta na condição AC, mostra a presença de duas fases. As fases β e β' , foram identificadas através de difração de elétrons (*SAD*) na qual é possível ver a sobreposição de duas fases, representada como uma sobreposição de pontos.

4.3.2 Caracterização Mecânica

Foram realizados ensaios para verificar a propriedades física (módulo de elasticidade) e propriedade mecânica (microdureza) de acordo com a seção 3 (Materiais e Métodos). Os ensaios foram conduzidos utilizando a técnica de excitação por impulso e microdureza Vickers. Com o objetivo de estabelecer uma relação entre as condições da amostra, como variação de entropia (ΔS , R), parâmetro de rede (\AA) e temperatura β -*transus* ($^{\circ}\text{C}$), foram criados gráficos que correlacionam essas propriedades. Os valores utilizados nos gráficos são provenientes da Tabela 4.9, que apresenta os dados relativos às ligas 33Zr, 25Ta e 20Mo, incluindo parâmetro de rede (a , \AA), módulo de elasticidade (E , GPa), microdureza Vickers (HV), tamanho médio de grão (TMG, μm), temperatura β -*transus* ($^{\circ}\text{C}$) e variação de entropia (ΔS , R).

Tabela 4.9 – Valores de parâmetro de rede (a , Å), módulo de elasticidade (E , GPa), microdureza Vickers (HV), tamanho médio de grão (TMG, μm), variação de entropia (ΔS , J/K) e temperatura β -*transus* ($^{\circ}\text{C}$) para as ligas equimássicas, 33Zr, 25Ta e 20Mo e suas respectivas condições, as-cast (AC) e **hot rolled (HR)**.

	33Zr	25Ta	20Mo
Parâmetro de Rede, CCC (Å)	3,3757 (AC) 3,3608 (HR)	3,3712 (AC) 3,3613 (HR)	3,3152 (AC) ---
Módulo de Elasticidade (GPa)	79 (AC) 59 (HR)	73 (AC) 59 (HR)	88 (AC) ---
Microdureza Vickers (HV)	247 (AC) 314 (HR)	323 (AC) 316 (HR)	453 (AC) ---
Tamanho Médio de Grão (μm) - HR	(91 \pm 25)L e (85 \pm 25)T	(113 \pm 27)L e (78 \pm 10)T	---
ΔS (J/K)	1,041	1,283	1,523
β-<i>Transus</i> ($^{\circ}\text{C}$)	471	490	577

A Figura 4.19 traz a representação gráfica dos valores encontrados para o módulo de elasticidade (E , GPa – condição AC) x temperatura β -*transus* ($^{\circ}\text{C}$) e módulo de elasticidade (E , GPa – condição AC) x variação de entropia (ΔS , R).

É possível observar que a temperatura β -*transus* segue o mesmo padrão da ΔS , logo é observado que conforme se aumenta a quantidade de elementos, a variação de entropia também aumenta, bem como a temperatura β -*transus* [37].

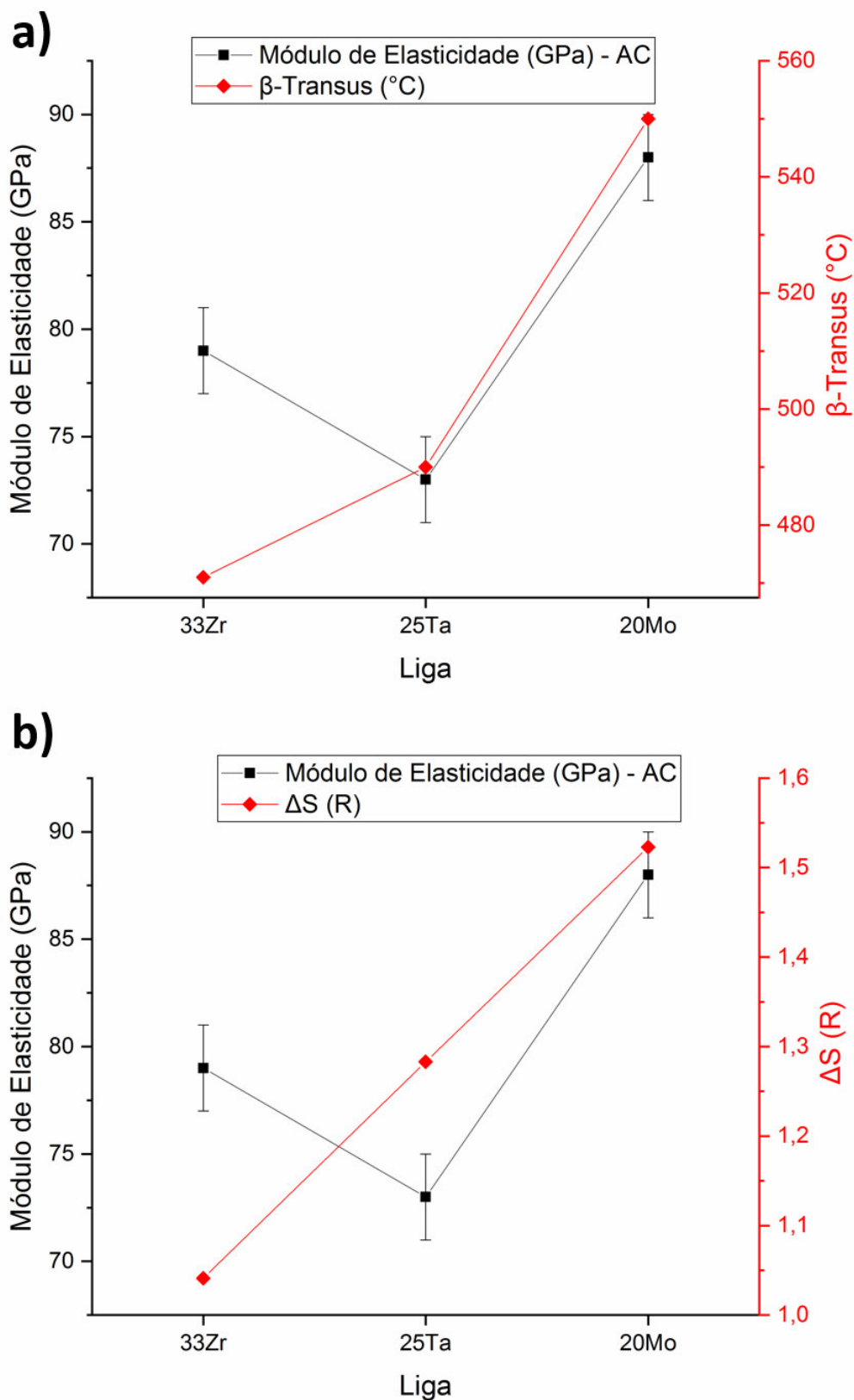


Figura 4.19 – Gráfico comparativo dos valores de (a) módulo de elasticidade (E , GPa – condição AC) e variação da entropia (ΔS , R) e (b) temperatura β -transus ($^{\circ}\text{C}$) para as ligas do sistema ternário: 33Zr, 25Ta e 20Mo.

A Figura 4.20 traz a representação gráfica dos valores encontrados para o módulo de elasticidade (E , GPa – condição AC) x parâmetro de rede (a - Å) para as condições AC e HR das ligas 33Zr, 25Ta e 20Mo.

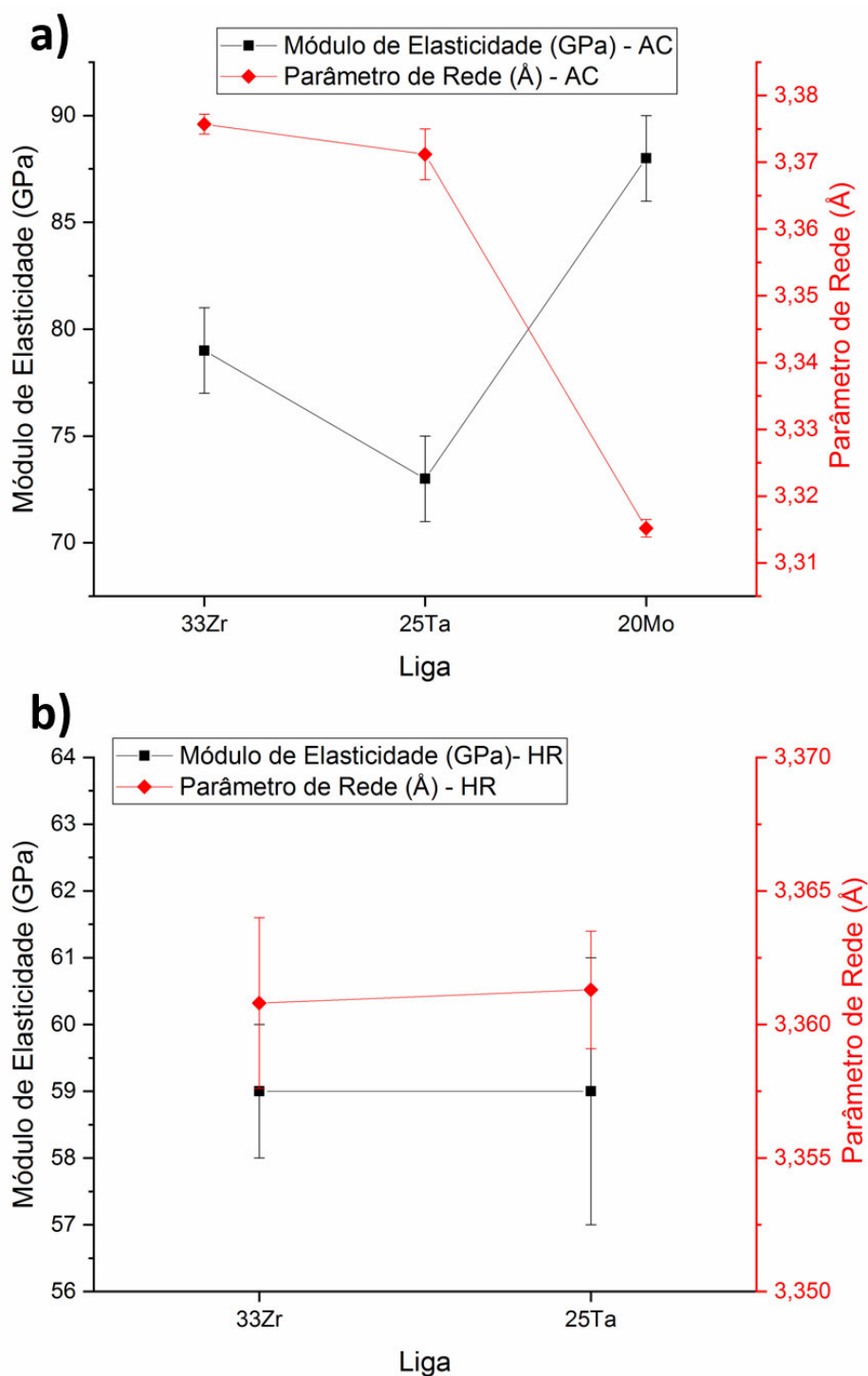


Figura 4.20 – Gráfico comparativo dos valores de módulo de elasticidade (GPa) e parâmetro de rede (Å) para as ligas do sistema ternário na condição (a) Ac (as-cast) e (b) HR (hot rolled): 33Zr, 25Ta e 20Mo.

É possível observar na Figura 4.20 que há uma redução nos valores do parâmetro de rede com a adição do elemento Ta e Mo, uma vez que esses elementos químicos possuem raio atômico menor que Zr, conforme os dados apresentados na Tabela 4.2 [103].

Ainda nessa figura, é possível observar, para a condição AC, que embora o parâmetro de rede da liga 33Zr seja maior que a da 25Ta, a liga quaternária apresenta um módulo de elasticidade menor que a da 33Zr. Essa observação está de acordo com outros trabalhos na literatura, e sua razão está relacionada à adição de Zr. Como para o caso do Nb, adição de Zr aumenta a proporção de elementos β -estabilizadores, devido a solução sólida substitucional, o que por sua vez promove maior estabilização da fase β , e, conseqüentemente, observa-se uma redução no valor do módulo de elasticidade [125, 137, 138]. Devido ao efeito de solução sólida que observamos um aumento nos valores de dureza, conforme aumentamos o número e teor dos elementos betagênicos, observados na Figura 4.21 [98].

Embora a variação no módulo de elasticidade, no parâmetro de rede e na microdureza Vickers entre as ligas 33Zr e 25Ta seja expressiva na condição AC, ela praticamente não existe na condição HR. Neste sentido, é observado que as duas ligas apresentam o mesmo módulo de elasticidade, e, praticamente o mesmo valor para o parâmetro de rede e microdureza Vickers, como o observado na Figura 4.21.

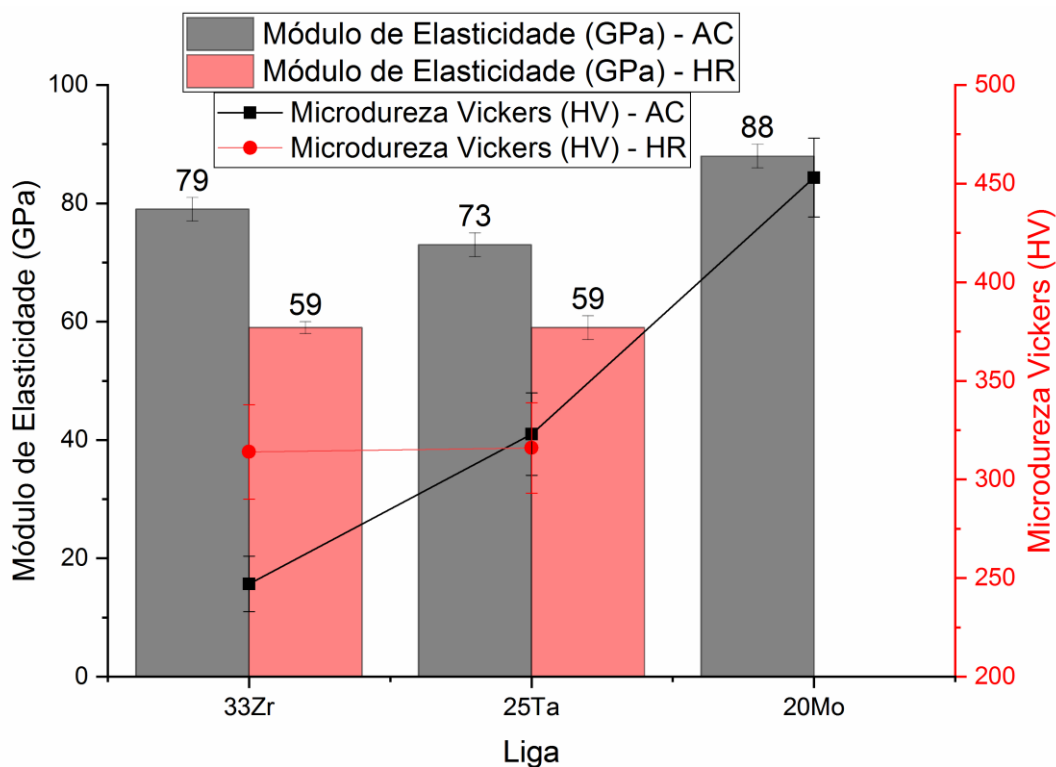


Figura 4.21 – Gráfico comparativo dos valores de módulo de elasticidade (GPa) e microdureza Vickers (\AA) para as ligas do sistema ternário na condição AC (as-cast) e HR (hot rolled): 33Zr, 25Ta e 20Mo.

Comparando as ligas equimássicas, 25Ta e 20Mo, com suas “versões” equiatômica, temos que a quinaria equimássica apresenta módulo de elasticidade de 88GPa contra 153 GPa na versão equiatômica. Do mesmo modo a liga 25Ta equimássica apresenta 73 GPa contra 116 quando com composição química equiatômica. Logo, embora composições equiatômica proporcionem uma maior entropia, para aplicações biomédicas utilização de composições equimássicas tendem a apresentar melhores resultados, quando considerado o módulo de elasticidade [79, 139].

4.4 Ligas Multicomponentes de Baixo Módulo de Elasticidade Ti-Nb-Zr(-Ta)

Como um dos objetivos deste estudo é o desenvolvimento de ligas de baixo módulo de elasticidade para aplicação biomédica, foram selecionadas as ligas mais interessantes, ou seja, as ligas que apresentaram menor módulo de elasticidade na condição AC e na condição HR. Sendo assim, será comparada nesse capítulo as ligas equimássicas, 33Zr, 25Ta e a equiatômica 40Zr.

A Tabela 4.10 é uma mostra os valores para parâmetro de rede (a , Å), módulo de elasticidade (E , GPa), microdureza Vickers (HV), tamanho médio de grão (TMG, μm), temperatura β -transus ($^{\circ}\text{C}$) e variação de entropia (ΔS , R). As Figuras 4.22, 4.23 e 4.24 são representações gráficas de alguns desses valores.

Tabela 4.10 – Valores de parâmetro de rede (a , Å), módulo de elasticidade (E , GPa), microdureza Vickers (HV), tamanho médio de grão (T.M.G., μm), variação de entropia (ΔS , J/K) e temperatura β -transus ($^{\circ}\text{C}$) para as ligas TNZ(-Ta) selecionadas e suas respectivas condições, as-cast (AC) e **hot rolled (HR)**.

	33Zr	25Ta	40Zr
Parâmetro de Rede, CCC (Å)	3,3757 (AC) 3,3608 (HR)	3,3712 (AC) 3,3613 (HR)	3,3938 (AC) 3,3963 (HR)
Módulo de Elasticidade (GPa)	79 (AC) 59 (HR)	73 (AC) 59 (HR)	63 (AC) 42 (HR)
Microdureza Vickers (HV)	247 (AC) 314 (HR)	323 (AC) 316 (HR)	262 (AC) 293 (HR)
Tamanho Médio de Grão (μm) - HR	(91±25) _L e (85±25) _T	(113±27) _L e (78±10) _T	(113±12) _L e (126±49) _T
ΔS (J/K)	1,041	1,283	1,098
β-Transus ($^{\circ}\text{C}$)	471	490	462

Na figura 4.22 é apresentado gráficos que correlacionam módulo e elasticidade com a temperatura β -*transus* e com a variação de entropia. É possível observar que tanto a variação de entropia quanto a temperatura β -*transus* apresentam o mesmo formato.

