

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

JHULIENE ELEN TORRENTO

**DESENVOLVIMENTO DE NOVAS LIGAS DE ALTA ENTROPIA À BASE DE
TiZrNbTaMo/Mn PARA POTENCIAL APLICAÇÃO BIOMÉDICA**

Bauru (SP)

2022

JHULIENE ELEN TORRENTO

**DESENVOLVIMENTO DE UMA NOVA LIGA DE ALTA ENTROPIA À BASE DE
TiZrNbTaMn PARA POTENCIAL APLICAÇÃO BIOMÉDICA**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração Biomateriais, sob orientação do Prof. Dr. Diego Rafael Nespeque Correa.

Bauru (SP)

2022

T692d Torrento, Jhuliane Elen
Desenvolvimento de novas ligas de alta entropia à base de
TiZrNbTaMo/Mn para potencial aplicação biomédica / Jhuliane Elen
Torrento. -- Bauru, 2022
86 p. : il., tabs., fotos

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp),
Faculdade de Ciências, Bauru
Orientador: Diego Rafael Nespeque Correa

1. Biomateriais. 2. Ligas de alta entropia. 3. Microestrutura. 4.
Propriedades mecânicas. 5. Biocompatibilidade. I. Título.

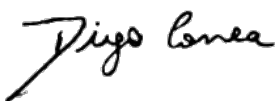
Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Ciências, Bauru. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE JHULIENE ELEN TORRENTO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU

Aos 17 dias do mês de fevereiro do ano de 2022, às 14:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de JHULIENE ELEN TORRENTO intitulada **Desenvolvimento de novas ligas de alta entropia à base de TiZrNbTaMo/Mn para potencial aplicação biomédica**

.....'. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. DIEGO RAFAEL NESPEQUE CORRÊA (Participação Virtual) do(a) Instituto Federal de Sao Paulo Campus de Sorocaba, Prof. Dr. CONRADO RAMOS MOREIRA AFONSO (Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia de Materiais / Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia / UFSCar, Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências - UNESP/Bauru. Após a exposição pela mestranda e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, a discente recebeu o conceito final: **Aprovado** .. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.



Prof. Dr. DIEGO RAFAEL NESPEQUE CORRÊA

Aos meus pais, Denivaldo e Angela, por
todo apoio e incentivo durante esta caminhada!

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela vida, pela saúde e por ter me permitido chegar até aqui aprendendo, superando obstáculos e atingindo objetivos que eu mesma não acreditava alcançar.

Aos meus pais, Denivaldo e Angela, por todo ensinamento, apoio, incentivo e amor, pois sem eles eu não teria forças para trilhar esse caminho. Aos meus irmãos, Thiago e Junior, pelo exemplo e companheirismo.

Ao meu esposo Guilherme, por todo amor e incentivo nos bons e nos maus momentos. Também por me ajudar a ver o quanto eu sou capaz e me acalmar nos momentos difíceis.

Ao meu orientador Prof. Dr. Diego R. N. Correa, pela excelente orientação, apoio, incentivo e confiança. Agradeço por acreditar em mim e aceitar este desafio, me dando a oportunidade de ser sua primeira orientanda.

Ao Prof. Dr. Carlos R. Grandini por ter me acolhido, me dado a oportunidade de trabalhar em um laboratório de pesquisa e fornecido todo suporte desde a minha iniciação científica.

Aos meus colegas de laboratório, por toda ajuda, pelas discussões e momentos de descontração. Também aos meus amigos de graduação, agora colegas e vizinhos de laboratório, que tornaram essa caminhada mais leve e divertida.