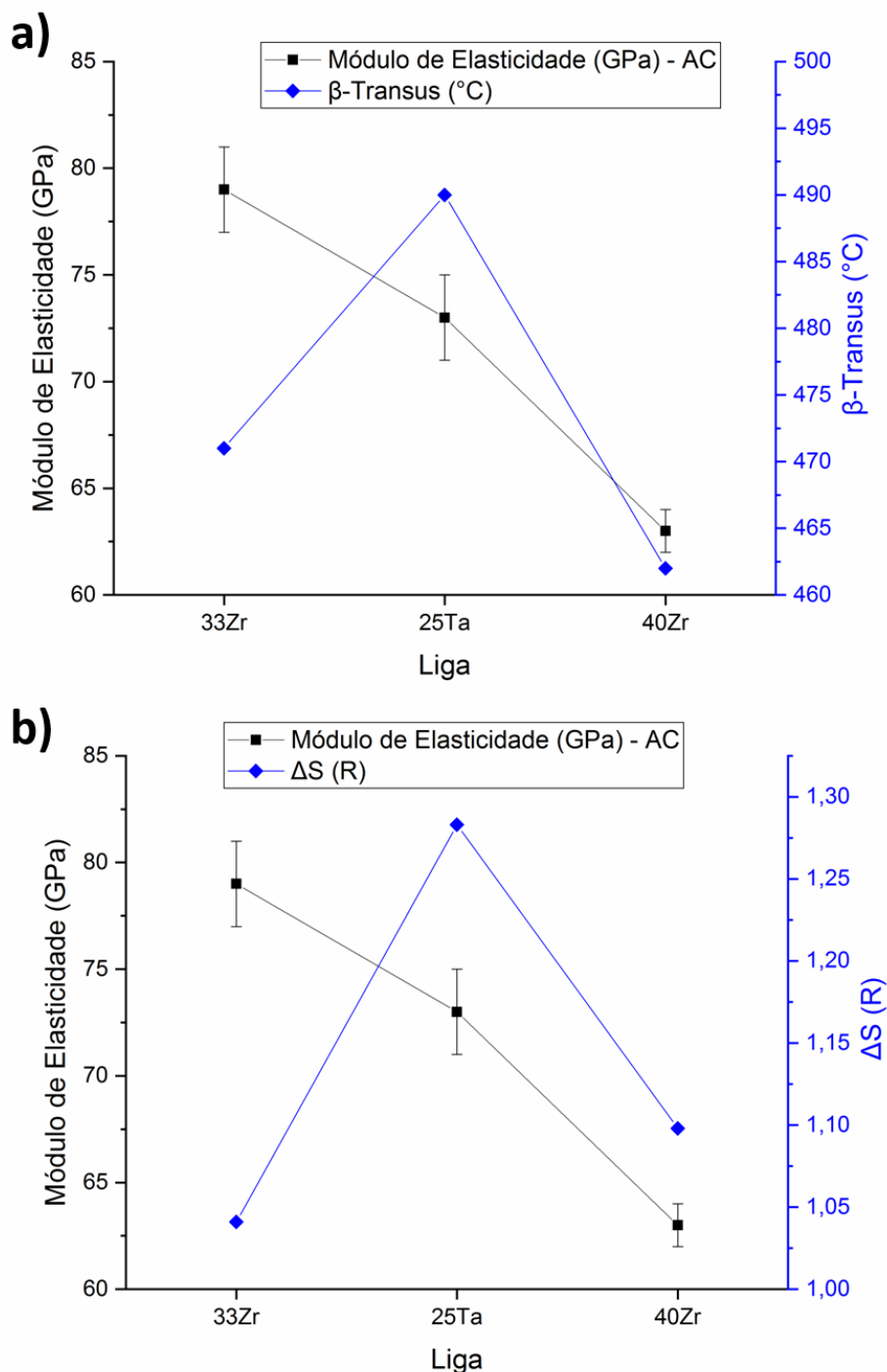


Figura 4.22 – Gráfico comparativo dos valores de (a) módulo de elasticidade (E , GPa – condição AC) e variação da entropia (ΔS , R) e (b) temperatura β -*transus* ($^{\circ}\text{C}$) para as ligas do sistema ternário: 33Zr, 25Ta e 40Mo.

Na Figura 4.23 são apresentadas representações gráficas dos valores do módulo de elasticidade e dos parâmetros de rede para as condições AC e HR.

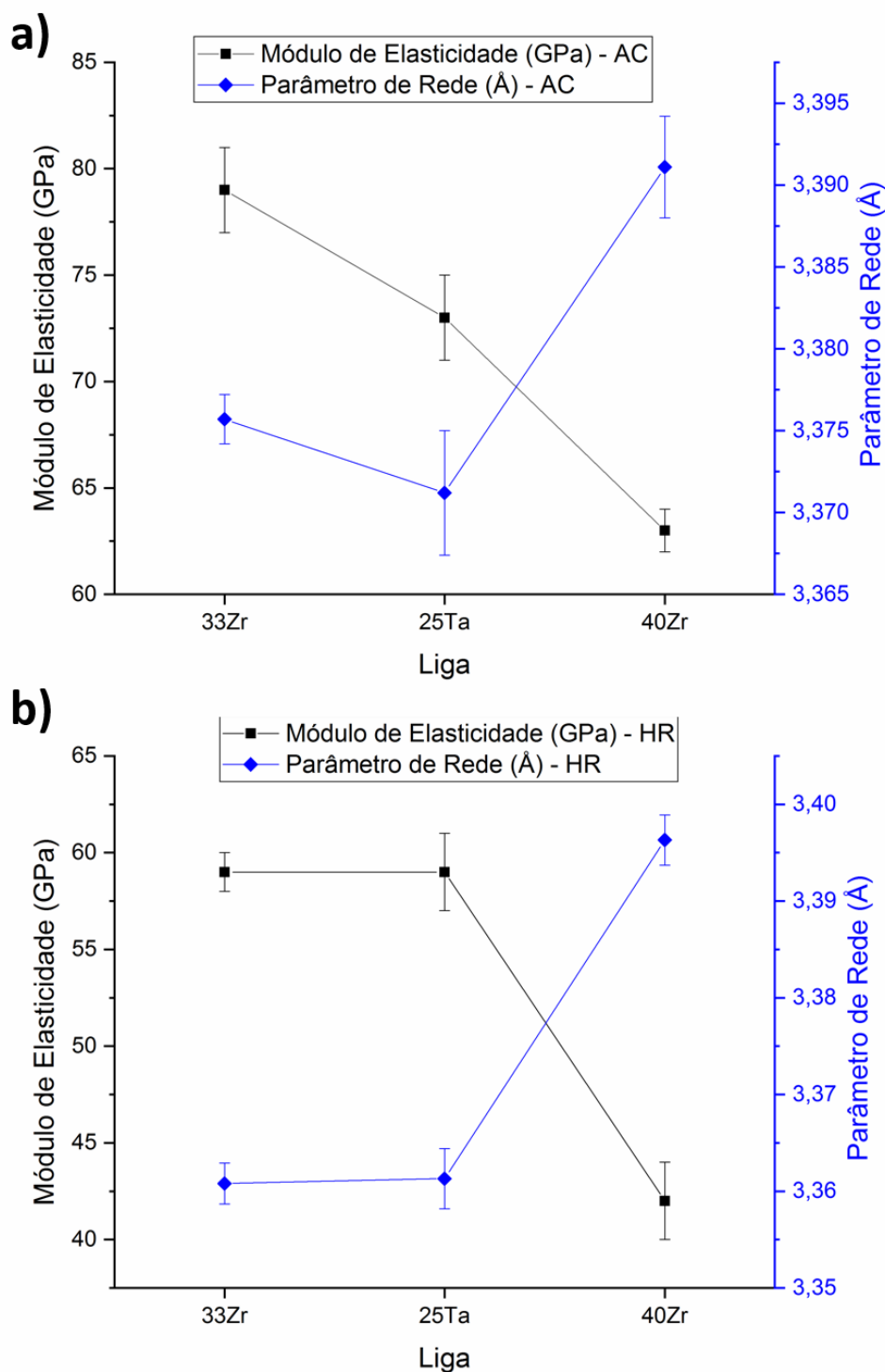


Figura 4.23 – Gráfico comparativo dos valores de módulo de elasticidade (GPa) e parâmetro de rede (Å) para as ligas do sistema ternário na condição (a) Ac (as-cast) e (b) HR (hot rolled): 33Zr, 25Ta e 20Mo.

Na figura 4.24 mostra os valores de módulo de elasticidade e microdureza Vickers para as ligas 33Zr, 35Ta e 40Zr comparando as condições AC e HR.

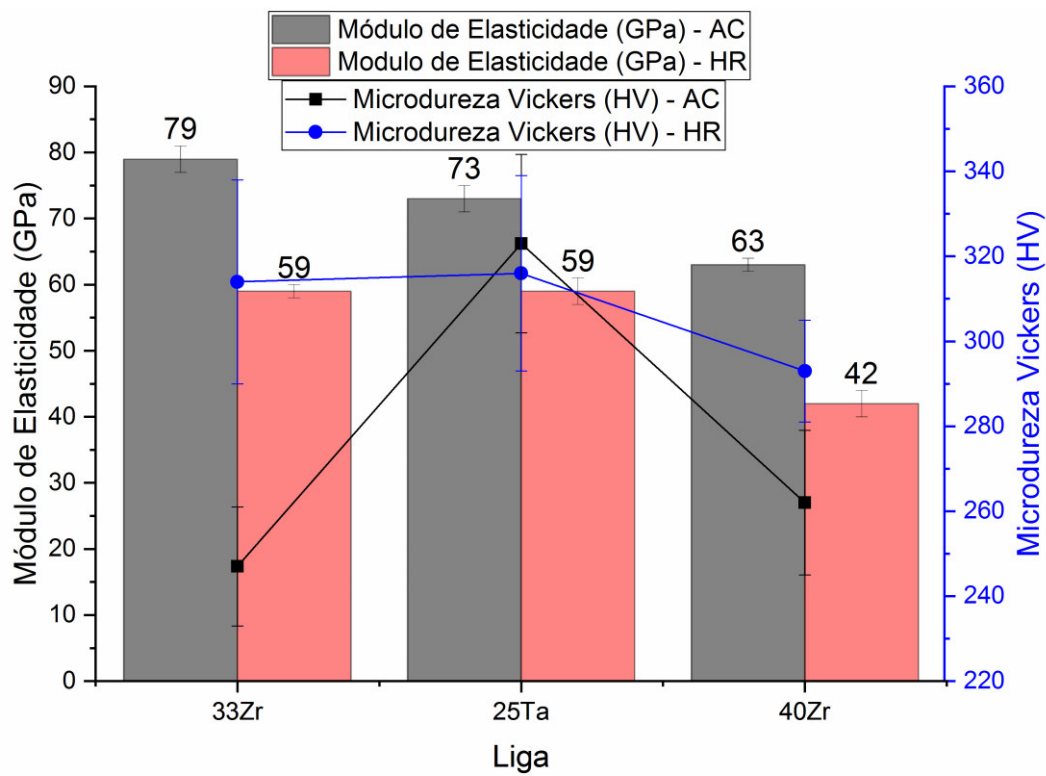


Figura 4.24 – Gráfico comparativo dos valores de módulo de elasticidade (GPa) e microdureza Vickers (HV) para as ligas do sistema ternário na condição AC (as-cast) e HR (hot rolled): 33Zr, 25Ta e 20Mo.

É possível observar que tanto a variação de entropia quanto β -*transus* apresentam o mesmo formato. Como discutido anteriormente, a redução no módulo de elasticidade está relacionada com o aumento do parâmetro de rede (mais expressivo na liga 40Zr) e com a estabilização da fase β (mais expressivo na liga 25Ta) [67, 121, 122, 125, 137, 138]. Já o parâmetro de rede está relacionado com os elementos químicos que constituem o material, também discutido anteriormente.

Por fim, em geral, ocorre uma redução na dureza após a transformação de fase $\beta \rightarrow \alpha''$, acompanhada pela diminuição tanto do módulo de elasticidade quanto da microdureza Vickers [20]. No entanto, nas ligas 33Zr e 40Zr, observa-se um aumento nos valores de dureza após o processamento termomecânico, provavelmente devido ao encruamento, ou seja, o endurecimento causado pelo

aumento no número de discordâncias e pela decomposição espinoidal [98, 119]. Já a dureza da liga 25Ta não apresentou variação.

Quando analisado apenas o módulo de elasticidade a liga 40Zr se mostra como uma forte candidata a aplicação biomédica. Porém, como essa não é a única propriedade importante para esse tipo de aplicação, a seguir são mostrados os resultados de outros ensaios, que visaram aprofundar o conhecimento das ligas selecionadas. Dentre eles podemos citar o ensaio de tração, análise térmica e de biocompatibilidade.

4.4.1 Ensaios Mecânicos de Tração

Para as ligas selecionadas, 33Zr, 40Zr e 25Ta, foram realizados ensaio de tração, segundo a metodologia descrita em materiais e métodos. A Figura 4.25 traz uma representação gráfica do ensaio, para uma amostra específica de cada liga, enquanto que a Tabela 4.11 traz valores para ligas encontradas na literatura e para os valores médios dos 5 ensaios realizados para cada uma das ligas estudadas (33Zr, 40Zr e 25Ta).

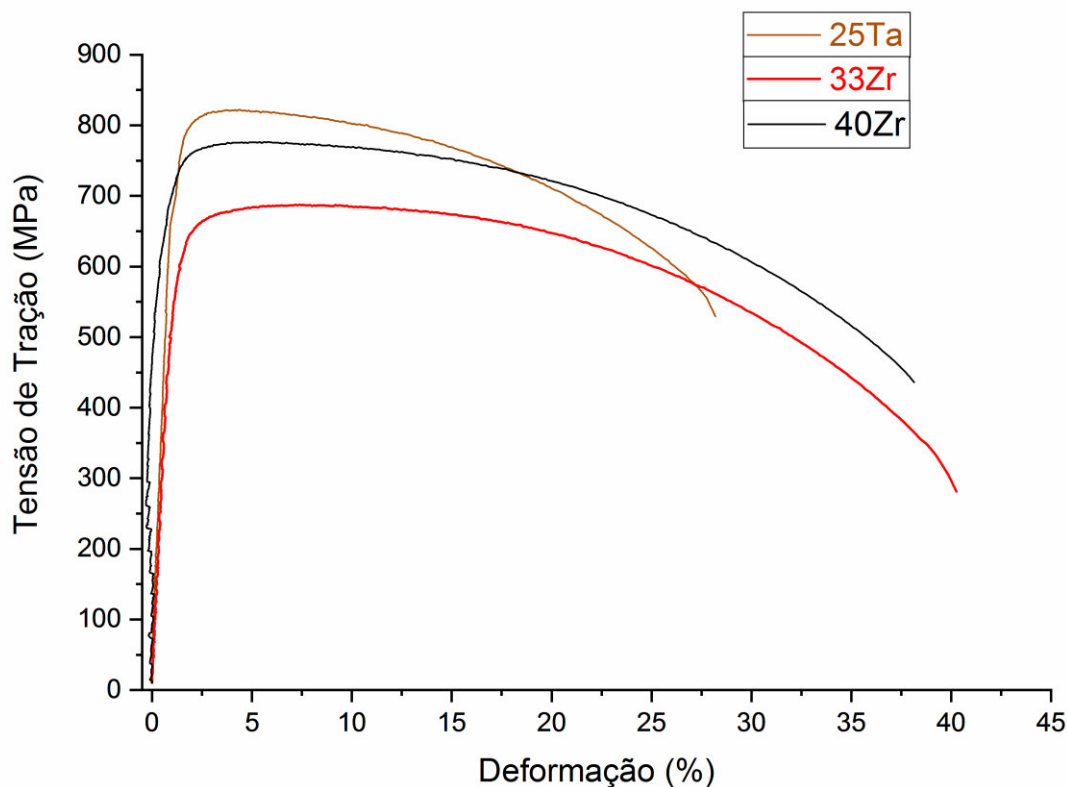


Figura 4.25 – Curva representativa de tensão-deformação de amostras laminadas, condição HR, das ligas: 25Ta, 33Zr e 40Zr.

Tabela 4.11 – Valores obtidos através do ensaio de tração para as ligas 25Ta, 33Zr e 40Zr para tensão de escoamento (σ_y), limite de resistência a tração ($\sigma_{m\acute{a}x}$, alongação (e) e m\u00f3dulo de elasticidade (E).

Liga	σ_y (MPa)	$\sigma_{m\acute{a}x}$ (MPa)	e (%)	E (GPa)
33Zr	424 \pm 8	681 \pm 16	42 \pm 2	57 \pm 6
40Zr	517 \pm 6	791 \pm 10	39 \pm 3	76 \pm 14
25Ta	536 \pm 12	837 \pm 44	27 \pm 5	70 \pm 27
Ti-6Al-4V [53]	880	950	14	110 - 140
Ti-13Nb-13Zr [140]	555	733	19	84
Ti-16Nb-10Zr [141]	485	520	22	70
Ti-28Nb-35,4Zr [142]	729	755	11	65
Ti-22,5Nb-2Zr-0,7Ta [128]	---	537	16	56
Ti-22,5Nb-2Zr-0,7Ta-2O [128]	---	883	2,5	90

Dentre as ligas estudadas, todas apresentaram menor m\u00f3dulo de elasticidade e maior deformação na fratura (alongação), quando comparadas com a liga Ti-6Al-4V, uma das ligas mais utilizadas em implantes atualmente no

Brasil. Embora a redução no módulo de elasticidade é importante, uma vez que reduz o problema do *stress-shielding*, é necessário que a liga tenha alta resistência mecânica, pois outras propriedades são necessárias quando se fala da utilização como implante, como por exemplo a resistência a fadiga. Desta forma a liga 25Ta, se mostrou mais promissora, uma vez que apresenta valores de tensão de escoamento e limite de resistência a tração mais próximos, $\cong 61\%$ e $\cong 88\%$, respectivamente, do valor relatado para a liga Ti64.

A liga quaternária Ti-22,5Nb-2Zr-0,7Ta-2O apresenta $\sigma_{\text{máx}}$ maior que a quaternária 25Ta, porem o seu módulo de elasticidade é mais alto (90GPa) [128]. Uma vez que o módulo de elasticidade depende da natureza da ligação atômica e é muito sensível a fase/estrutura presentes, a variação na microestrutura (fases) devido a presença do oxigênio, um elemento α -estabilizador, altera significativamente as propriedades mecânicas [128]. Essa alteração é tão expressiva, que é possível verificar essas mudanças através do tipo de fratura que as ligas apresentam no ensaio de tenção deformação. Por exemplo, para as ligas Ti-22,5Nb-0,7Zr-2Ta-xO, com $x = 0; 0,5; 1; 1,5; \text{ e } 2$, até 1,5% de oxigênio, a fratura é dita como dúctil, acima desses valores, ela é dita como frágil [128]. Isso fica evidente quando comparamos as propriedades apresentadas na Tabela 4.11 [128]. Logo, é importante controlar o teor de oxigênio das ligas, pois ele pode alterar significativamente a microestrutura e, como consequência, as propriedades das ligas β -Ti.

Comparando os valores médios do módulo de elasticidade determinados pelo ensaio de tração (ET), com aqueles obtidos via Sonelastic (So) observamos que na condição HR para a liga 33Zr o valor de 59 ± 1 GPa (So) e 57 ± 7 (ET) GPa, valores muito próximos e que concordam entre sí. Porém para a liga 40Zr, condição HR, temos 42 ± 2 (So) e 76 ± 27 (ET) GPa, e 59 ± 2 (So) e 70 ± 14 (ET) GPa para a liga 25Ta. É importante observar que as curvas apresentadas nesse trabalho, Figura 4.25, mostra curvas cujos os módulos de elasticidade são praticamente os mesmos que os obtidos via Sonelastic, logo, essa medida pode não ser tão distante da realidade. A discrepância observada entre esses valores pode estar associada a não homogeneidade das amostras (os valores são muito sensíveis à preparação dos corpos de prova) e, portanto, ao fato do ensaio de tração apresentar uma grande variância nos resultados, observado nos erros associados às medidas, o que sugere, por sua vez, a necessidade de realizar

um número maior de ensaios, até que se atinja uma variação mais baixa nos valores observados. Além disso, vale ressaltar aqui, que a medida obtida via Sonelastic é uma medida com uma confiabilidade maior, uma vez que o erro associado a essa medida não apresenta grandes variações como às aquelas obtidas via ensaio de tração, que podem apresentar variação maior que 50% entre uma medida e outra.

A Figura 4.26 traz imagens obtidas através do MEV no modo SE (*secondary-electrons*) mostram a superfície de fratura para uma amostra de cada liga após o ensaio de tração. Apenas com o valores da deformação na fratura (alongação, $\epsilon - \%$), e sabendo que o ensaio de tração é um ensaio que proporciona carregamento monotônico (uniaxial) crescente, seria possível dizer que as amostras sofreram fratura dúctil, típica desse tipo de ensaio [98, 120, 128, 141, 143, 144]. Porém a observação da superfície de fratura confirma o pressuposto. Não é possível observar os grãos devida a alta deformação pela qual eles passaram, porém é possível observar, aproximadamente no centro, alvéolos (dimples), ambos característicos de fratura dúctil.

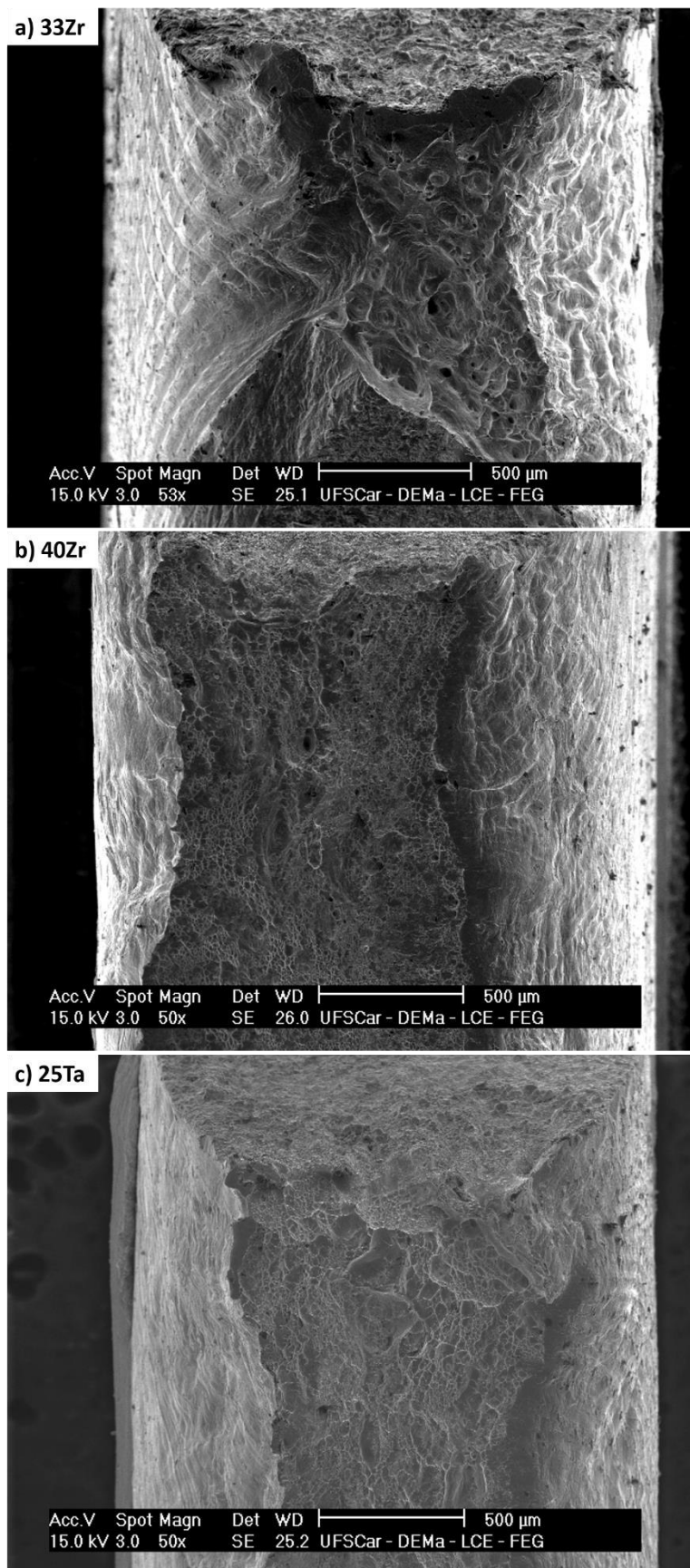


Figura 4.26 – Imagem da superfície de fratura dos corpos de prova utilizados no ensaio de tração para as amostras, na condição HR, (a) 33Zr, (b) 40Zr e (c) 25Ta.

4.4.2 Análise Térmica de DSC

A figura 4.27 é um termograma de DSC para as ligas 33Zr, 25Ta e 40Zr. Como descrito na seção Materiais E Métodos, essas ligas foram submetidos a um tratamento térmico para promover a precipitação da fase α e assim ser possível a detecção da temperatura β -*transus*.

Observava-se nessa figura que existem dois picos endotérmicos, característico de decomposição de fase. O primeiro deles ocorre, com as devidas diferenças de liga para liga, entre 900 e 750 °C e o segundo entre 480 e 350 °C.

O primeiro pico endotérmico, trata-se da decomposição da fase α ($\alpha \rightarrow \beta$) e está ligeiramente próximo à temperatura β -*transus* encontrada na simulação termodinâmica, como pode ser observado na Tabela 4.12. A pequena variação ocorre, pois, o aquecimento ao qual as amostras são submetidas, embora a taxa de aquecimento utilizado no ensaio de DSC seja de 10 °C/min, não é a condição de equilíbrio a qual é considerado pelo software ThermoCalc.

Sobre o segundo pico endotérmico, como as ligas possuem alto teor de elementos betagênicos, e conseqüentemente grande segregação, pode ser que seja referente a decomposição da fase β ($\beta \rightarrow \beta' + \beta$), através da nucleação e crescimento, onde a fase β' possui maior teor dos elementos com maior ponto de fusão, Nb e Ta. Se analisada a simulação termodinâmica, é possível ver que existe a decomposição de β em β' em temperaturas mais elevadas (ver no apêndice A as figuras 6.3, 6.5 e 6.6). Porém, para verificação seria necessário a realização de um XRD antes e depois da análise térmica via DSC, bem como verificação da microestrutura via MEV e TEM.

Tabela 4.12 – Valores da temperatura β -*transus* obtidos por análise térmica (DSC) e obtidos através de simulação termodinâmica (ThermoCalc) para as ligas 33Zr, 25Ta e 40Zr.

	33Zr	25Ta	40Zr
DSC β-<i>Transus</i> (°C)	480	470	455
Thermocalc β-<i>Transus</i> (°C)	471	490	462

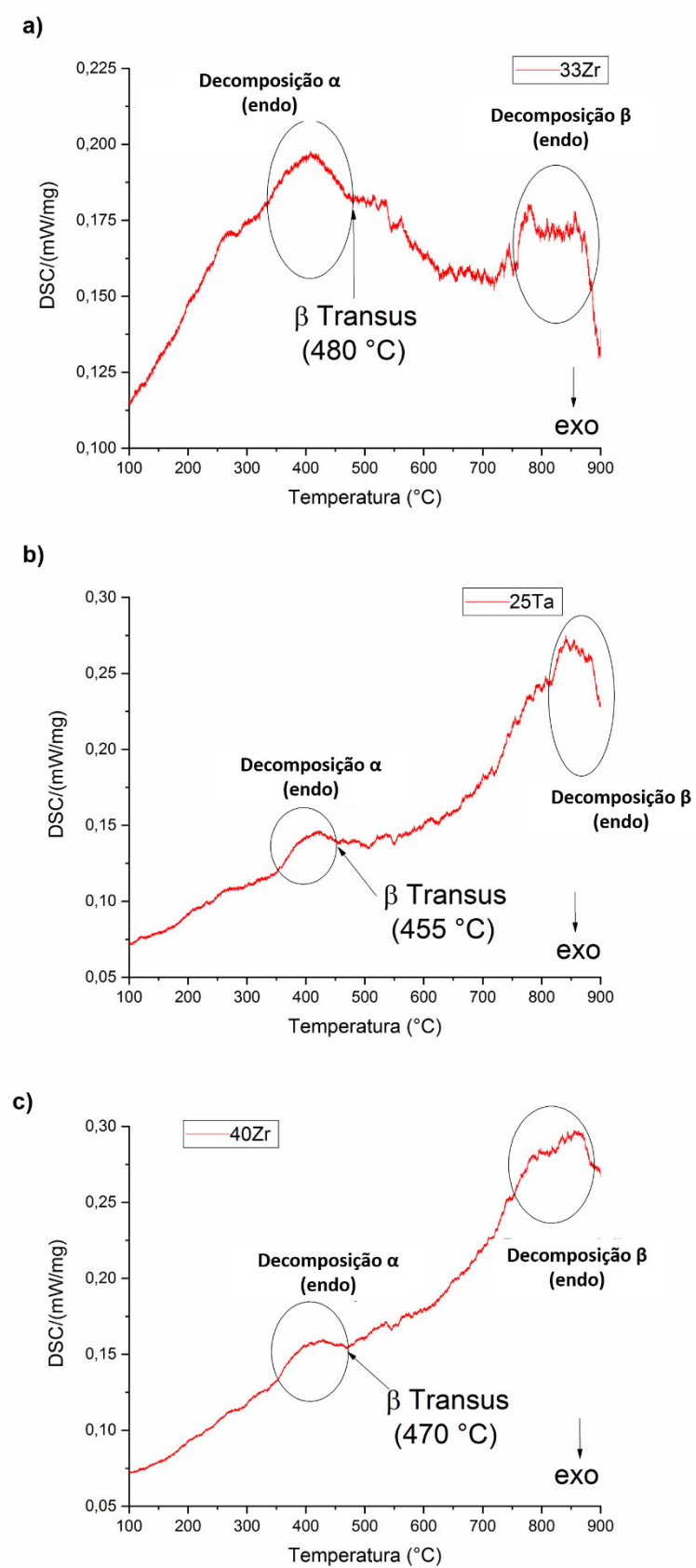


Figura 4.27 – Termograma de DSC para as ligas 33Zr, 25Ta e 40Zr.

4.4.3 Ensaios de Biocompatibilidade

A Figura 4.28 traz a representação gráfica dos resultados obtidos nos ensaios de viabilidade e adesão celular.

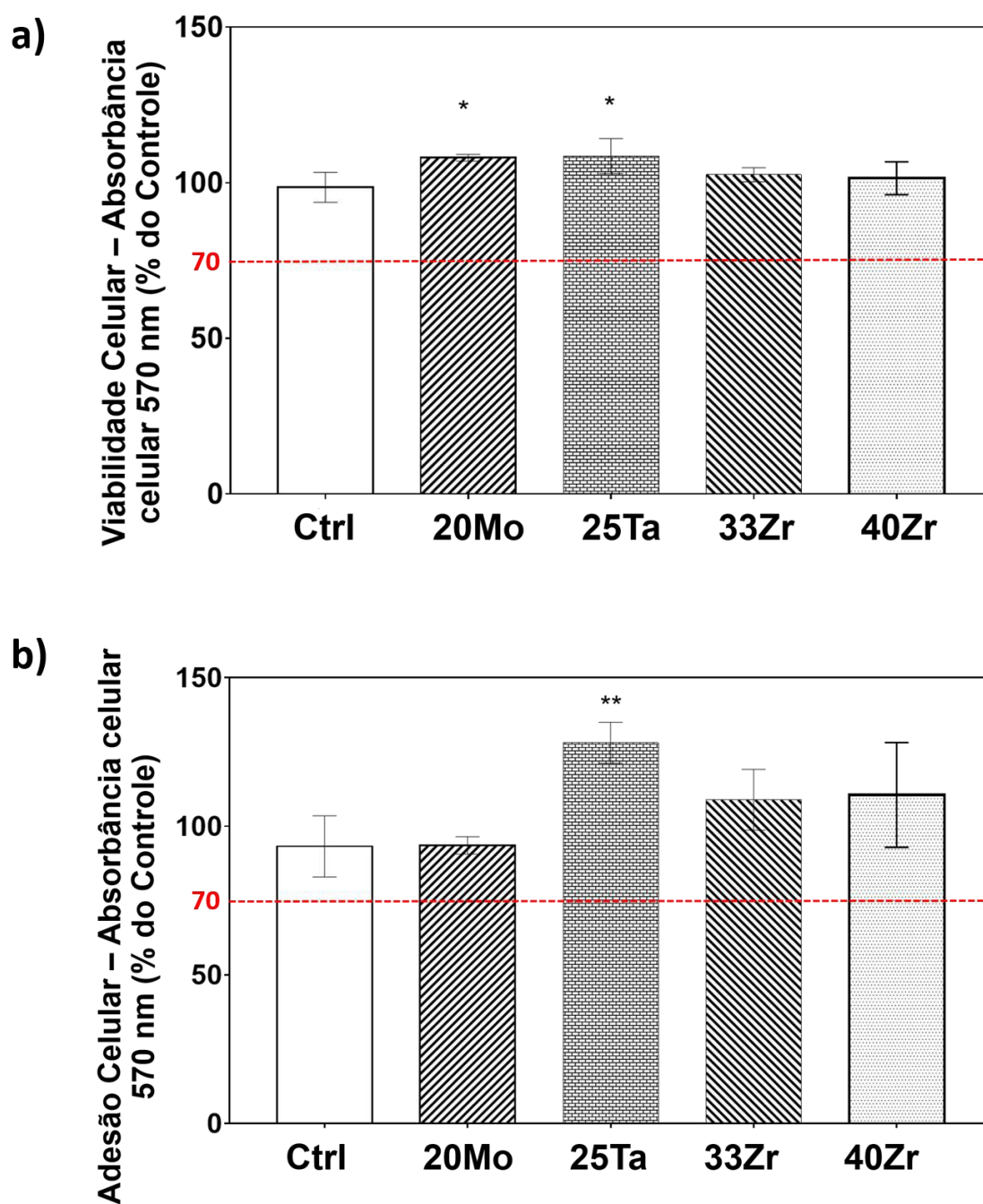


Figura 4.28 - Comparação entre o grupo de controle (Ctrl) e as ligas Ti-20Nb-20Zr-20Ta-20Mo (20Mo), Ti-25Nb-25Zr-25Ta (25Ta), Ti-33Nb-33Zr (33Zr) e Ti-40Nb-40Zr (40Zr) para o ensaio a) de viabilidade celular e b) adesão celular.

Através da Figura 4.28 é possível observar que em ambos os ensaios, as ligas aqui estudadas apresentam percentual de absorvência igual ou superior ao controle e todas elas apresentaram absorvência acima de 70%, logo, se considerado apenas a ISO:10993-5 elas não demonstraram citotoxicidade significativa e apresentam resultados relativos ao ensaio de adesão celular que demonstram que elas possuem potencial primário para utilização como biomateriais. Ainda nesse sentido, existem estudos sobre viabilidade celular, variando o teor de elementos de liga, para diversos sistemas que concordam com os resultados observados neste trabalho, dentre os quais podemos citar: Ti-Nb; Ti-Nb-Zr, Ti-Ta-Zr, Ti-Nb-Zr-Ta e Ti-Nb-Zr-Ta-Mo [140, 145–148].

Para efeito de comparação, falando das duas ligas mais utilizadas como implantes no Brasil, o aço inoxidável austenítico 316L (ASTM F-138) e a liga Ti-6Al-4V (Ti64), enquanto o 316L não apresenta ação citotóxica, sendo o seu principal problema os elementos que a constitui, como discutido na introdução, e a incapacidade de gerar integração óssea (osseointegração), o Ti-6Al-4V demonstra ação citotóxica, uma vez que apresenta absorvência menor que 70% no teste de viabilidade celular corroborando com um dos objetivos deste trabalho, que é o desenvolvimento de ligas biocompatíveis para utilização como implante [149–151].

É importante ressaltar que esse é um teste preliminar, e que ele sozinho não pode afirmar se a liga é ou não citotóxica, uma vez que existem demasiadas críticas a esse ensaio na literatura, sugerindo por exemplo que existe interferência química, não diz nada a respeito do estado da célula após o ensaio (se ela ainda é funcional ou não), toxicidade do próprio ensaio, e dentre outros, que as mitocôndrias não são a única fonte de redução do MTT [94, 152–159].

4.4.4 Considerações Finais

Ter descoberto através deste projeto ligas β multicomponentes, como a liga Ti-40Nb-40Zr com módulo de elasticidade, $E = 41$ GPa (muito próximo ao módulo do osso humano de 30 GPa), abre perspectivas tecnológicas importantes para o desenvolvimento e produção em um futuro próximo, de implantes ortopédicos e ortodônticos com biocompatibilidade mecânica e química superiores às das ligas metálicas aplicadas comercialmente nos dias atuais (Ti comercialmente puro – cp; liga Ti-6Al-4V e Aços Inoxidáveis 316 – ASTM F138), cujos módulos de elasticidade são muito mais altos que o do osso (de 100 a 220 GPa).

Os resultados deste projeto mostram que ligas de média entropia ($\Delta S_{25Ta} = 1,283R$) favorecem uma combinação de baixo módulo de elasticidade com alta resistência mecânica, uma vez que esta combinação de propriedades é um dos desafios e entraves para viabilizar a aplicação de ligas β multicomponentes como implantes.

Pode-se confirmar através dos resultados e comparando-se com ligas equiatômicas da literatura, que as ligas de alta entropia ($\Delta S > 1,5R$), apesar de estabilizarem a fase β (diminuição da β -*transus* em relação ao Ti puro), apresentam características de ligas refratárias, elevando o módulo de elasticidade, tornando-o comparável ou maior que o Ti puro e a liga Ti-6Al-4V ($E = 110 - 150$ GPa), afastando as ligas equiatômico das aplicações biomédicas.

A adição de elementos de liga em ligas β multicomponentes, aumenta o efeito de solução sólida, aumentando a entropia e, conseqüentemente, aumenta o valor do módulo de elasticidade, mas esse efeito é mais significativo para valores $\Delta S > 1,5$ (ligas de alta entropia). Essa tendência é observada tanto na condição fundida (AC) como na condição laminada a quente (HR). Por exemplo, temos: Ti-40Nb-40Zr E (GPa) é igual a (63) AC e (41) HR, Ti-25Nb-25Zr-25Ta E (GPa) é igual a (73)AC e (59)HR e Ti-20Nb-20Zr-20Ta-20Mo, E (GPa) é igual a (88)AC. Em relação às ligas equimássicas, houve um aumento significativo da microdureza na condição AC, de 247 (33Zr), 323 (25Ta), e 453 HV (20Mo), conforme o aumento da variação de entropia e do número de elementos: Ti-33Nb-33Zr (ternária), Ti-25Nb-25Zr-25Ta (quaternária) e Ti-20Nb-20Zr-20-Ta-20Mo (quinária), respectivamente.

A Tabela 4.12 apresenta um compilado, para todas as ligas estudadas nesse trabalho, com os valores de parâmetro de rede (a , Å), módulo de elasticidade (E , GPa), microdureza Vickers (HV), tamanho médio de grão (T.M.G., μm), variação de entropia (ΔS , J/K) e temperatura β -transus ($^{\circ}\text{C}$).

De acordo com as Figuras 4.23 (variação do módulo de elasticidade com β -transus e valores de ΔS) e 4.24 (variação do módulo de elasticidade com o parâmetro de rede, nas condições AC e HR, para as ligas selecionadas, 33Zr, 40Zr e 25Ta, pode-se confirmar que o módulo de elasticidade tem uma tendência de diminuição com o aumento do parâmetro de rede (Figura 4.24), mas para a liga quaternária (25Ta), ocorre uma pequena diminuição do parâmetro de rede com a diminuição do módulo de elasticidade na condição AC (Figura 4.24 a). Desta forma foi possível determinar nesse trabalho, que há uma faixa ótima de média entropia $1,1 < \Delta S < 1,3R$ que atua no sentido de diminuição das ligas β multicomponentes.

Pode-se concluir que os fatores que levam a diminuição do módulo de elasticidade em ligas β -estáveis são:

- i) Aumento do parâmetro de rede
- ii) Diminuição da β -transus para ligas ternárias e com valores de entropia perto de 1.
- iii) Otimização da composição da liga em regiões favoráveis no diagrama $B_o \times M_d$.
- iv) Para sistemas ternários, como o TiNbZr e o TiTaZr, buscar baixos valores da relação β_{TAP}
- v) Para ligas multicomponentes, mais que 3 elementos, buscar a faixa ótima de entropia ($1,1 < \Delta S < 1,3R$) ou com composições próximas a equimássicas. Por exemplo, temos para as ligas 25Ta e 20Mo (equimássicas), módulos de elasticidade iguais a 73 e 88 GPa, e para as ligas TiNbZrTa e TiNbZrTaMo equiatômicas temos 116 e 153 GPa.