À Profa. Dra. Ana Paula R. A. Claro pela colaboração na utilização do forno de fusão a arco voltaico da Faculdade de Engenharia da UNESP, Campus de Guaratinguetá. Ao Prof. Dr. Nilson Cristino da Cruz pela colaboração na utilização do equipamento de difração de raios X, goniômetro e do sistema de medidas de corrosão do Laboratório de Plasmas Tecnológicos do Instituto de Ciência e Tecnologia da UNESP, Campus de Sorocaba. Ao Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes pela colaboração nas medidas de difração de raios X realizadas no Laboratório de Nanotecnologia da Faculdade de Ciências da UNESP, Campus de Bauru. À Natália A. da Costa e ao Rafael A. da Silva, pelas análises de microscopia eletrônica de varredura realizadas no equipamento multiusuário do Departamento de Física da Faculdade de Ciências da UNESP, Campus Bauru. Ao técnico Hamilton José de Mello, responsável pelo Microdurômetro, pertencente ao Laboratório de Materiais da Faculdade de Engenharia da UNESP, Campus Bauru. Ao Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso pela colaboração na obtenção dos resultados de microscopia eletrônica de transmissão, que foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de

Materiais, da UFSCar, São Carlos – SP. Ao técnico Willians Govedise pela eficiência e rapidez na solução dos problemas rotineiros do laboratório.

Agradeço especialmente aos membros da banca por contribuir para a melhoria do trabalho.

Por fim, agradeço à agência FAPESP pela bolsa de mestrado concedida (Processo 2018/24931-7).

TORRENTO, J. E. Desenvolvimento de uma nova liga de alta entropia à base de TiZrNbTaMn para potencial aplicação biomédica. 2022. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais), UNESP, Bauru (SP), 2022.

RESUMO

Nos últimos anos, ligas de alta entropia (HEAs) têm sido desenvolvidas e reconhecidas pela sua elevada resistência mecânica, ductilidade e resistência à corrosão, o que têm atraído a atenção para utilização na área biomédica. Contudo, as HEAs já desenvolvidas não possuem propriedades adequadas para a utilização como biomateriais. Este projeto objetiva caracterizar a estrutura cristalina, microestrutura e as propriedades mecânicas de uma nova liga biomédica com alta entropia composta por elementos não tóxicos (Ti, Nb, Zr, Ta e Mn), para possível aplicação como implantes biomédicos. Para desenvolvimento do estudo, foram produzidas amostras das ligas TiZrNbTaMn e TiZrNbTaMo em proporções não equiatômicas. As amostras foram fundidas por fusão a arco voltaico. Depois de fundidos, os lingotes foram submetidos a um tratamento térmico de homogeneização a 1000 °C por 12 horas, com resfriamento lento ao ar. Em seguida, foram realizados tratamentos térmicos de envelhecimento a 300 °C, 400 °C e 500 °C por 6 horas, com resfriamento rápido em água. A caracterização das amostras foi feita por medidas de densidade, EDS, mapeamento químico, DRX, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, medidas de módulo de elasticidade, medidas de microdureza Vickers, ensaios de biocompatibilidade, ângulo de contato e corrosão. As caracterizações químicas indicaram boa qualidade das amostras produzidas. A caracterização estrutural indicou uma predominância de estrutura cristalina CCC e precipitação de uma fase secundária HC. A caracterização microestrutural exibiu a formação de estruturas dendríticas na condição bruta de fusão. Após os tratamentos térmicos, as ligas apresentaram grãos irregulares e a presença de estruturas aciculares. As medidas de módulo de elasticidade e microdureza apontaram baixo módulo de elasticidade e elevada microdureza das ligas produzidas em relação a alguns biomateriais comerciais. Os testes de biocompatibilidade indicaram baixa citotoxicidade e superfície favorável para a adesão celular, com boa resistência a corrosão. Os resultados apontam bons resultados das ligas estudadas comparado com ligas biomédicas convencionais, evidenciando um bom potencial para prosseguimento dos estudos visando aplicação como um biomaterial.

Palavras-chave: Biomateriais; Ligas de alta entropia; Microestrutura; Propriedades mecânicas; Corrosão; Biocompatibilidade.

TORRENTO, J. E. Development of a novel high entropy alloy based on TiZrNbTaMn for potential biomedical application. 2022. Dissertation (Master in Materials Science and Technology), UNESP, Bauru (SP), 2022.

ABSTRACT

In the last years, high entropy alloys (HEAs) have been developed and recognized for their high strength, ductility, and corrosion resistance, which has attracted attention by the biomedical industry. However, the properties of the developed HEAs do not match with the requirements for use as a biomaterial. This project aims to characterize the crystalline structure, microstructure, and mechanical properties of a novel biomedical HEA composed of non-toxic elements (Ti, Nb, Zr, Ta, and Mn), for possible application as biomedical implants. For this study, TiZrNbTaMn and TiZrNbTaMo alloys were produced in non-equiatomic proportions. The samples were cast by arc-melting. After melting, the ingots were subjected to a homogenization heat treatment at 1000 °C for 12 hours, with slow cooling in the air. Then, aging treatments were performed at 300 °C, 400 °C, and 500 °C for 6 hours, with water cooling. The samples were characterized by density, EDS, chemical mapping, XRD, optical microscopy, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, elastic modulus measurements, Vickers microhardness measurements, biocompatibility, contact angle, and corrosion tests. The chemical characterizations indicated good quality of the produced samples. Structural characterization indicated a BCC crystal structure and precipitation of a secondary HCP phase. The microstructural characterization showed the formation of dendritic structures in the as-cast condition. After the heat treatments, the samples showed irregular grains and the presence of acicular structures. The selected mechanical measurements indicated low elastic modulus and high microhardness of the studied samples in relation to some commercial biomaterials. Biocompatibility tests indicated low cytotoxicity and a favorable surface for cell adhesion, with good corrosion resistance. The samples exhibited better combination of properties than some commercial metallic biomaterials, having a great potential for further studies targeting their use as a biomaterial.

Keywords: Biomaterials; High entropy alloys; Microstructure; Mechanical properties; Corrosion; Biocompatibility.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fotografia dos precursores utilizados para a fusão.	25
Figura 2 – Fotografia dos fornos de fusão a arco voltaico: (esquerda) equipamento da Unesp Campus Guaratinguetá e (direita) equipamento da Unesp Campus Bauru.	26
Figura 3 – Fotografia do sistema de tratamento térmico usado para a homogeneização.	27
Figura 4 – Fotografia do sistema de tratamento térmico utilizado para os envelhecimentos..	28
Figura 5 – Diagrama esquemático de tratamentos térmicos.....	29
Figura 6 – Fotografia da balança e sistema de medida de densidade.....	30
Figura 7 – Fotografias do microscópio eletrônico de varredura (esquerda) com detector EDS acoplado (direita).....	31
Figura 8 – Fotografia do difratômetro de raios X de UNESP Campus de Bauru (esquerda) e da UNESP Campus de Sorocaba (direita).....	33
Figura 9 – Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios X (lei de Bragg).	33
Figura 10 – Fotografia do microscópio óptico.	35
Figura 11 – Fotografias do equipamento de medida de módulo de elasticidade: (esquerda) sistema de medida e (direita) porta amostra.	38
Figura 12 - Fotografia do equipamento de medida de microdureza.....	39
Figura 13 – Fotografia dos precursores no cadinho visto pelo visor do forno antes da fusão.	42
Figura 14 – Fotografias do forno sujo, aberto para a limpeza.....	43
Figura 15 – Fotografia dos lingotes após a fusão.....	43
Figura 16 – Composição química por EDS das ligas TiZrNbTaMo e TiNbTaMn comparadas ao valor de referência de 20 % at.	45
Figura 17 - Mapeamento químico das ligas (a) TiZrNbTaMo e (b) TiZrNbTaMn.....	46
Figura 18 – Padrões de difração de raios X das ligas na condição bruta de fusão.....	47
Figura 19 – Micrografias da liga TiZrNbTaMo na condição bruta de fusão.	50
Figura 20 – Micrografias da liga TiZrNbTaMn na condição bruta de fusão.	50
Figura 21 - Micrografias obtidas por MEV da liga TiZrNbTaMo na condição bruta de fusão.	51
Figura 22 - Micrografias obtidas por MEV da liga TiZrNbTaMn na condição bruta de fusão.	51
Figura 23 - Padrões de difração de raios X da liga TiZrNbTaMo nas condições tratadas e ampliação detalhada para baixos ângulos.....	53
Figura 24 - Padrões de difração de raios X da liga TiZrNbTaMn nas condições tratadas.....	54