Tabela 4.13 – Valores de parâmetro de rede (a , Å), módulo de elasticidade (E , GPa), microdureza Vickers (HV), tamanho médio de grão (T.M.G., μm), variação de entropia (ΔS , J/K) e temperatura β -*transus* ($^{\circ}\text{C}$) para as ligas deste trabalho e suas respectivas condições, as-cast (AC) e **hot rolled** (HR).

	20Zr	30Zr	33Zr	39Zr	40Zr	25Ta	20Mo
Parâmetro de Rede, CCC (Å)	3,3479 (AC) 3,3392 (HR)	3,3672 (AC) 3,3670 (HR)	3,3757 (AC) 3,3608 (HR)	3,3889 (AC) 3,3827 (HR)	3,3938 (AC) 3,3963 (HR)	3,3712 (AC) 3,3613 (HR)	3,3152 (AC) ---
Módulo de Elasticidade (GPa)	88 (AC) 66 (HR)	83 (AC) 65 (HR)	79 (AC) 59 (HR)	73 (AC) 69 (HR)	63 (AC) 42 (HR)	73 (AC) 59 (HR)	88 (AC) ---
Microdureza Vickers (HV)	206 (AC) 197 (HR)	239 (AC) 234 (HR)	247 (AC) 314 (HR)	228 (AC) 227 (HR)	262 (AC) 293 (HR)	323 (AC) 316 (HR)	453 (AC) ---
Tamanho Médio de Grão (μm)	(81 \pm 7)L ^e (79 \pm 10)T	(71 \pm 14)L ^e (57 \pm 53)T	(91 \pm 25)L ^e (85 \pm 25)T	(133 \pm 25)L ^e (71 \pm 21)T	(113 \pm 12)L ^e (126 \pm 49)T	(113 \pm 27)L ^e (78 \pm 10)T	---
β-Transus ($^{\circ}\text{C}$)	500	470	471	467	462	490	577
ΔS (R)	0,96	1,06	1,04	1,03	1,098	1,283	1,523

5 CONCLUSÃO

- O parâmetro β_{TAP} (*ternary alloy parameter* – parâmetro de Ligas β ternárias), desenvolvida neste trabalho, é uma ferramenta prática e fácil para prever, em sistemas ternários, qual composição química poderá apresentar o menor módulo de elasticidade. Ela é descrita como $\beta_{TAP} = \frac{\sum \text{elementos } \alpha}{\sum \text{elementos } \beta}$
- A adição de Zr associada a um elemento betagênico, aumenta a fração relativa do elemento betagênico, o que aumenta, portanto, a estabilidade da fase β .
- A liga que apresentou o menor módulo de elasticidade obtido via Sonelastic, foi a liga 40Zr na condição HR. Enquanto que a liga que apresentou o menor valor de módulo via ensaio de tração foi a liga 33Zr na condição HR.
- Foi comprovado que o diagrama Bo x Md, de maneira geral, é um ótimo guia para a previsão de ligas β multicomponentes de baixo módulo de elasticidade, mas para altos valores de Bo e Md o diagrama ainda não está completo e não leva em conta a questão da entropia de ligas equimássicas e equiatômicas com estrutura CCC.
- A liga quaternária, 25Ta apresentou melhores resultados nos testes biológicos (ensaio de adesão e viabilidade celular), e melhor combinação de baixo módulo e alta resistência mecânica, demonstrando que é possível conciliar essas propriedades em β -Ti estáveis.
- Para ligas multicomponentes, mais que 3 elementos, buscar a faixa ótima de entropia ($1,1 < \Delta S < 1,3R$) ou com composições próximas a equimássicas. Para as ligas 25Ta e 20Mo (equimássicas) temos $E = 73$ e 88 GPa, e para as ligas TiNbZrTa e TiNbZrTaMo equiatômicas $E = 116$ e 153 GPa.
- Todas as ligas foram iguais ou melhores que o controle no teste de viabilidade e adesão celular.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar um estudo mais aprofundado sobre as propriedades mecânicas, mais especificamente ensaios de tração e resistência a fadiga, com abundância de corpos de prova para validação dos resultados por meio de análise estatística.
- Fazer um levantamento sistematizado de composições de ligas β - multicomponentes, comparando-se os valores do módulo obtidos em diversos sistemas relacionando-os com a entropia e outros parâmetros.
- Aprofundar a caracterização microestrutural por MEV - EBSD e/ou TEM – ASTAR.
- Realizar estudo amplo para verificação e validação de biocompatibilidade e bioatividade.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] RATNER, B.D. et al. **Biomaterials science: an introduction to materials in medicine**. Oxford: Academic Press, 2004.
- [2] PARK, J., LAKES, R.S. **Biomaterials: an introduction**. 3rd^a ed. New York: 2007.
- [3] CHEN, L.-Y.; CUI, Y.-W.; ZHANG, L.-C. Recent Development in Beta Titanium Alloys for Biomedical Applications. **Metals**, 10, 9, 1139, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/met10091139>>.
- [4] P. Davidson, J.A., Kovacs. **Biocompatible Low Modulus Titanium Alloy for Medical Implants**. U.S. Patent 5169597. 1992.
- [5] UNITED NATIONS, DEPARTMENT OF ECONOMIC AND SOCIAL AFFAIRS, P.D. **World population prospects 2019**. New York: 2019.
- [6] ONU. **World Population Prospects 2022**. Acesso em: Apr. 15, 2023.
- [7] WORLD POPULATION. **World Population**.
- [8] INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Em 2019 expectativa de vida era de 76,6 anos**.
- [9] BBC NEWS BRASIL. **Brasileiro perdeu quase 2 anos de expectativa de vida na pandemia, e 2021 deve ser pior, diz demógrafa de Harvard**.
- [10] INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Projeção da população do Brasil e das unidades da Federação**.
- [11] ANDRADE, S.S.C. de A.; JORGE, M.H.P. de M. Estimativa de sequelas físicas em vítimas de acidentes de transporte terrestre internadas em hospitais do Sistema Único de Saúde. **Revista Brasileira de Epidemiologia**, 19, 1, 100–111, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/1980-5497201600010009>>.
- [12] LÍDER, S. **Relatório anual 2020 - Segurado Líder**.
- [13] MINISTÉRIO DA INFRAESTRUTURA. **Registro Nacional de Acidentes e Estatísticas de Trânsito**.
- [14] KUMAR, N.; ARORA, N.C.; DATTA, B. Bearing surfaces in hip replacement – Evolution and likely future. **Medical Journal Armed Forces India**, 70, 4, 371–376, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mjafi.2014.04.015>>.
- [15] ABDEL-HADY GEPREEL, M.; NIINOMI, M. Biocompatibility of Ti-alloys for

- long-term implantation. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, 20, 407–415, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmbbm.2012.11.014>>.
- [16] KURTZ, S. et al. Projections of Primary and Revision Hip and Knee Arthroplasty in the United States from 2005 to 2030. **The Journal of Bone & Joint Surgery**, 89, 4, 780–785, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2106/JBJS.F.00222>>.
- [17] SCHWARTZ, A.M. et al. Projections and Epidemiology of Revision Hip and Knee Arthroplasty in the United States to 2030. **The Journal of Arthroplasty**, 35, 6, S79–S85, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.arth.2020.02.030>>.
- [18] RIDZWAN, M.I.Z. et al. Problem of Stress Shielding and Improvement to the Hip Implant Designs: A Review. **Journal of Medical Sciences**, 7, 3, 460–467, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3923/jms.2007.460.467>>.
- [19] KURODA, P.A.B. et al. The Effect of Solution Heat Treatment Temperature on Phase Transformations, Microstructure and Properties of Ti-25Ta-xZr Alloys Used as a Biomaterial. **Journal of Materials Engineering and Performance**, 29, 4, 2410–2417, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11665-020-04770-5>>.
- [20] SANTOS, R.F.M.; RICCI, V.P.; AFONSO, C.R.M. Influence of Swaging on Microstructure, Elastic Modulus and Vickers Microhardness of β Ti-40Nb Alloy for Implants. **Journal of Materials Engineering and Performance**, 30, 5, 3363–3369, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11665-021-05706-3>>.
- [21] CHAVES, J.A.M. et al. An exploratory study of TiO₂-based multicomponent nanotubes on TiFeNbSn ultrafine eutectic alloy. **Surface and Coatings Technology**, 407, 126765, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126765>>.
- [22] CORDEIRO, J.M.; BARÃO, V.A.R. Is there scientific evidence favoring the substitution of commercially pure titanium with titanium alloys for the manufacture of dental implants? **Materials Science and Engineering: C**, 71, 1201–1215, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2016.10.025>>.

- [23] LIN, D.J.; CHERN LIN, J.H.; JU, C.P. Structure and properties of Ti–7.5Mo–xFe alloys. **Biomaterials**, 23, 8, 1723–1730, 2002. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9612\(01\)00233-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9612(01)00233-2)>.
- [24] NAVARRO, M. et al. Biomaterials in orthopaedics. **Journal of The Royal Society Interface**, 5, 27, 1137–1158, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1098/rsif.2008.0151>>.
- [25] KURODA, D. et al. Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials. **Materials Science and Engineering: A**, 243, 1–2, 244–249, 1998. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(97\)00808-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00808-3)>.
- [26] GEETHA, M. et al. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. **Progress in Materials Science**, 54, 3, 397–425, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.06.004>>.
- [27] WAPNER, K.L. Implications of Metallic Corrosion in Total Knee Arthroplasty. **Clinical Orthopaedics and Related Research**, 271, 12–20, 1991. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1097/00003086-199110000-00004>>.
- [28] BASKETTER, D.A. et al. Nickel, cobalt and chromium in consumer products: a role in allergic contact dermatitis? **Contact Dermatitis**, 28, 1, 15–25, 1993. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1111/j.1600-0536.1993.tb03318.x>>.
- [29] FROST, H.M. Wolff's Law and Bone's Structural Adaptations to Mechanical Usage: An overview for Clinicians. **Angle Orthodontist**, 64, 174–188, 1994.
- [30] BAUER, S. et al. Engineering biocompatible implant surfaces. **Progress in Materials Science**, 58, 3, 261–326, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.09.001>>.
- [31] NIINOMI, M.; NAKAI, M. Titanium-Based Biomaterials for Preventing Stress Shielding between Implant Devices and Bone. **International Journal of Biomaterials**, 2011, 1–10, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1155/2011/836587>>.
- [32] FONSECA, K.B.; PEREIRA, H.H.; SILVA, S.N. Avaliação de Falhas em Implantes Metálicos Coxo-Femoral e Joelho Retirados de Pacientes.

- Revista Matéria**, 10, 3, 470–480, 2005. Disponível em: <<http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10685/>>.
- [33] YUMAK, N.; ASLANTAŞ, K. A review on heat treatment efficiency in metastable β titanium alloys: the role of treatment process and parameters. **Journal of Materials Research and Technology**, 9, 6, 15360–15380, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.10.088>>.
- [34] WEISS, I.; SEMIATIN, S.L. Thermomechanical processing of beta titanium alloys—an overview. **Materials Science and Engineering: A**, 243, 1–2, 46–65, 1998. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(97\)00783-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00783-1)>.
- [35] SANTOS, R.F.M. **Influência da taxa de resfriamento no módulo de elasticidade de ligas beta Ti e obtenção de diagramas CCT**. . Universidade Federal de São Carlos, 2019. Disponível em: <<https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/14244>>.
- [36] TANG, X.; AHMED, T.; RACK, H.J. Phase Transformation in Ti-Nb-Ta and Ti-Nb-Ta-Zr. **Journal of Materials Science**, 35, 7, 1805–1811, 2000. Disponível em: <<http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1023/A:1004792922155>>.
- [37] GAO, M.C. et al. **High-Entropy alloy: fundamentals and applications**. Switzerland: Springer International Publishing, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-27013-5>>.
- [38] MORINAGA, M.; YUKAWA, H. Alloy design with the aid of molecular orbital method. **Bulletin of Materials Science**, 20, 6, 805–815, 1997. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF02747420>>.
- [39] ABDEL-HADY, M.; HINOSHITA, K.; MORINAGA, M. General approach to phase stability and elastic properties of β -type Ti-alloys using electronic parameters. **Scripta Materialia**, 55, 5, 477–480, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.04.022>>.
- [40] LÜTJERING, G.; WILLIAMS, J.C. **Titanium**. Berlin: Springer, 2007.
- [41] OSHIDA, Y. **Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials**. 2nd^a ed. Kidlington: Elsevier Ltd, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/C2011-0-07805-5>>.
- [42] LEYENS, C.; PEETERS, M. **Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications**. Wiley-VCH, 2005.

- [43] LIU, X.; CHU, P.; DING, C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, 47, 3–4, 49–121, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mser.2004.11.001>>.
- [44] MORINAGA, MASAHIKO; YUKAWA, T.; SONE, K.; ADACHI, H. Theoretical Design of Titanium Alloys. In: SIXTH WORLD CONFERENCE ON TITANIUM. 1988.
- [45] HON, Y.-H.; WANG, J.-Y.; PAN, Y.-N. Composition/Phase Structure and Properties of Titanium-Niobium Alloys. **MATERIALS TRANSACTIONS**, 44, 11, 2384–2390, 2003. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2320/matertrans.44.2384>>.
- [46] HO, W.; JU, C.; CHERN LIN, J.. Structure and properties of cast binary Ti–Mo alloys. **Biomaterials**, 20, 22, 2115–2122, 1999. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9612\(99\)00114-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9612(99)00114-3)>.
- [47] SANTOS, R.F.M.; RICCI, V.P.; AFONSO, C.R.M. Continuous cooling transformation (CCT) diagrams of β Ti-40Nb and TMZF alloys and influence of cooling rate on microstructure and elastic modulus. **Thermochimica Acta**, 717, 179341, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2022.179341>>.
- [48] LEE, C.M.; JU, C.P.; CHERN LIN, J.H. Structure-property relationship of cast Ti-Nb alloys. **Journal of Oral Rehabilitation**, 29, 4, 314–322, 2002. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1046/j.1365-2842.2002.00825.x>>.
- [49] BANERJEE, S.; MUHOPADHYAY, P. **Phase transformation: examples from titanium and zirconium alloys**. 1st^a ed. Oxford: Elsevier Science, 2007.
- [50] NAG, S. **Influence of beta instabilities on the early stages of nucleation and growth of alpha in beta titanium alloys**. . The Ohio State University, 2008. Disponível em: <<https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2008PhDT.....11N>>.
- [51] BANUMATHY, S.; MANDAL, R.K.; SINGH, A.K. Structure of orthorhombic martensitic phase in binary Ti–Nb alloys. **Journal of Applied Physics**, 106, 9, 093518, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.3255966>>.
- [52] LAHEURTE, P.; EBERHARDT, A.; PHILIPPE, M.J. Influence of the

- microstructure on the pseudoelasticity of a metastable beta titanium alloy. **Materials Science and Engineering: A**, 396, 1–2, 223–230, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2005.01.022>>.
- [53] ASM. **Materials properties handbook: titanium alloy**. ASM International, 1994.
- [54] BÖNISCH, M. et al. Thermal stability and phase transformations of martensitic Ti–Nb alloys. **Science and Technology of Advanced Materials**, 14, 5, 055004, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/1468-6996/14/5/055004>>.
- [55] BLACKBURN, M.; WILLIAMS, J.C. Phase Transformation in Ti–Mo and Ti–V alloys. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, 242, 2462–2469, 1968.
- [56] DOBROMYSLOV, A.; ELKIN, V.. Martensitic transformation and metastable β -phase in binary titanium alloys with d-metals of 4–6 periods. **Scripta Materialia**, 44, 6, 905–910, 2001. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6462\(00\)00694-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6462(00)00694-1)>.
- [57] HICKMAN, B.S. The formation of omega phase in titanium and zirconium alloys: A review. **Journal of Materials Science**, 4, 6, 554–563, 1969. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF00550217>>.
- [58] AFONSO, C.R.M.; FERRANDINI, P.L.; CARAM, R. Hardening Mechanism through Phase Separation of Beta Ti-35Nb-7Zr-5Ta and Ti-35Nb-7Ta Alloys. **MRS Proceedings**, 1487, imrc12-s4b-o015, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1557/opl.2012.1526>>.
- [59] ZHOU, Y. et al. Influence of Zr content on phase transformation, microstructure and mechanical properties of Ti_{75-x}Nb₂₅Zr_x (x=0–6) alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, 486, 1–2, 628–632, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.07.006>>.
- [60] ZHENG, Y. et al. The effect of alloy composition on instabilities in the β phase of titanium alloys. **Scripta Materialia**, 116, 49–52, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.01.024>>.
- [61] ABDEL-HADY, M. et al. Phase stability change with Zr content in β -type Ti–Nb alloys. **Scripta Materialia**, 57, 11, 1000–1003, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.08.003>>.
- [62] MIN, X.H. et al. Effect of Fe and Zr additions on ω phase formation in β -

- type Ti–Mo alloys. **Materials Science and Engineering: A**, 497, 1–2, 74–78, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2008.06.018>>.
- [63] FERRANDINI, P.L. et al. Aging response of the Ti–35Nb–7Zr–5Ta and Ti–35Nb–7Ta alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, 433, 1–2, 207–210, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.06.094>>.
- [64] LI, Q. et al. Effect of Zr on super-elasticity and mechanical properties of Ti–24at% Nb–(0, 2, 4)at% Zr alloy subjected to aging treatment. **Materials Science and Engineering: A**, 536, 197–206, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2011.12.103>>.
- [65] INAEKYAN, K. et al. Comparative study of structure formation and mechanical behavior of age-hardened Ti–Nb–Zr and Ti–Nb–Ta shape memory alloys. **Materials Characterization**, 103, 65–74, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2015.03.016>>.
- [66] KIM, J.I. et al. Shape memory characteristics of Ti–22Nb–(2–8)Zr(at.%) biomedical alloys. **Materials Science and Engineering: A**, 403, 1–2, 334–339, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2005.05.050>>.
- [67] KIM, K.M.; KIM, H.Y.; MIYAZAKI, S. Effect of Zr Content on Phase Stability, Deformation Behavior, and Young's Modulus in Ti–Nb–Zr Alloys. **Materials**, 13, 2, 476, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/ma13020476>>.
- [68] GASIK, M.; YU, H. Phase equilibria and thermal behavior of Biomedical Ti–Nb–Zr alloy. In: 17TH PLANSEE SEMINAR. Reuter: 2009. p. 29.
- [69] TOKUNAGA, T. et al. Thermodynamic Calculation of Phase Equilibria in the Nb–Ni–Ti–Zr Quaternary System. **MATERIALS TRANSACTIONS**, 48, 2, 89–96, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2320/matertrans.48.89>>.
- [70] LUO, X. et al. Effect of silicon content on the microstructure evolution, mechanical properties, and biocompatibility of β -type TiNbZrTa alloys fabricated by laser powder bed fusion. **Biomaterials Advances**, 133, 112625, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2021.112625>>.
- [71] GONZALEZ, E.D. et al. Impact of Zr content on the nanostructure,