Figura 25 – Micrografias da liga TiZrNbTaMo após tratamentos térmicos.	56
Figura 26 – Micrografias da liga TiZrNbTaMn após tratamentos térmicos.	57
Figura 27 - Micrografias obtidas por MEV da liga TiZrNbTaMo após tratamentos térmicos.	59
Figura 28 - Micrografias obtidas por MEV da liga TiZrNbTaMn após tratamentos térmicos.	60
Figura 29 – Resultados de composição química pontual por EDS em todas as condições da liga TiZrNbTaMo e da liga TiZrNbTaMn.....	61
Figura 30 – Representação da segregação dos elementos de liga na microestrutura formada.	62
Figura 31 – Micrografias MET de DF (campo escuro) e BF (campo claro) da amostra TiZrNbTaMo #2.	63
Figura 32 – Micrografias STEM de BF (campo claro) e ADF (campo escuro anular) da amostra TiZrNbTaMo #2.	63
Figura 33 – Mapeamento químico por EDX da amostra TiZrNbTaMo #2.....	64
Figura 34 – Módulo de elasticidade das ligas TiZrNbTaMo e TiZrNbTaMn comparadas a biomateriais comerciais.	66
Figura 35 – Microdureza Vickers das ligas TiZrNbTaMo e TiZrNbTaMn comparadas a biomateriais comerciais.	67
Figura 36 – Gráfico comparativo de medida do potencial de circuito aberto – OCP.	69
Figura 37 – Gráfico comparativo de polarização potenciodinâmica – PD.....	69
Figura 38 – Citotoxicidade das ligas pelo teste de viabilidade celular comparada a biomateriais comerciais. (**** em que $p = 0,0001$)	70
Figura 39 - Citotoxicidade das ligas pelo teste de adesão celular comparada a biomateriais comerciais. (**** em que $p = 0,0001$ e * em que $p = 0.0393$).....	70
Figura 40 – Diagrama $Mo_{eq} - Al_{eq}$ com diversas ligas de titânio e a projeção das ligas estudadas (Adaptado de ATTALLAH; ZABEEN; CERNIK; PREUSS, 2009).	72
Figura 41 - Diagrama Bo-Md, com diversas ligas de titânio e a projeção das ligas HEAs estudadas neste trabalho (SIDHU; SINGH; GEPREEL, 2021).	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características físico-químicas dos elementos de liga não-tóxicos (ABDEL-HADY; HINOSHITA; MORINAGA, 2006; GUO; LIU, 2011; LIDE, 2007; MIZUTANI; SATO, 2017).	19
Tabela 2 – Proporções nominais das ligas.....	24
Tabela 3 – Valores de densidade.	44
Tabela 4 – Valores calculados de parâmetro de rede.	48
Tabela 5 – Valores médios de ângulo de contato.	71
Tabela 6 – Parâmetros teóricos obtidos para comparação.....	76

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
1.1 Elementos de liga.....	14
1.2 Ligas de alta entropia.....	15
1.3 Ligas de alta entropia na área biomédica.....	16
1.4 Previsões teóricas das ligas.....	20
2. OBJETIVOS.....	23
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
3.1 Preparação dos materiais de partida.....	24
3.2 Fusão a arco voltaico	25
3.3 Processamentos termomecânicos.....	26
3.3.1 Tratamento térmico de homogeneização.....	26
3.3.2 Tratamento térmico de envelhecimento	27
3.4 Caracterização física e química	29
3.5 Caracterização estrutural.....	31
3.6 Caracterização microestrutural	34
3.7 Caracterização mecânica.....	36
3.8 Caracterização eletroquímica.....	39
3.9 Caracterização biológica.....	40
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
4.1 Produção e caracterização dos lingotes brutos de fusão	41
4.1.1 Produção dos lingotes.....	41
4.1.2 Caracterização física e química dos lingotes.....	44
4.1.3 Caracterização estrutural dos lingotes	47
4.1.4 Caracterização microestrutural dos lingotes.....	48
4.2 Tratamentos térmicos e caracterização das amostras tratadas	52
4.2.1 Caracterização estrutural das amostras tratadas	52

4.2.2	Caracterização microestrutural das amostras tratadas	54
4.2.3	Caracterização mecânica das amostras tratadas	64
4.3	Potencial de aplicação biomédica das ligas	67
4.4	Comparações com previsões teóricas das ligas	71
5.	CONCLUSÃO	76
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	78
7.	REFERÊNCIAS	79

1. INTRODUÇÃO

Os biomateriais sempre foram muito usados pela humanidade e essenciais na área biomédica. Atualmente, um biomaterial é definido como um material projetado para assumir uma forma específica e que pode desempenhar, por meio de interações com os sistemas dos seres vivos, o curso de qualquer procedimento terapêutico ou diagnóstico (ZHANG; WILLIAMS, 2019).

Biomateriais metálicos são amplamente utilizados como equipamentos cirúrgicos e implantes (ortopédicos, odontológicos e cardiovasculares) (VIZUREANU; BĂLȚATU, 2020). As ligações metálicas promovem uma melhor combinação de estabilidade estrutural, resistência mecânica e maleabilidade que os materiais cerâmicos e poliméricos (CHEN; THOUAS, 2015; RATNER, 2004). Dentre os metais, o titânio (Ti) e suas ligas têm sido extensivamente estudados para aplicações biomédicas, em especial para implantes odontológicos e ortopédicos (VIZUREANU; BĂLȚATU, 2020).

O titânio comercialmente puro Ti-CP (grau 2) (F67-13, 2013), tem atraído a atenção por apresentar uma melhor combinação de resistência mecânica, módulo de elasticidade, resistência à corrosão e biocompatibilidade em relação a outros biomateriais metálicos convencionais (como o aço inoxidável 316L e as ligas de Co-Cr) (ANNUR; KARTIKA; SUPRIADI; SUHARNO, 2021). Entretanto, a adição de elementos de liga ainda se faz necessária para diminuir ainda mais o módulo de elasticidade e aumentar a resistência mecânica e a resistência ao desgaste do material, visando utilizações por longo período de tempo no corpo humano (SOUZA; HENRIQUES; TEUGHELIS; PONTTHIAUX *et al.*, 2015).

A liga Ti-6Al-4V (F1472-14, 2014) é um dos materiais mais utilizados para a confecção de implantes biomédicos, uma vez que reúne uma boa combinação de propriedades mecânicas e de corrosão. Contudo, a possível liberação de íons tóxicos e alergênicos de Al e V em longo prazo, ainda é um fator controverso para sua utilização como implantes (ANNUR; KARTIKA; SUPRIADI; SUHARNO, 2021; CHEN; THOUAS, 2015). Portanto, o desenvolvimento de novas ligas de Ti tem focado na adição de elementos com baixa toxicidade, como por exemplo, os metais zircônio (Zr) (CORREA; VICENTE; DONATO; ARANA-CHAVEZ *et al.*, 2014), estanho (Sn) (ENDO; TAHARA; INAMURA; HOSODA, 2017), nióbio (Nb) (BERTRAND; CASTANY; YANG; MENO *et al.*, 2016), ferro (Fe) (ABD-ELRHMAN; GEPREEL; ABDEL-MONIEM; KOBAYASHI, 2016), tântalo (Ta) (XIONG; YAO; YUAN; QU *et al.*,

2016), molibdênio (Mo) (ZHENG; BANERJEE; FRASER, 2016) e manganês (Mn) (CHO; NIINOMI; NAKAI; LIU *et al.*, 2016).

Além disso, visando aplicações na área ortopédica, tem-se buscado a manufatura de materiais com módulo de elasticidade próximo ao do osso cortical humano (10 – 30 GPa), com o intuito de evitar problemas de osteopenia e reabsorção óssea pelo efeito de blindagem óssea (ANNUR; KARTIKA; SUPRIADI; SUHARNO, 2021; NIINOMI; LIU; NAKAI; LIU *et al.*, 2016). Para este fim, ligas de Ti tipo β (estrutura cúbica de corpo centrado, CCC) têm recebido grande atenção, visto que apresentam o menor módulo de elasticidade dentre as fases cristalinas do Ti (ANNUR; KARTIKA; SUPRIADI; SUHARNO, 2021). Apesar disso, o comportamento mecânico destas ligas ainda não reproduz o complexo sistema fisiológico do corpo humano (CORDEIRO; BARAO, 2016).