- mechanical, and tribological behaviors of β -Ti-Nb-Zr ternary alloy coatings. **Thin Solid Films**, 721, 138565, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138565>>.
- [72] LOURES, F.B. et al. Custo- efetividade do tratamento cirúrgico da fratura do quadril em idosos no Brasil. **Revista Brasileira de Ortopedia**, 50, 1, 38–42, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rbo.2014.04.002>>.
- [73] MOLCHANOVA, E.K. **Phase diagrams of titanium alloys**. Jerusalem: Israel Program for Scientific Translations, 1965.
- [74] TANG, Z. et al. Designing High Entropy Alloys with Dual fcc and bcc Solid-Solution Phases: Structures and Mechanical Properties. **Metallurgical and Materials Transactions A**, 50, 4, 1888–1901, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11661-019-05131-1>>.
- [75] BANERJEE, S.; MUHOPADHYAY, P. **Phase Transformations - Examples from Titanium and Zirconium Alloys**. Oxford: Elsevier Science, 2007. v. 12. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1470-1804\(07\)X8038-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1470-1804(07)X8038-6)>.
- [76] YAN, X.-H.; MA, J.; ZHANG, Y. High-throughput screening for biomedical applications in a Ti-Zr-Nb alloy system through masking co-sputtering. **Science China Physics, Mechanics & Astronomy**, 62, 9, 996111, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11433-019-9387-7>>.
- [77] ZHANG, Y. et al. Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys. **Advanced Engineering Materials**, 10, 6, 534–538, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/adem.200700240>>.
- [78] IJIMA, Y. et al. Design and development of Ti–Zr–Hf–Nb–Ta–Mo high-entropy alloys for metallic biomaterials. **Materials & Design**, 202, 109548, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109548>>.
- [79] WANG, S.-P.; XU, J. TiZrNbTaMo high-entropy alloy designed for orthopedic implants: As-cast microstructure and mechanical properties. **Materials Science and Engineering: C**, 73, 80–89, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2016.12.057>>.
- [80] MOTALLEBZADEH, A. et al. Microstructural, mechanical and electrochemical characterization of TiZrTaHfNb and Ti_{1.5}ZrTa_{0.5}Hf_{0.5}Nb_{0.5} refractory high-entropy alloys for biomedical

- applications. **Intermetallics**, 113, 106572, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2019.106572>>.
- [81] BERGER, J.E. et al. Formation of self-ordered oxide nanotubes layer on the equiatomic TiNbZrHfTa high entropy alloy and bioactivation procedure. **Journal of Alloys and Compounds**, 865, 158837, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158837>>.
- [82] TODAI, M. et al. Novel TiNbTaZrMo high-entropy alloys for metallic biomaterials. **Scripta Materialia**, 129, 65–68, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.10.028>>.
- [83] HORI, T. et al. Development of non-equiatomic Ti-Nb-Ta-Zr-Mo high-entropy alloys for metallic biomaterials. **Scripta Materialia**, 172, 83–87, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.07.011>>.
- [84] LILENSTEN, L. et al. Design and tensile properties of a bcc Ti-rich high-entropy alloy with transformation-induced plasticity. **Materials Research Letters**, 5, 2, 110–116, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/21663831.2016.1221861>>.
- [85] WANG, L. et al. Microstructure and mechanical properties of cold-rolled TiNbTaZr biomedical β titanium alloy. **Materials Science and Engineering: A**, 490, 1–2, 421–426, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2008.03.003>>.
- [86] TORRENTO, J.E. et al. Development of non-equiatomic Bio-HEAs based on TiZrNbTa-(Mo and Mn). **APL Materials**, 10, 8, 081113, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/5.0100465>>.
- [87] LEE, Y.-S. et al. Wear transition of solid-solution-strengthened Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr alloys by interstitial oxygen for biomedical applications. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, 51, 398–408, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmbbm.2015.07.001>>.
- [88] ASRI, R.I.M. et al. Corrosion and surface modification on biocompatible metals: A review. **Materials Science and Engineering: C**, 77, 1261–1274, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2017.04.102>>.
- [89] COSTA, B.C. et al. Vanadium ionic species from degradation of Ti-6Al-4V metallic implants: In vitro cytotoxicity and speciation evaluation. **Materials**

- Science and Engineering: C**, 96, 730–739, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2018.11.090>>.
- [90] ISTIFLI, E. S.; ILA, H.B. **Cytotoxicity - Definition, Identification, and Cytotoxic Compounds**. 1.^a ed. London: IntechOpen, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.77899>>.
- [91] BALTATU, M.S. et al. New Titanium Alloys, Promising Materials for Medical Devices. **Materials**, 14, 20, 5934, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/ma14205934>>.
- [92] WILLIAMS, D.F. Assessing the triad of biocompatibility, medical device functionality and biological safety. **MEDICAL DEVICES & SENSORS**, 4, 1, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/mds3.10150>>.
- [93] KHALILI, A.; AHMAD, M. A Review of Cell Adhesion Studies for Biomedical and Biological Applications. **International Journal of Molecular Sciences**, 16, 8, 18149–18184, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/ijms160818149>>.
- [94] MOSMANN, T. Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: Application to proliferation and cytotoxicity assays. **Journal of Immunological Methods**, 65, 1–2, 55–63, 1983. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0022-1759\(83\)90303-4](http://dx.doi.org/10.1016/0022-1759(83)90303-4)>.
- [95] BERRIDGE, M. V.; HERST, P. M.; TAN, A. S. Tetrazolium dyes as tools in cell biology: New insights into their cellular reduction. 2005. p. 127–152. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1387-2656\(05\)11004-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1387-2656(05)11004-7)>.
- [96] INTERNATIONAL STANDARDS ORGANIZATION. **ISO:10993-5: Biological evaluation of medical devices—Part 5: Tests for in vitro cytotoxicity**. 3^a ed. Geneve, Switzerland: 2009.
- [97] YANG, N. et al. Temperature Tolerance Electric Cell-Substrate Impedance Sensing for Joint Assessment of Cell Viability and Vitality. **ACS Sensors**, 6, 10, 3640–3649, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acssensors.1c01211>>.
- [98] CALLISTER, W.D.; RETHWISH, D.G. **Materials science and engineering: an introduction**. 9th^a ed. Hoboken: Wiley-VCH, 2014.
- [99] ASTM: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E1019: Standard Test Methods for Determination of Carbon, Sulfur, Nitrogen, and Oxygen in Steel, Iron, Nickel, and Cobalt Alloys by**

- Various Combustion and Inert Gas Fusion Techniques.** ASTM International, 2018.
- [100] ASTM. **ASTM E1876-15: Standard test method for dynamic Young's modulus, shear modulus, and Poisson's ratio by impulse excitation of vibration.** West Conshohocken: ASTM International, 2015.
- [101] GARCIA et al. **Ensaio dos Materiais.** 2nd^a ed. LTC, 2012.
- [102] ASTM. **ASTM E384-17: Standard Method for Microindentation Hardness of Materials.** West Conshohocken: ASTM International, 2017.
- [103] **CRC Handbook of Chemistry and Physics.** CRC Press, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1201/9781315380476>>.
- [104] TAKAHASHI, M.; KIKUCHI, M.; OKUNO, O. Grindability of Dental Cast Ti-Zr Alloys. **MATERIALS TRANSACTIONS**, 50, 4, 859–863, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2320/matertrans.MRA2008403>>.
- [105] XU, Y.; ZHAO, S.; CAI, Y. Design, preparation and performance research of β -type Ti-Mo-Nb-Zr alloy. **Applied Physics A**, 128, 5, 426, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s00339-022-05538-5>>.
- [106] QIN, P. et al. Corrosion behavior and mechanism of selective laser melted Ti35Nb alloy produced using pre-alloyed and mixed powder in Hank's solution. **Corrosion Science**, 189, 109609, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109609>>.
- [107] GRIB, S. V. et al. Development and Investigation of the Structure and Physical and Mechanical Properties of LowModulus Ti–Zr–Nb Alloys. **The Physics of Metals and Metallograph**, 115, 6, 600–608, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1134/S0031918X14030041>>.
- [108] PORTER, D.A.; EASTERLING, K.E.; SHERIF, M.Y. **Phase Transformations in Metals and Alloys.** 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1201/9781003011804>>.
- [109] BANERJEE, D.; PILCHAK, A.L.; WILLIAMS, J.C. Processing, Structure, Texture and Microtexture in Titanium Alloys. **Materials Science Forum**, 710, 66–84, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.710.66>>.
- [110] LEE, W.-S.; KAO, C.-H. Hot deformation behaviour and microstructural evolution of biomedical Ti-13Nb-13Zr alloy in high strain rate range. **Materials Science and Engineering: A**, 677, 230–239, 2016. Disponível em:

- em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2016.08.115>>.
- [111] MANTANI, Y.; TAJIMA, M. Phase transformation of quenched α'' martensite by aging in Ti–Nb alloys. **Materials Science and Engineering: A**, 438–440, 315–319, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2006.02.180>>.
- [112] CHAVES, J.M. et al. Influence of phase transformations on dynamical elastic modulus and anelasticity of beta Ti–Nb–Fe alloys for biomedical applications. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, 46, 184–196, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmbbm.2015.02.030>>.
- [113] HANADA, S.; MASAHASHI, N.; JUNG, T.K. Effect of stress-induced α'' martensite on Young's modulus of β Ti–33.6Nb–4Sn alloy. **Materials Science and Engineering: A**, 588, 403–410, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2013.09.053>>.
- [114] MA, X. et al. Stress-induced martensitic transformation in a β -solution treated Ti–10V–2Fe–3Al alloy during compressive deformation. **Materials Science and Engineering: A**, 801, 140404, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2020.140404>>.
- [115] MA, X. et al. Compressive deformation of a metastable β titanium alloy undergoing a stress-induced martensitic transformation: The role of β grain size. **Materials Science and Engineering: A**, 794, 139919, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2020.139919>>.
- [116] CHEN, N. et al. Stress-induced α'' martensitic phase transformation and martensitic twinning in a metastable β titanium alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, 859, 157809, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157809>>.
- [117] DOS SANTOS, R.F. et al. Assessment of β stabilizers additions on microstructure and properties of as-cast β Ti–Nb based alloys. **Journal of Materials Research and Technology**, 22, 3511–3524, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.12.144>>.
- [118] XIAO, J.F. et al. Role of stress-induced martensite on damage behavior in a metastable titanium alloy. **International Journal of Plasticity**, 146, 103103, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijplas.2021.103103>>.

- [119] AFONSO, C.R.M. et al. High resolution transmission electron microscopy study of the hardening mechanism through phase separation in a β -Ti–35Nb–7Zr–5Ta alloy for implant applications. **Acta Biomaterialia**, 6, 4, 1625–1629, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2009.11.010>>.
- [120] ZHOU, Y. et al. A design of Zr-rich body-centered cubic structured refractory complex concentrated alloy with outstanding tensile strength and ductility. **Materials Science and Engineering: A**, 874, 145091, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2023.145091>>.
- [121] LIU, Q. et al. α' Type Ti–Nb–Zr alloys with ultra-low Young's modulus and high strength. **Progress in Natural Science: Materials International**, 23, 6, 562–565, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.pnsc.2013.11.005>>.
- [122] THOEMMES, A. et al. Microstructure and lattice parameters of suction-cast Ti–Nb alloys in a wide range of Nb concentrations. **Materials Science and Engineering: A**, 818, 141378, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2021.141378>>.
- [123] AFONSO, C.R.M. et al. From Porous to Dense Nanostructured β -Ti alloys through High-Pressure Torsion. **Scientific Reports**, 7, 1, 13618, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41598-017-13074-z>>.
- [124] QUADROS, F. de F. et al. Preparation, structural and microstructural characterization of Ti-25Ta-10Zr alloy for biomedical applications. **Journal of Materials Research and Technology**, 8, 5, 4108–4114, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.07.020>>.
- [125] KURODA, P.A.B. et al. Preparation, structural, microstructural, mechanical, and cytotoxic characterization of Ti-15Nb alloy for biomedical applications. **Artificial Organs**, 44, 8, 811–817, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1111/aor.13624>>.
- [126] KURODA, P.A.B. et al. Effect of Thermomechanical Treatments on the Phases, Microstructure, Microhardness and Young's Modulus of Ti-25Ta-Zr Alloys. **Materials**, 12, 19, 3210, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/ma12193210>>.
- [127] KURODA, P.A.B. et al. Thermomechanical treatments influence on the phase composition, microstructure, and selected mechanical properties of

- Ti–20Zr–Mo alloys system for biomedical applications. **Journal of Alloys and Compounds**, 812, 152108, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152108>>.
- [128] WEI, Q. et al. Influence of oxygen content on microstructure and mechanical properties of Ti–Nb–Ta–Zr alloy. **Materials & Design**, 32, 5, 2934–2939, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2010.11.049>>.
- [129] ELIAS, L.M. et al. Microstructural and mechanical characterization of biomedical Ti–Nb–Zr(–Ta) alloys. **Materials Science and Engineering: A**, 432, 1–2, 108–112, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2006.06.013>>.
- [130] RADUCANU, D. et al. β -Phase Stability of Two Biomedical β -Titanium Alloys During Severe Plastic Deformation. **JOM**, 72, 8, 2937–2948, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11837-020-04235-z>>.
- [131] ANGELESCU, M.L. et al. Effects of Cold Rolling Deformation and Solution Treatment on Microstructural, Mechanical, and Corrosion Properties of a Biocompatible Ti-Nb-Ta-Zr Alloy. **Metals**, 12, 2, 248, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/met12020248>>.
- [132] NAGASE, T. et al. Microstructure of equiatomic and non-equiatomic Ti-Nb-Ta-Zr-Mo high-entropy alloys for metallic biomaterials. **Journal of Alloys and Compounds**, 753, 412–421, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.04.082>>.
- [133] ISHIMOTO, T. et al. Development of TiNbTaZrMo bio-high entropy alloy (BioHEA) super-solid solution by selective laser melting, and its improved mechanical property and biocompatibility. **Scripta Materialia**, 194, 113658, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.113658>>.
- [134] HUA, N. et al. Mechanical, corrosion, and wear properties of biomedical Ti–Zr–Nb–Ta–Mo high entropy alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, 861, 157997, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157997>>.
- [135] LI, Z. et al. Design of TiZrNbTa multi-principal element alloys with outstanding mechanical properties and wear resistance. **Materials Science and Engineering: A**, 845, 143203, 2022. Disponível em:

- <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2022.143203>>.
- [136] XIANG, T. et al. Phase-tunable equiatomic and non-equiatomic Ti-Zr-Nb-Ta high-entropy alloys with ultrahigh strength for metallic biomaterials. **Journal of Materials Science & Technology**, 117, 196–206, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmst.2021.12.014>>.
- [137] MOHSIN TALIB MOHAMMED, ZAHID A. KHAN, A.N.S. Beta Titanium Alloys: The Lowest Elastic Modulus for Biomedical Applications: A Review. **International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering**, 8, 821–827, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/doi.org/10.5281/zenodo.1094481>>.
- [138] KURODA, P.A.B.; BUZALAF, M.A.R.; GRANDINI, C.R. Effect of molybdenum on structure, microstructure and mechanical properties of biomedical Ti-20Zr-Mo alloys. **Materials Science and Engineering: C**, 67, 511–515, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2016.05.053>>.
- [139] NGUYEN, V.T. et al. A novel quaternary equiatomic Ti-Zr-Nb-Ta medium entropy alloy (MEA). **Intermetallics**, 101, 39–43, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2018.07.008>>.
- [140] MISHCHENKO, O. et al. New Zr-Ti-Nb Alloy for Medical Application: Development, Chemical and Mechanical Properties, and Biocompatibility. **Materials**, 13, 6, 1306, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/ma13061306>>.
- [141] ZHANG, J. et al. Influence of equiatomic Zr/Nb substitution on superelastic behavior of Ti–Nb–Zr alloy. **Materials Science and Engineering: A**, 563, 78–85, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2012.11.045>>.
- [142] OZAN, S. et al. Development of Ti–Nb–Zr alloys with high elastic admissible strain for temporary orthopedic devices. **Acta Biomaterialia**, 20, 176–187, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2015.03.023>>.
- [143] OKULOV, I.V. et al. High strength beta titanium alloys: New design approach. **Materials Science and Engineering: A**, 628, 297–302, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2015.01.073>>.
- [144] OZAN, S. et al. Deformation mechanism and mechanical properties of a

- thermomechanically processed β Ti–28Nb–35.4Zr alloy. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, 78, 224–234, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmbbm.2017.11.025>>.
- [145] STENLUND, P. et al. Bone response to a novel Ti–Ta–Nb–Zr alloy. **Acta Biomaterialia**, 20, 165–175, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2015.03.038>>.
- [146] CORREA, D.R.N. et al. On the mechanical biocompatibility of Ti-15Zr-based alloys for potential use as load-bearing implants. **Journal of Materials Research and Technology**, 9, 2, 1241–1250, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.11.051>>.
- [147] LUZ, A.R. et al. Tribo-mechanical properties and cellular viability of electrochemically treated Ti-10Nb and Ti-20Nb alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, 779, 129–139, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.192>>.
- [148] DANTE OLIVER GUIM CORRÊA. **Citotoxicidade de novas ligas a base de titânio visando aplicações biomédicas**. . Universidade Estadual Paulista, 2022.
- [149] MARCU, T. et al. In vitro evaluation of the cyto- and genotoxicity of titanium and titanium-based alloy Ti-6Al-4V used in the manufacture of screw type dental implants - preliminary study. **Romanian Journal of Medical Practice**, 16, 2, 188–195, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.37897/RJMP.2021.2.15>>.
- [150] BRAGUIN, L.N.M. **Caracterização química, eletroquímica e de citotoxicidade do aço inoxidável AISI 316L para uso como biomaterial**. . Universidade de São Paulo, 2021.
- [151] ZHANG, J.; REN, L.; YANG, K. Cytotoxicity of Ti–6Al–4V–5Cu Alloy to MC3T3-E1 Cells. **Acta Metallurgica Sinica (English Letters)**, 34, 5, 694–700, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s40195-020-01158-1>>.
- [152] TADA, H. et al. An improved colorimetric assay for interleukin 2. **Journal of Immunological Methods**, 93, 2, 157–165, 1986. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0022-1759\(86\)90183-3](http://dx.doi.org/10.1016/0022-1759(86)90183-3)>.
- [153] HANSEN, M.B.; NIELSEN, S.E.; BERG, K. Re-examination and further development of a precise and rapid dye method for measuring cell

- growth/cell kill. **Journal of Immunological Methods**, 119, 2, 203–210, 1989. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0022-1759\(89\)90397-9](http://dx.doi.org/10.1016/0022-1759(89)90397-9)>.
- [154] DENIZOT, F.; LANG, R. Rapid colorimetric assay for cell growth and survival. **Journal of Immunological Methods**, 89, 2, 271–277, 1986. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0022-1759\(86\)90368-6](http://dx.doi.org/10.1016/0022-1759(86)90368-6)>.
- [155] TERRY L RISS, PHD, RICHARD A MORAVEC, BS, ANDREW L NILES, MS, SARAH DUELLMAN, PHD, HÉLÈNE A BENINK, PHD, TRACY J WORZELLA, MS, and L. M. Cell Viability Assays. In: MARKOSSIAN S, GROSSMAN A, BRIMACOMBE K, et al (Org.). **Assay Guidance Manual**. Bethesda (MD): Eli Lilly & Company and the National Center for Advancing Translational Sciences, 2016.
- [156] BERNAS, T.; DOBRUCKI, J. Mitochondrial and nonmitochondrial reduction of MTT: Interaction of MTT with TMRE, JC-1, and NAO mitochondrial fluorescent probes. **Cytometry**, 47, 4, 236–242, 2002. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/cyto.10080>>.
- [157] LÜ, L. et al. Exocytosis of MTT formazan could exacerbate cell injury. **Toxicology in Vitro**, 26, 4, 636–644, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.tiv.2012.02.006>>.
- [158] SHAH, G.M. et al. Effects of Ascorbic Acid and Pyridoxine Supplementation on Oxalate Metabolism in Peritoneal Dialysis Patients. **American Journal of Kidney Diseases**, 20, 1, 42–49, 1992. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0272-6386\(12\)80315-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0272-6386(12)80315-5)>.
- [159] BERRIDGE, M.V.; TAN, A.S. Characterization of the Cellular Reduction of 3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide (MTT): Subcellular Localization, Substrate Dependence, and Involvement of Mitochondrial Electron Transport in MTT Reduction. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, 303, 2, 474–482, 1993. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1006/abbi.1993.1311>>.

APÊNDICE A

Segue abaixo as figuras referentes a difração de raios-x para as ligas ternárias.

20Zr - Diagrama de Propriedades

2023.06.06.03.49.03

TCHEA5 : Ti, Nb, Zr

Pressure [Pa] = 100000.0, System size [mol] = 1.0, Mass percent Nb = 40.0, Mass percent Zr = 20.0

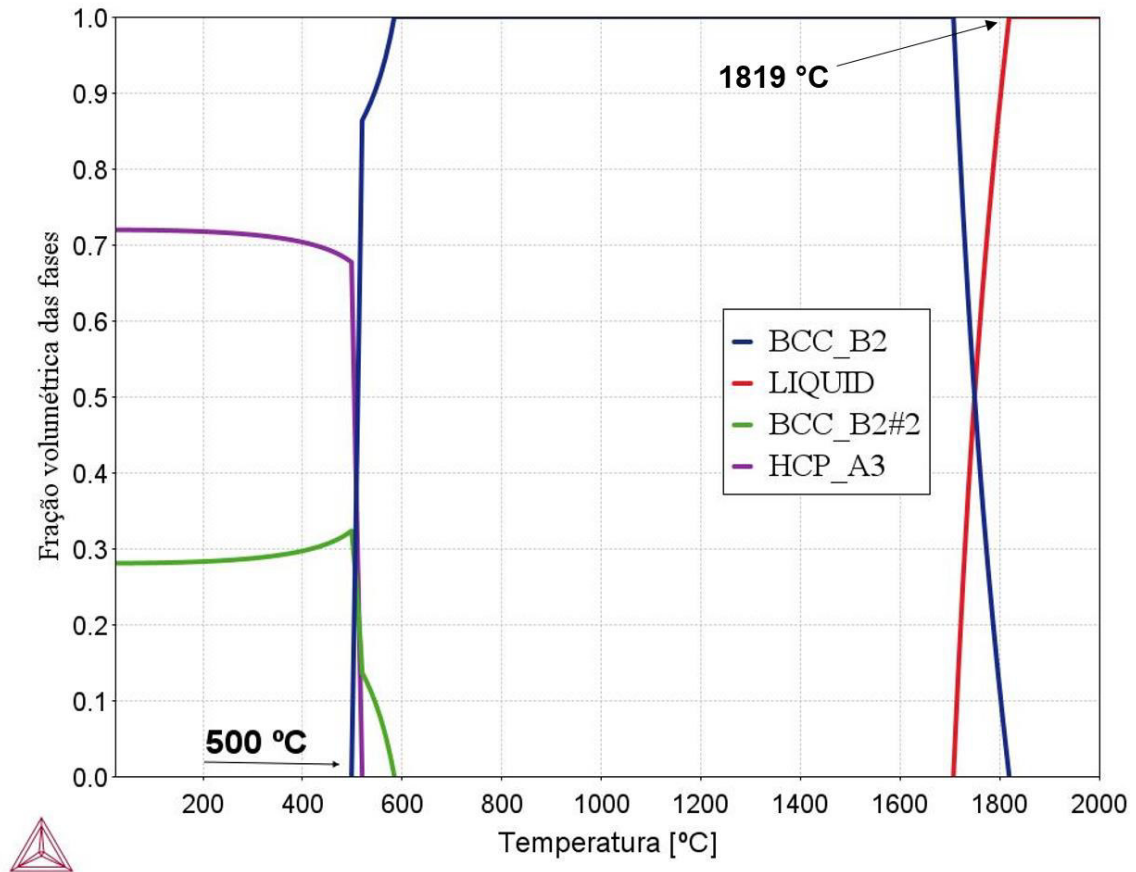


Figura 6.1 – Diagrama de propriedades para a liga Ti40Nb20Zr obtido pelo software ThermoCalc (base de dados TCHEA5) na condição de equilíbrio.

30Zr - Diagrama de Propriedades

2023.06.06.03.49.11

TCHEA5 : Ti, Nb, Zr

Pressure [Pa] = 100000.0, System size [mol] = 1.0, Mass percent Nb = 40.0, Mass percent Zr = 30.0

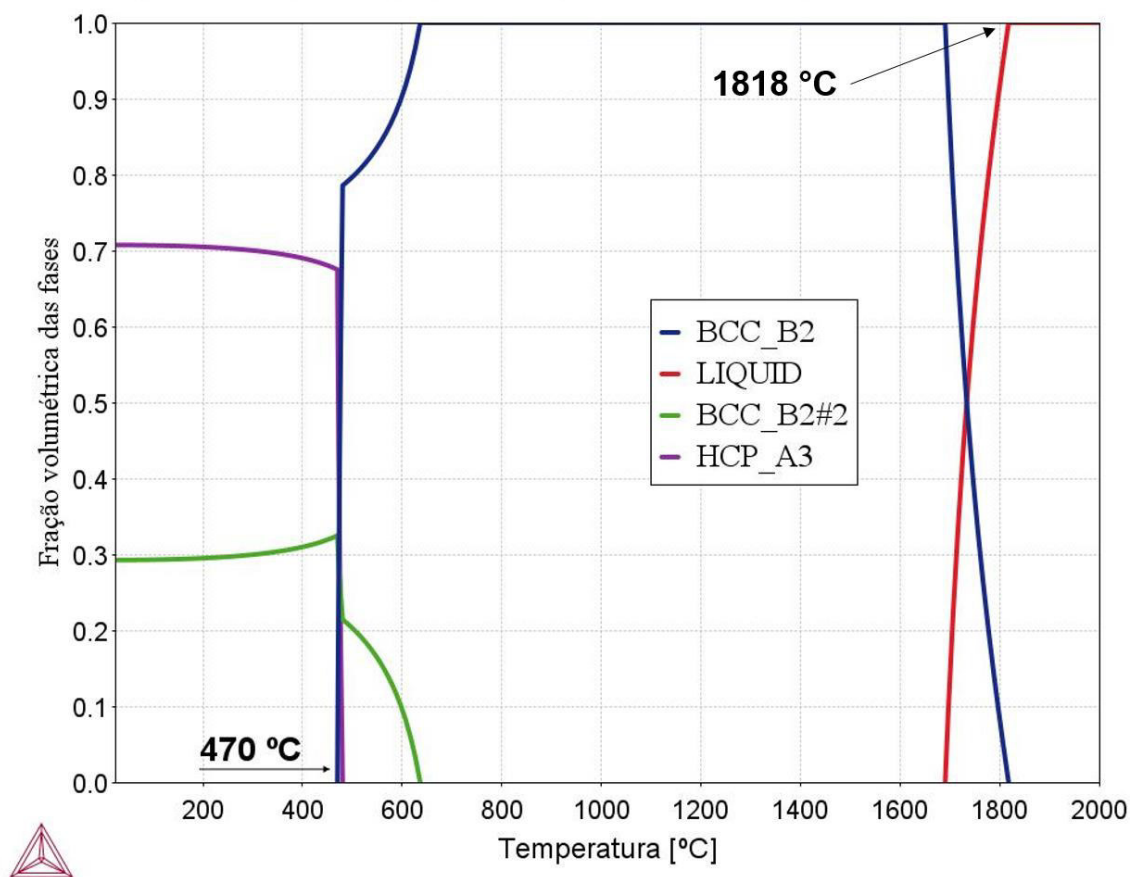


Figura 6.2 – Diagrama de propriedades para a liga Ti40Nb30Zr obtido pelo software ThermoCalc (base de dados TCHEA5) na condição de equilíbrio.

33Zr - Diagrama de Propriedades

2023.06.06.03.49.24

TCHEA5 : Ti, Nb, Zr

Pressure [Pa] = 100000.0, System size [mol] = 1.0, Mass percent Nb = 33.0, Mass percent Zr = 33.0

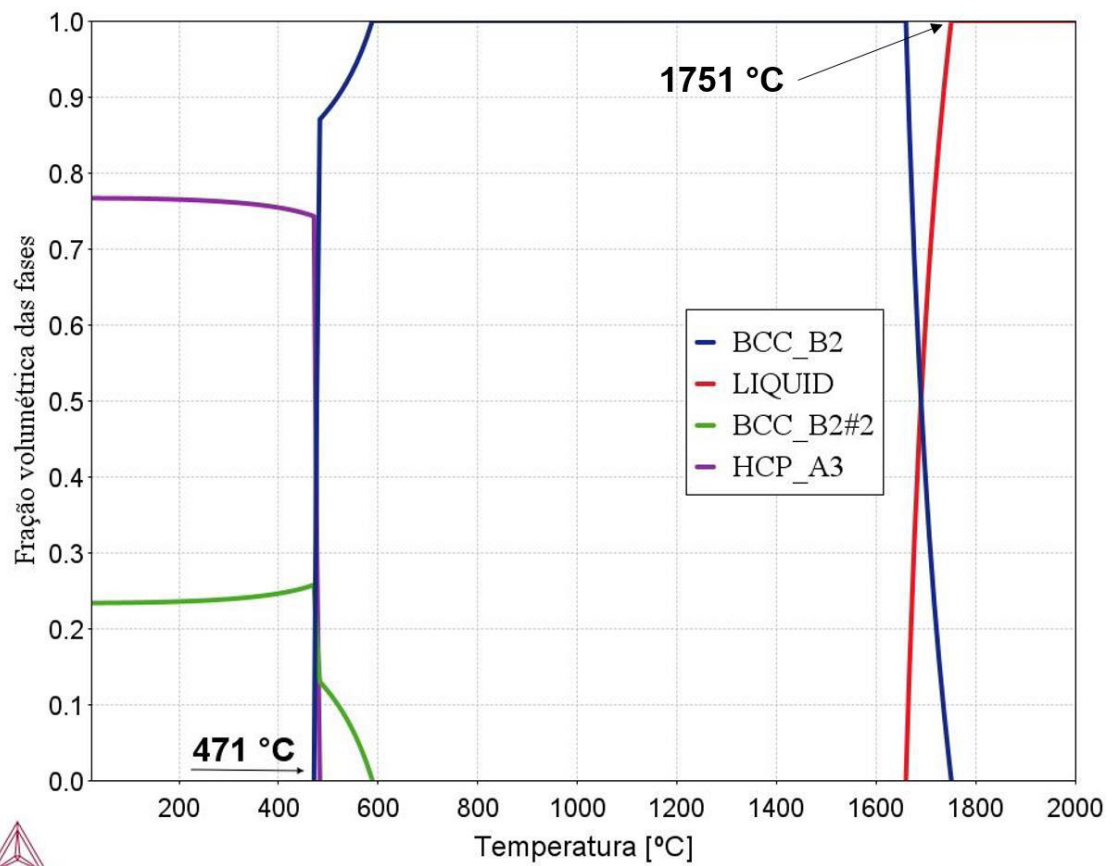


Figura 6.3 – Diagrama de propriedades para a liga Ti33Nb33Zr obtido pelo software ThermoCalc (base de dados TCHEA5) na condição de equilíbrio.

39Zr - Diagrama de Propriedades

2023.06.06.03.49.31

TCHEA5 : Ti, Nb, Zr

Pressure [Pa] = 100000.0, System size [mol] = 1.0, Mass percent Nb = 27.0, Mass percent Zr = 39.0

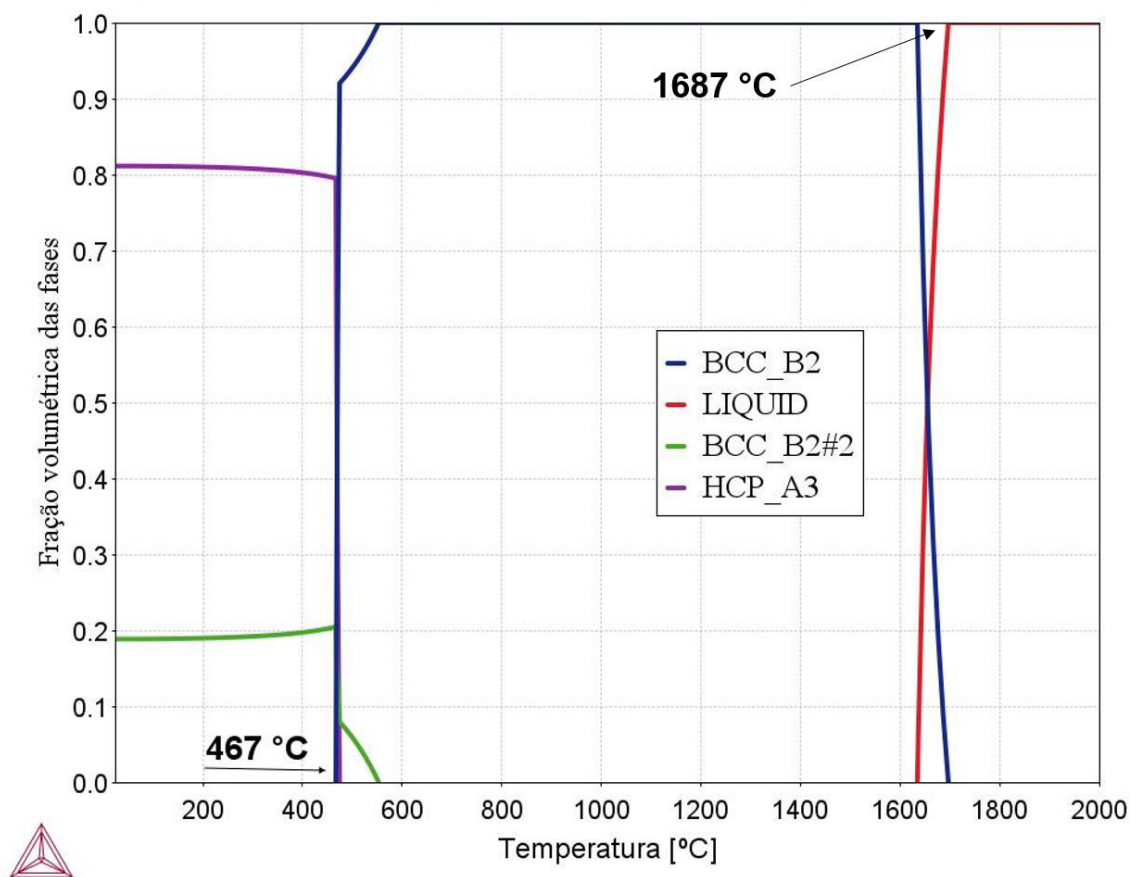


Figura 6.4 – Diagrama de propriedades para a liga Ti₂₇Nb₃₉Zr obtido pelo software ThermoCalc (base de dados TCHEA5) na condição de equilíbrio.

40Zr - Diagrama de Propriedades

2023.06.06.03.58.22

TCHEA5 : Ti, Nb, Zr

Pressure [Pa] = 100000.0, System size [mol] = 1.0, Mass percent Nb = 40.0, Mass percent Zr = 40.0

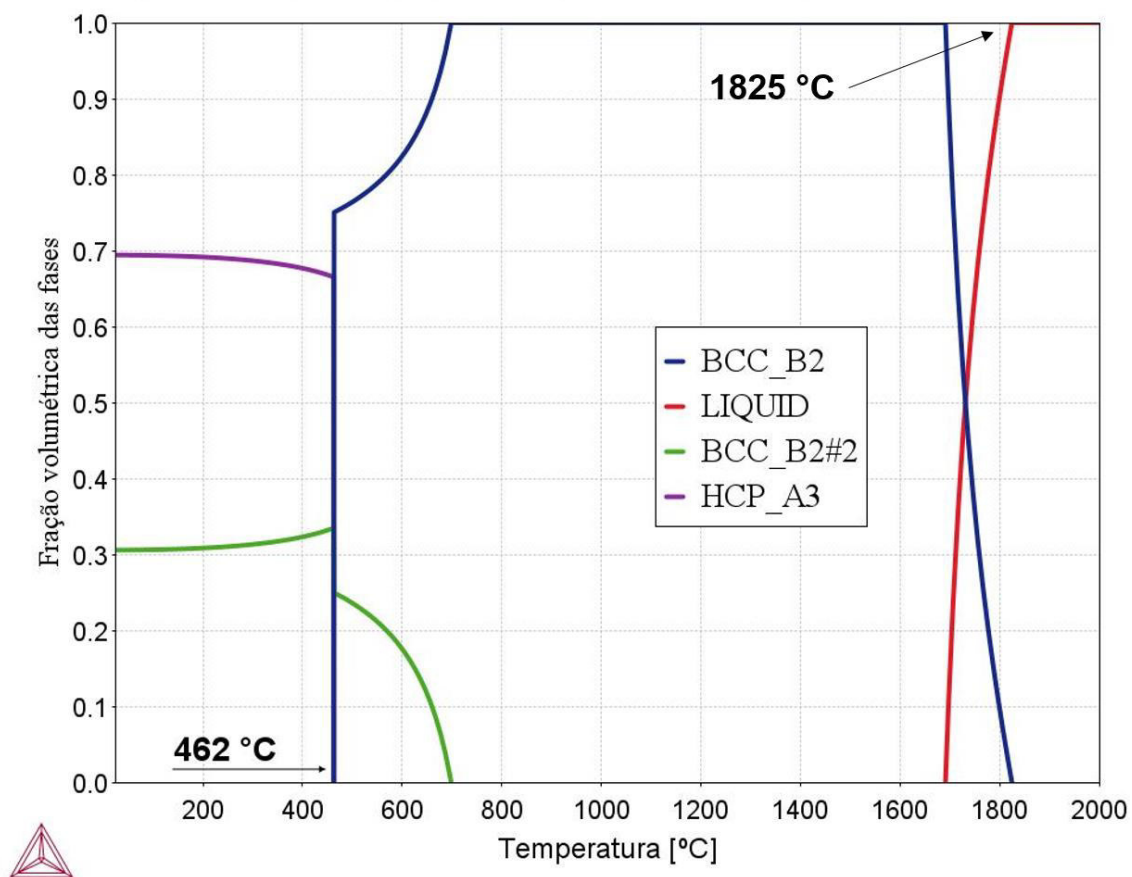


Figura 6.5 – Diagrama de propriedades para a liga Ti40Nb40Zr obtido pelo software ThermoCalc (base de dados TCHEA5) na condição de equilíbrio.

25Ta - Diagrama de Propriedades

2023.06.06.03.49.38

TCHEA5 : Ti, Nb, Zr, Ta

Pressure [Pa] = 100000.0, System size [mol] = 1.0, Mass percent Nb = 25.0, Mass percent Zr = 25.0, Mass percent Ta = 25.0

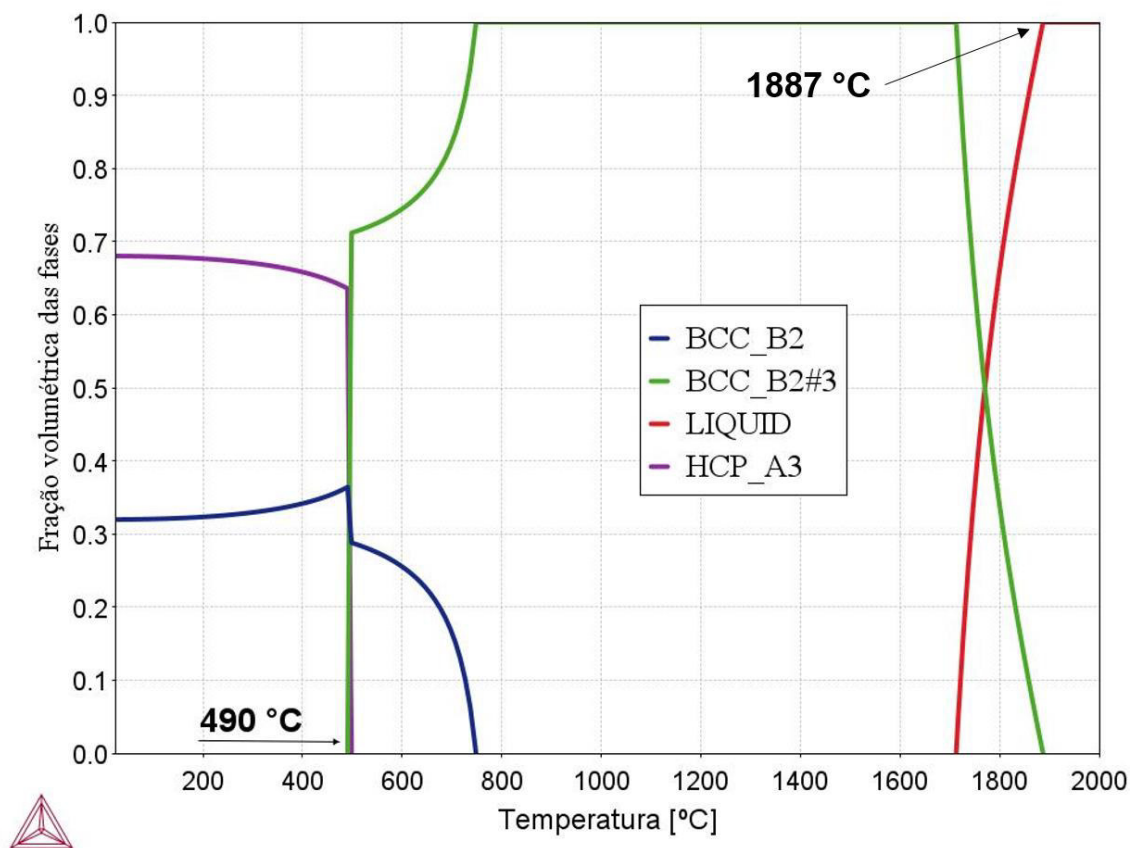


Figura 6.6 – Diagrama de propriedades para a liga Ti₂₅Nb₂₅Zr₂₅Ta obtido pelo software ThermoCalc (base de dados TCHEA5) na condição de equilíbrio.