1.1 Elementos de liga

Dentre os principais elementos que compõem as ligas desenvolvidas para aplicação na área biomédica atualmente, pode-se citar o Ti, Zr, Nb, Ta, Mo e Mn. Estes metais são selecionados de acordo com suas características físico-químicas, mudança nas propriedades da solução sólida quando usados como elemento de liga e essencialmente pelo seu comportamento em meio biológico, ou seja, o grau de biocompatibilidade.

O Ti é um metal de transição com boa resistência específica, módulo de elasticidade relativamente baixo, alta resistência à corrosão e excelente biocompatibilidade. Por suas excelentes propriedades mecânicas e biocompatibilidade, o metal tem sido muito usado comercialmente na área biomédica em sua condição comercialmente pura, Ti-CP (CORDEIRO; BARAO, 2016).

O Zr, assim como o Ti, é um metal de transição que possui uma excelente biocompatibilidade com células osteoblásticas, além de uma elevada resistência à corrosão (CORREA; KURODA; LOURENÇO; FERNANDES *et al.*, 2018). Ligas binárias Ti-Zr têm sido estudadas anteriormente e demonstraram boa resistência à corrosão, adequada microdureza, e baixo módulo de elasticidade em comparação com Ti-CP e a liga Ti-6Al-4V, além de ótima biocompatibilidade (JIANG; ZHOU; ZHAO; HE *et al.*, 2020).

O Nb é também um elemento biocompatível, sendo que o Brasil possui 98% das reservas naturais e 90% do comércio mundial desse minério, o que torna o elemento atrativo para aplicações tecnológicas no âmbito nacional (CHAVES; FLORÊNCIO; SILVA JR; MARQUES

et al., 2014). Estudos de Fikeni e colaboradores (FIKENI; ANNAN; MUTOMBO; MACHAKA, 2021) com ligas Ti-Nb destacaram a versatilidade do elemento em induzir diferentes fases do Ti e apontaram diminuição do módulo de elasticidade e aumento da microdureza das amostras de acordo com o aumento do teor de Nb na composição da liga.

O Ta por sua vez, é um metal com elevada resistência à corrosão, proporcionando proteção nos mais diversos meios fisiológicos do corpo humano (MARECI; CHELARIU; GORDIN; UNGUREANU *et al.*, 2009). Estudos com ligas Ti-Ta indicaram propriedades mecânicas consideravelmente melhores do que as encontradas nos metais precursores, mas ainda assim, o módulo de elasticidade permaneceu superior ao do osso humano (10 – 30 GPa). Zhou e Niinomi (ZHOU; NIINOMI, 2009), em seus estudos, obtiveram a melhor composição desse sistema com a liga Ti-25Ta, com um módulo de elasticidade de 64 GPa.

O Mo é um metal endurecedor de liga, frequentemente adicionado para aumentar a resistência mecânica e diminuir o módulo de elasticidade, apesar de ter nível de biocompatibilidade ligeiramente menor que os demais elementos citados (CORREA; ROCHA; RIBEIRO; GEMINI-PIPERNI *et al.*, 2018). Estudos de Mohan e colaboradores (MOHAN; RAJAK; PRUNCU; BEHERA *et al.*, 2021) com ligas Ti-Mo e Ti-Zr-Mo comprovaram também a efetividade deste elemento como estabilizador da fase β do Ti, com a diminuição do módulo de elasticidade pela precipitação dessa fase no material.

O Mn, por fim, é um metal essencial para o crescimento e desenvolvimento dos ossos, síntese de hormônios e ação antioxidante no corpo humano (ASRI; HARUN; SAMYKANO; LAH *et al.*, 2017), além de contribuir na melhora da resistência à corrosão e diminuição do módulo de elasticidade da liga (KIRMANIDOU; SIDIRA; DROSOU; BENNANI *et al.*, 2016). Nos estudos de Santos e colaboradores (SANTOS; NIINOMI; CHO; NAKAI *et al.*, 2015) os autores reafirmaram a importância do Mn para diversas funções do nosso corpo e cérebro, e indicaram que como elemento de liga, o metal contribuiu para o aumento da biocompatibilidade e aprimoramento das propriedades mecânicas. Além disso, destacaram que o Mn é um elemento de grande disponibilidade mundial, podendo diminuir os custos de produção do implante.