Segue abaixo as figuras referentes a difração de raios-X para as ligas ternárias.

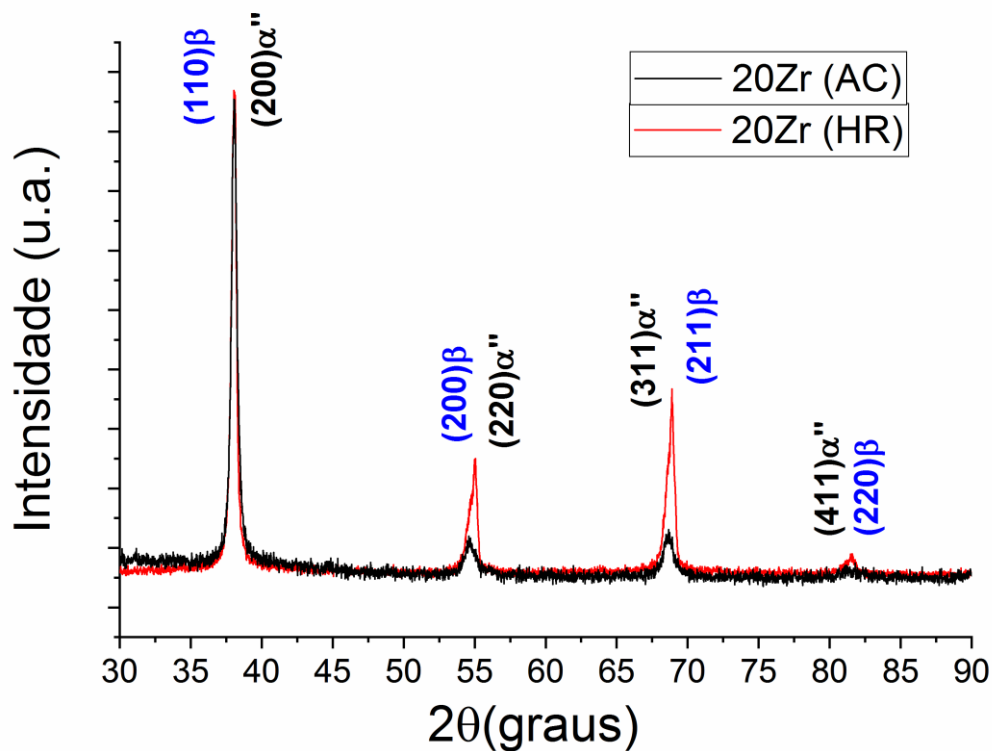


Figura 6.7 – Padrão de DRX da liga Ti-40Nb-20Zr para as condições AC (as-cast) e HR (hot rolled).

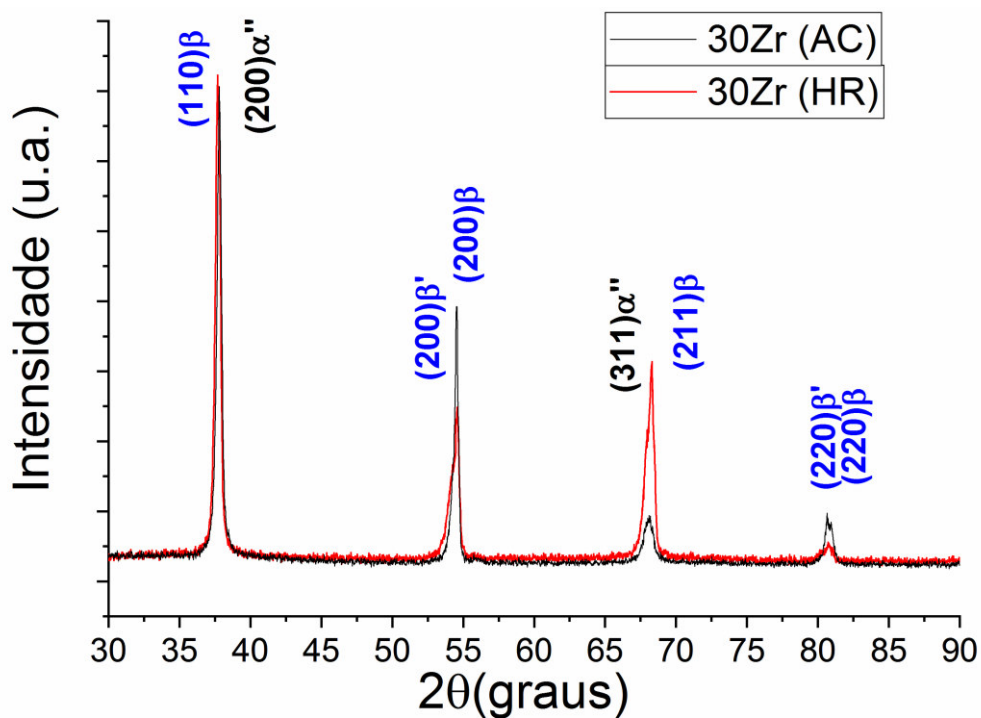


Figura 6.8 – Padrão de DRX da liga Ti-40Nb-30Zr para as condições AC (as-cast) e HR (hot rolled).

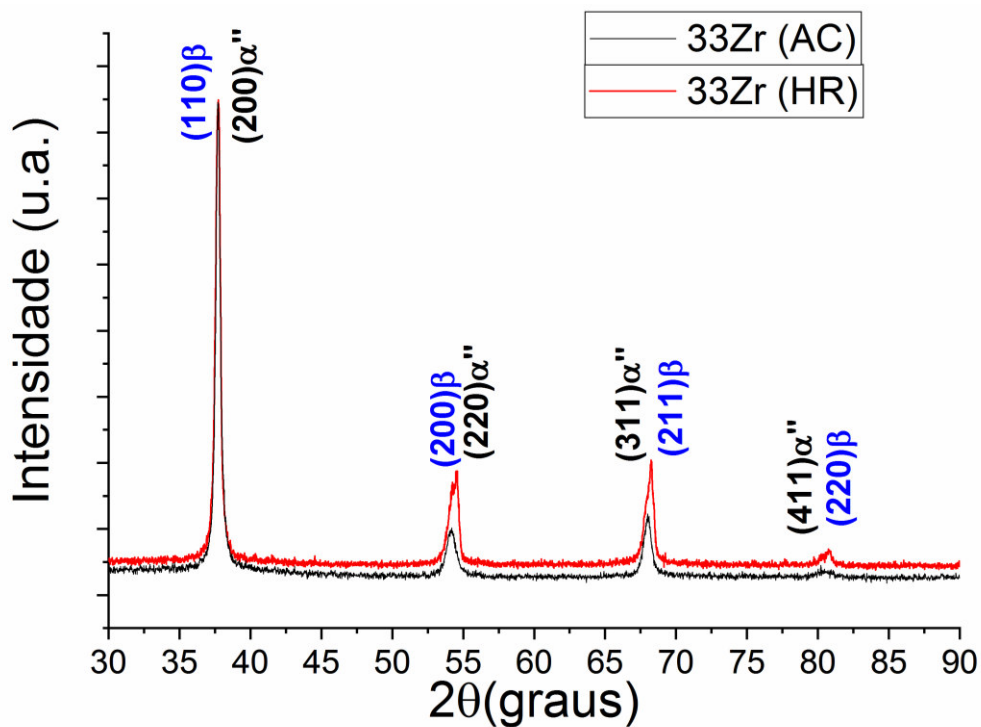


Figura 6.9 – Padrão de DRX da liga Ti-33Nb-33Zr para as condições AC (as-cast) e HR (hot rolled).

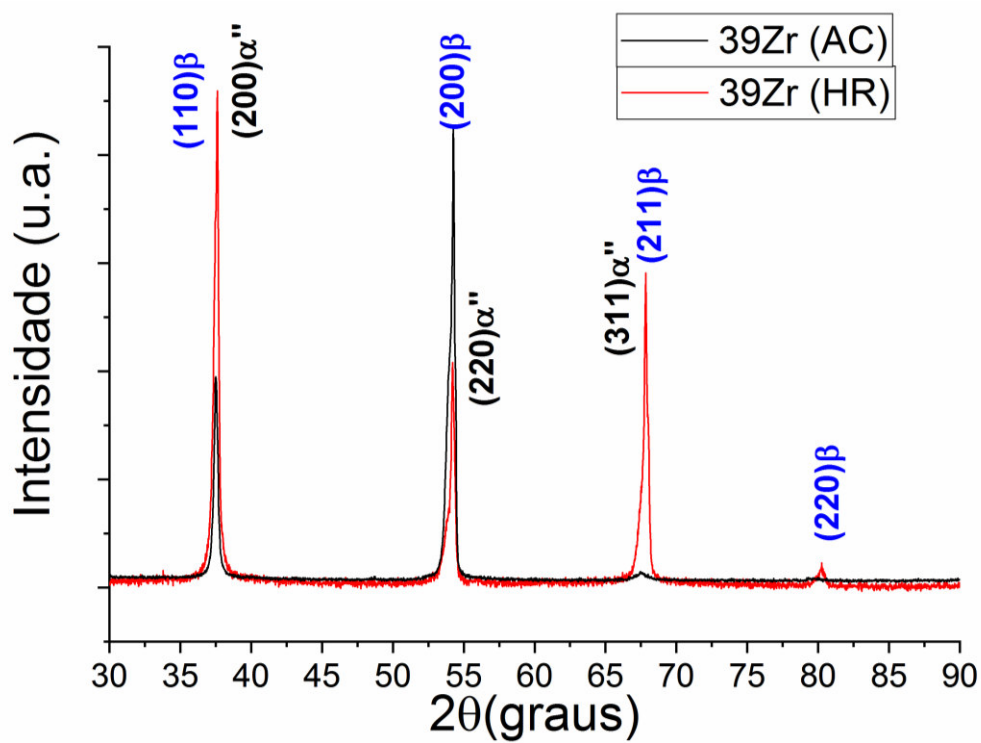


Figura 6.10 – Padrão de DRX da liga Ti-27Nb-39Zr para as condições AC (as-cast) e HR (hot rolled).

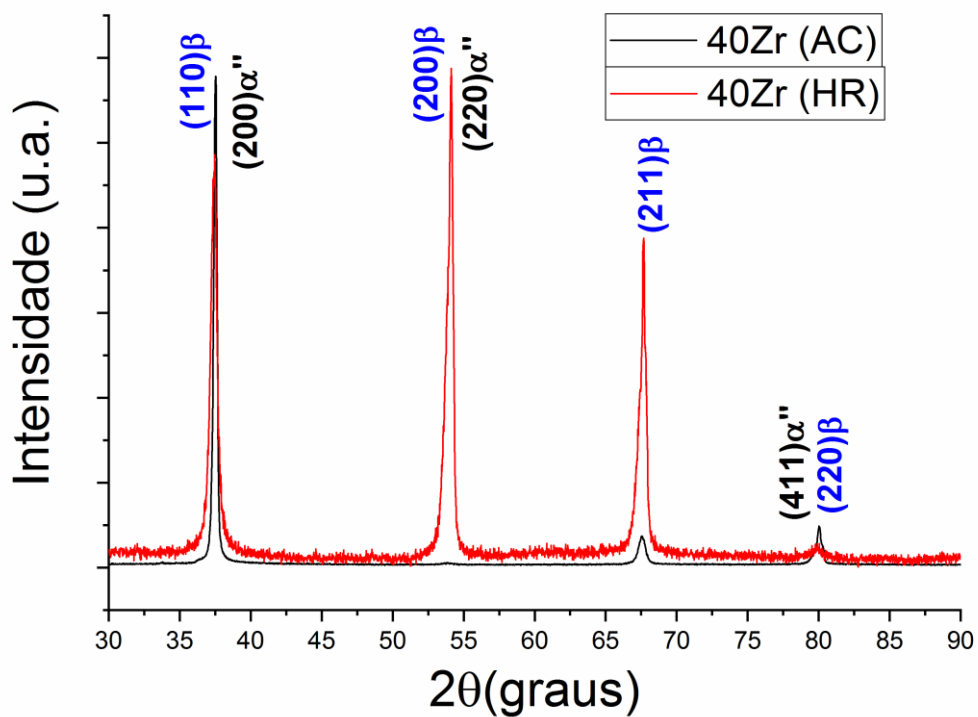


Figura 6.11 – Padrão de DRX da liga Ti-40Nb-40Zr para as condições AC (as-cast) e HR (hot rolled).

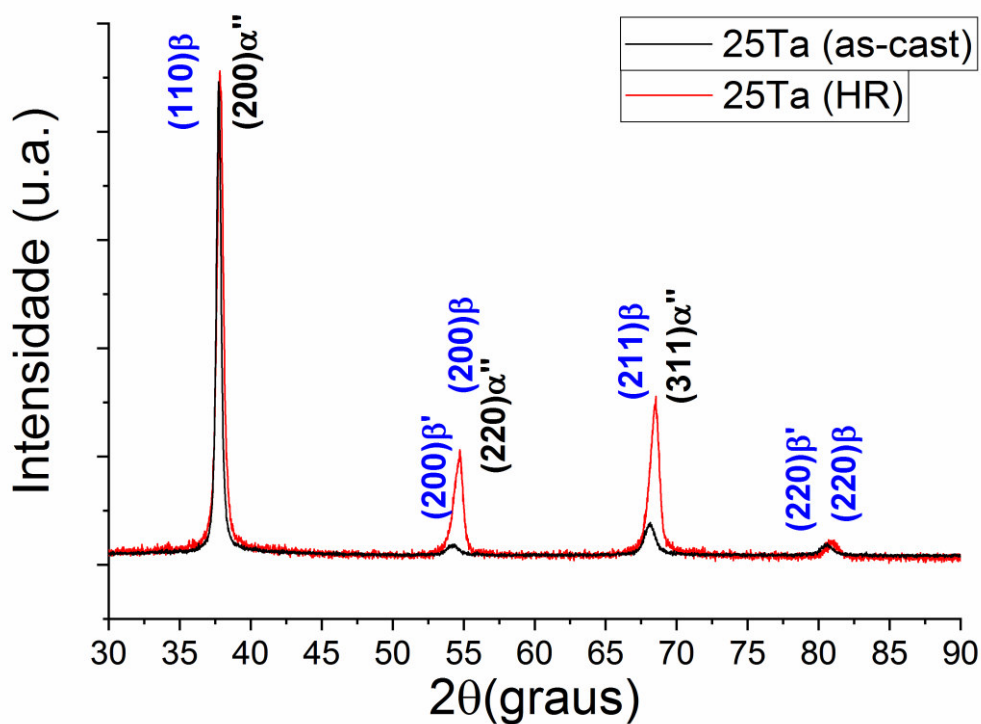


Figura 6.12 – Padrão de DRX da liga Ti-25Nb-25Zr-25Ta para as condições AC (as-cast) e HR (hot rolled).

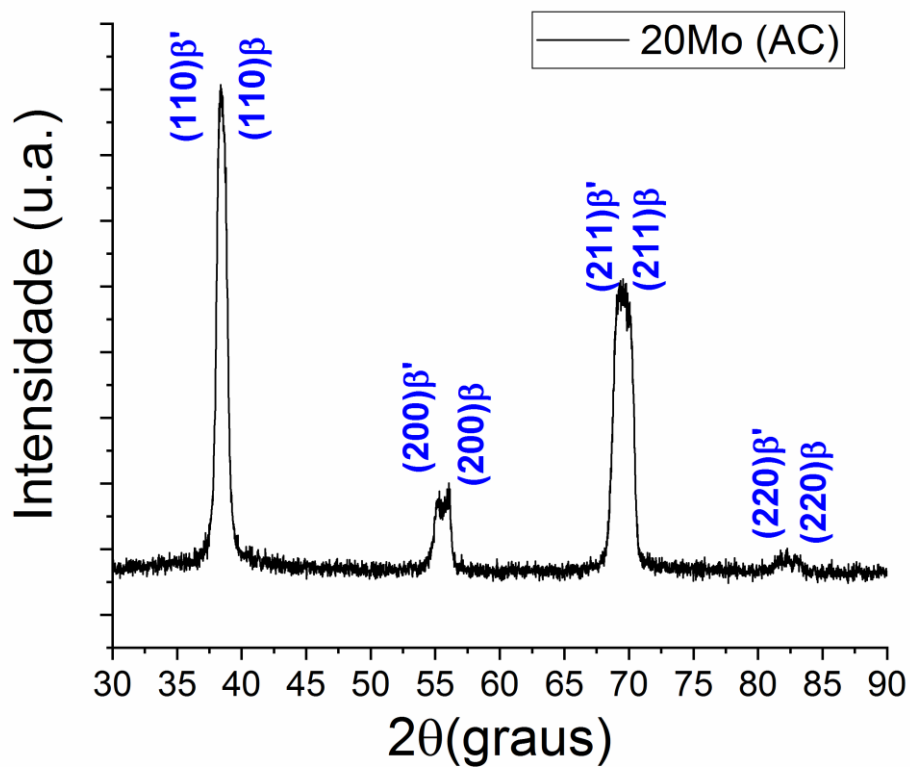


Figura 6.13 – Padrão de DRX da liga Ti-20Nb-20Zr-20Ta-20Mo para as condições AC (as-cast) e HR (hot rolled).

Segue abaixo as figuras referentes a microestrutura, utilizando as técnicas MO e MEV para as ligas ternárias, e para a 40Zr também utilizando TEM.

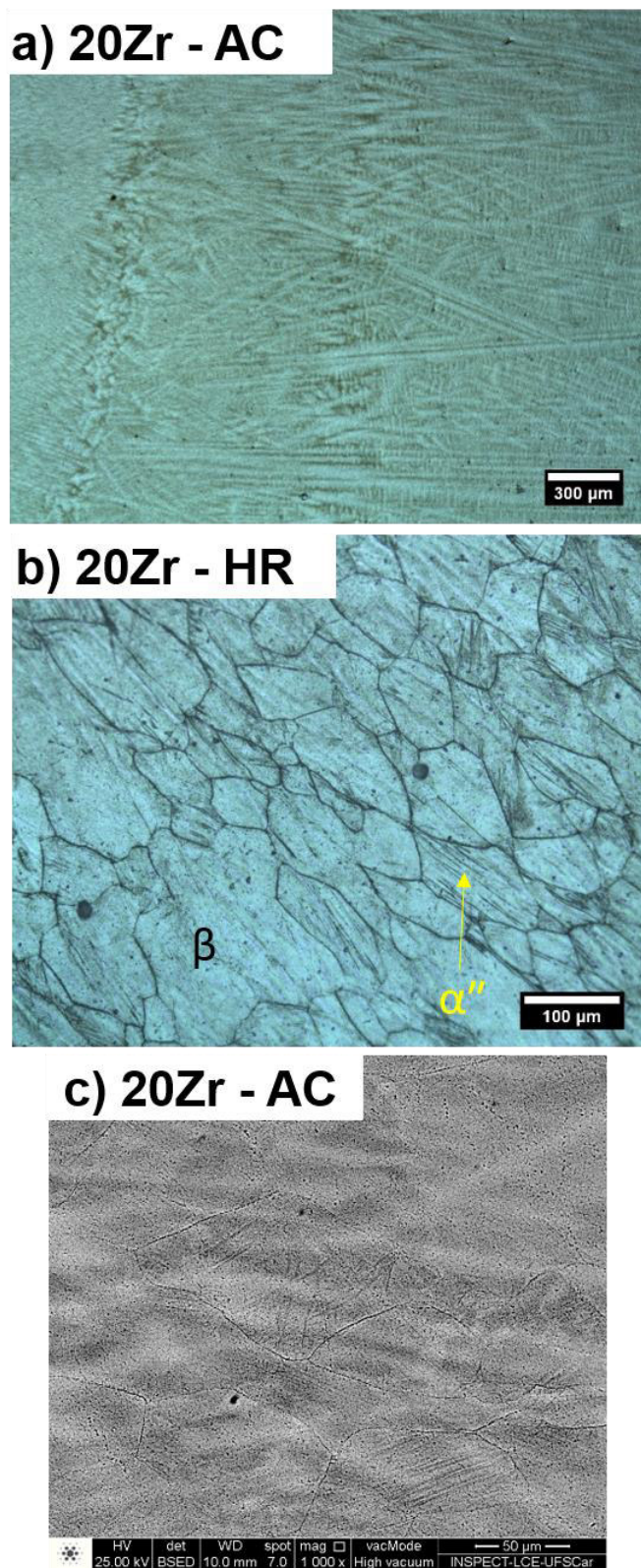


Figura 6.14 – Imagem de MO e MEV no modo BSE para a liga Ti-40Nb-20Zr nas condições AC (as-cast), a, e HR (hot rolled), b e c.

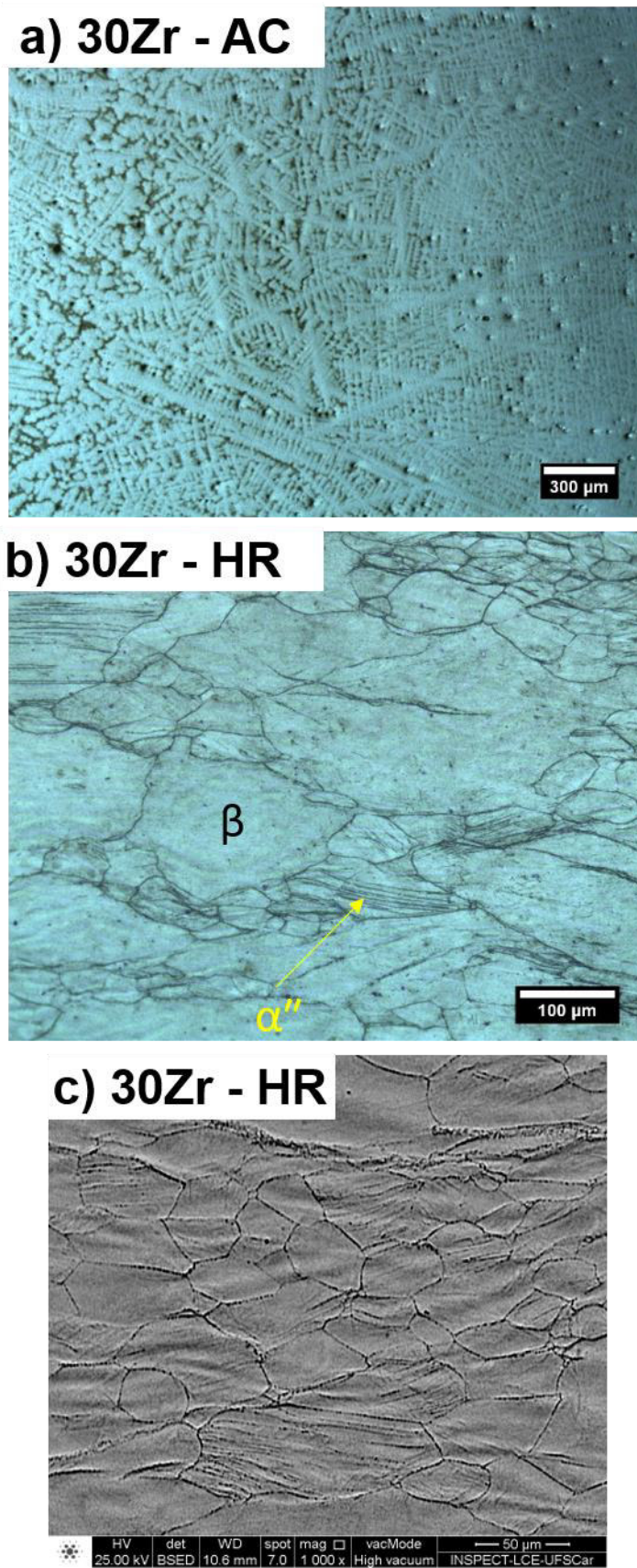


Figura 6.15 – Imagem de MO e MEV no modo BSE para a liga Ti-40Nb-30Zr nas condições AC (as-cast), a, e HR (hot rolled), b e c.

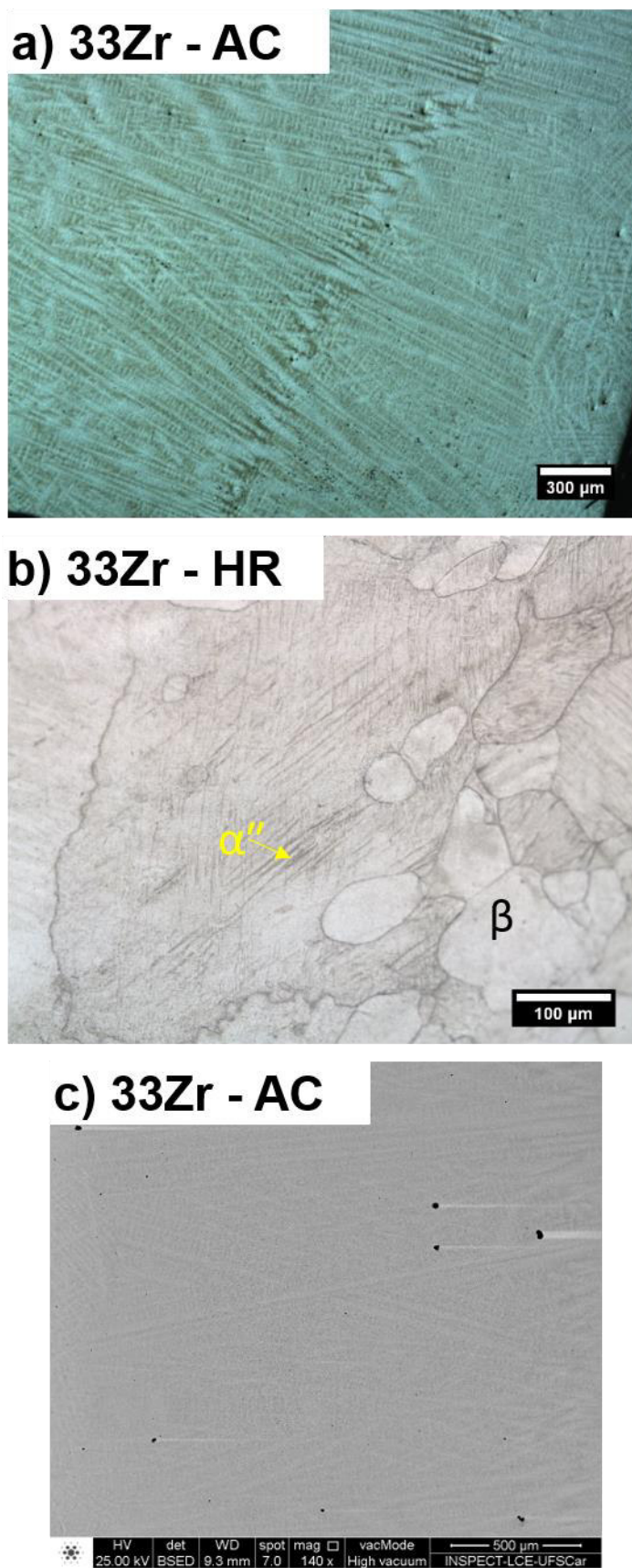


Figura 6.16 – Imagem de MO e MEV no modo BSE para a liga Ti-33Nb-33Zr nas condições AC (as-cast), a, e HR (hot rolled), b e c.

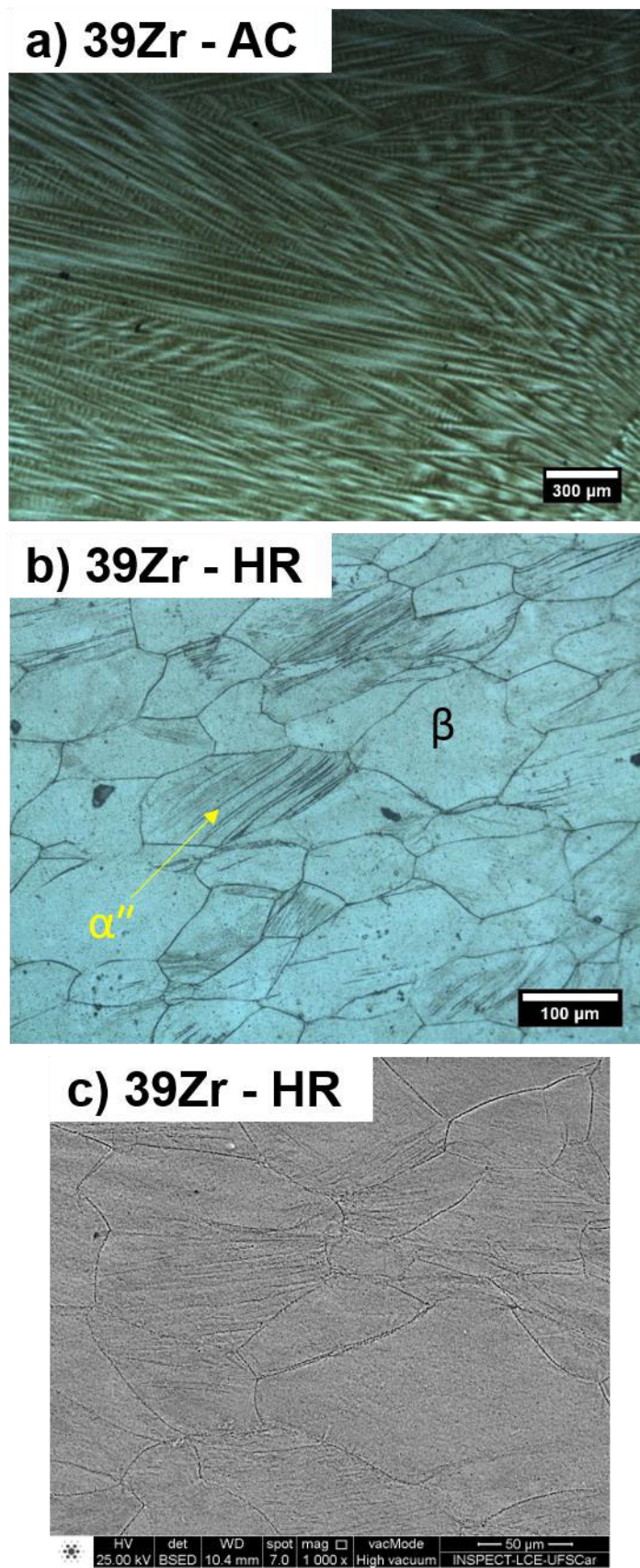


Figura 6.17 – Imagem de MO e MEV no modo BSE para a liga Ti-27Nb-39Zr nas condições AC (as-cast), a, e HR (hot rolled), b e c.

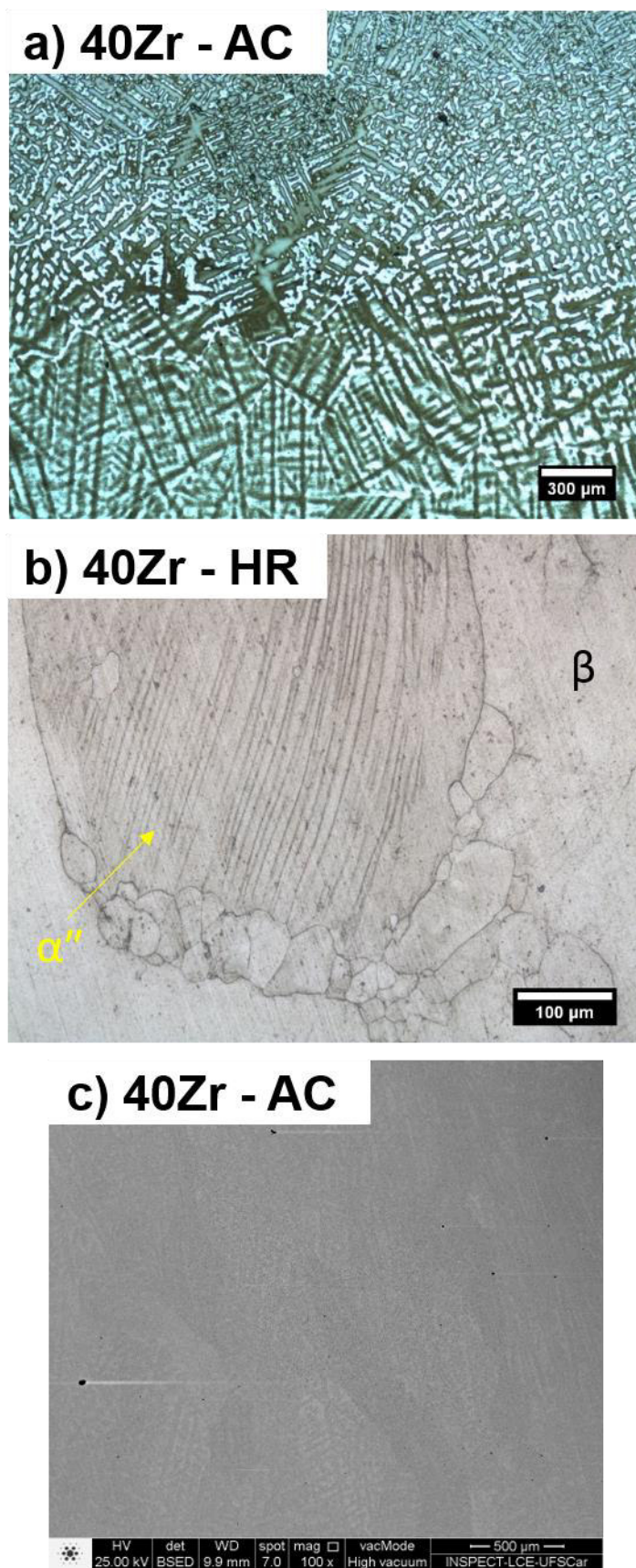
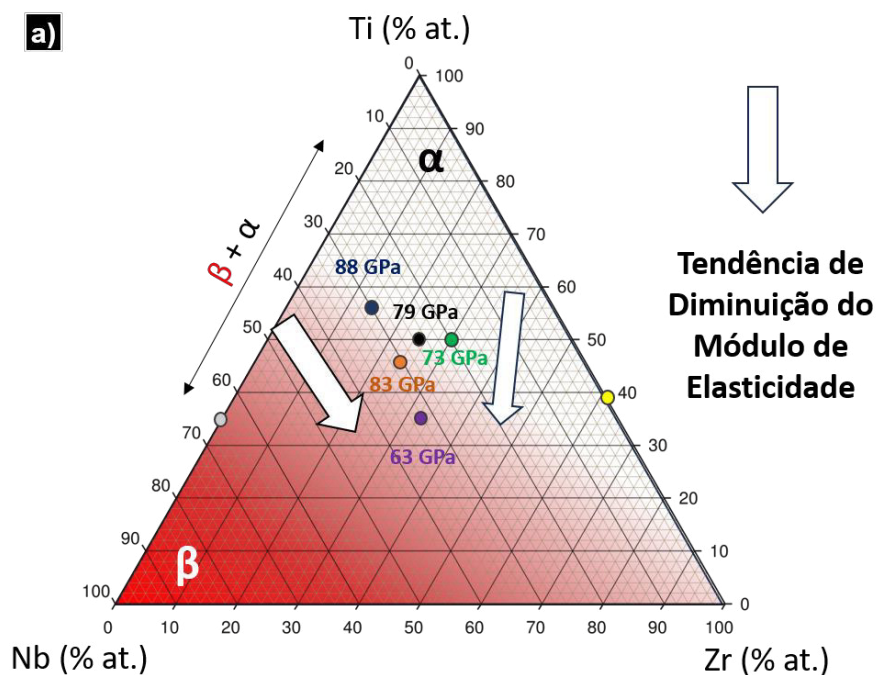
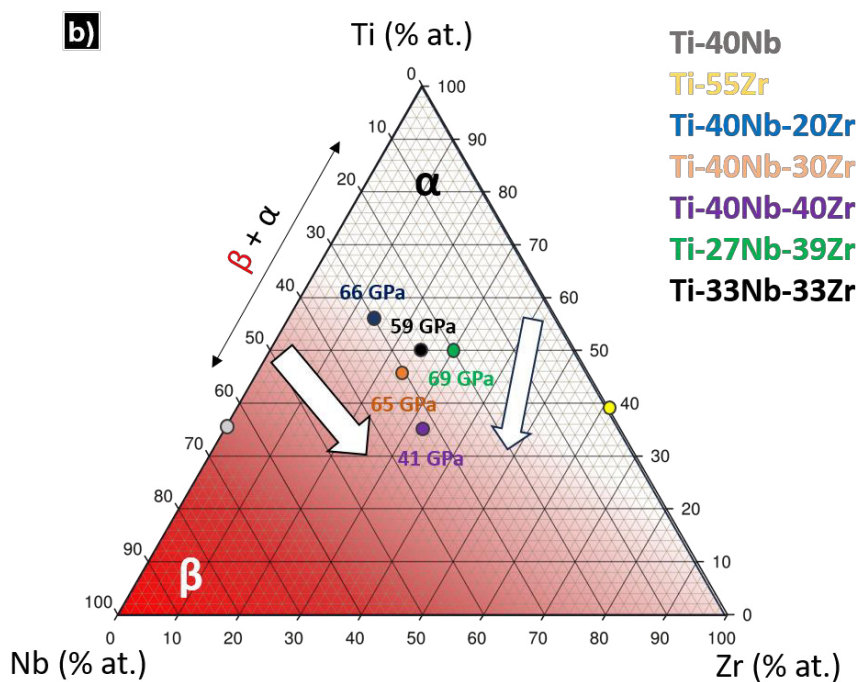


Figura 6.18 – Imagem de MO e MEV no modo BSE para a liga Ti-40Nb-40Zr nas condições AC (as-cast), a, e HR (hot rolled), b e c.



Condição: as-cast



Condição: hot-rolled

Figura 6.19 – Representação gráfica da tendência de diminuição do módulo de elasticidade no diagrama ternário Ti-Nb-Zr para as ligas: 20Zr, 30Zr, 33Zr, 39Zr, e 40Zr.