1.2 Ligas de alta entropia

Nos últimos anos, uma nova classe de ligas tem sido desenvolvida pela combinação de 5 ou mais elementos de liga em proporção próxima da equiatômica (entre 5 e 35 %at) (CASTRO; JAEGER; BAPTISTA; OLIVEIRA, 2021). Este tipo de mistura complexa,

denominada de liga de alta entropia (HEA – *high entropy alloy*), tende a aumentar a entropia do sistema, tornando solutos e solventes indistinguíveis, formando uma solução sólida estável (CASTRO; JAEGER; BAPTISTA; OLIVEIRA, 2021; MA; LIU; LIU; XIE *et al.*, 2020).

Apesar da adição de múltiplos elementos na composição, estes materiais tendem a apresentar estruturas cristalinas simples, como CCC e CFC, pois a interação entre os elementos acarreta um efeito denominado “efeito coquetel”, no qual combina as características originais de vários elementos. Assim propriedades inesperadas podem ser obtidas através da combinação de vários elementos em solução sólida, diferente do que ocorre em ligas baseadas em um único elemento principal (MA; LIU; LIU; XIE *et al.*, 2020; SENKOV; MIRACLE, 2016) (SENKOV; WILKS; MIRACLE; CHUANG *et al.*, 2010). Como um resultado do endurecimento por solução sólida, estas ligas geralmente apresentam uma superior resistência mecânica, ductilidade, e resistência à corrosão e ao desgaste, quando comparadas com materiais metálicos convencionais (AVILA-RUBIO; BALDENEBRO-LOPEZ; SOTO-ROJO; CEBALLOS-MENDIVIL *et al.*, 2020; CHEN; SUPRIANTO, 2020; HORI; NAGASE; TODAI; MATSUGAKI *et al.*, 2019; SENKOV; SCOTT; SENKOVA; MIRACLE *et al.*, 2011; SHI; YANG; LIAW, 2017; THE MINERALS; MATERIALS, 2021).

A definição da composição química de ligas com alta entropia é baseada em parâmetros termodinâmicos e na regra de Hume-Rothery para a formação de soluções sólidas. A composição química das ligas é estipulada com o intuito de obter estruturas cristalinas simples, sem a precipitação de fases intermetálicas, uma vez que podem comprometer as propriedades mecânicas do material. Do ponto de vista termodinâmico, a adição de uma determinada concentração atômica de um elemento acarreta mudanças nos valores de entropia (ΔS) e entalpia (ΔH) da mistura, os quais por sua vez tendem a diminuir a energia livre de Gibbs (ΔG) para a formação de estruturas CCC ou CFC (SENKOV; MIRACLE, 2016; YEH, 2013). As regras de Hume-Rothery determinam as condições para uma completa mistura dos elementos de liga, como valores específicos para a diferença de raios atômicos (δr), eletronegatividade ($\Delta \chi$), razão elétron-átomo (e/a) e valência eletrônica (VEC) (LILENSTEN; COUZINIE; BOURGON; PERRIÈRE *et al.*, 2016; POLETTI; FIORE; SZOST; BATTEZZATI, 2015).

1.3 Ligas de alta entropia na área biomédica

Recentemente, alguns estudos preliminares têm investigado o potencial de utilização das HEAs em aplicações biomédicas, em especial para implantes ortopédicos (ombro, quadril

e joelho), que requerem uma adequada combinação de resistência mecânica e módulo de elasticidade. De forma geral, os estudos com HEAs têm encontrado resultados superiores aos biomateriais metálicos comerciais.

Lilensten e colaboradores (LILENSTEN; COUZINIE; BOURGON; PERRIÈRE *et al.*, 2016) utilizaram a teoria do orbital molecular, desenvolvido por Morinaga e Abdel-Hady (ABDEL-HADY; HINOSHITA; MORINAGA, 2006; MORINAGA; YUKAWA, 1997), para a formação de ligas de titânio com baixo módulo de elasticidade e com alta entropia. A partir da análise dos parâmetros eletrônicos (B_o e M_d), juntamente com a regra de Hume-Rothery, foi desenvolvida a liga tipo β metaestável $Ti_{35}Zr_{27,5}Hf_{27,5}Nb_5Ta_5$ (%at.), com elevada capacidade de endurecimento por trabalho a frio. Apesar disso, o estudo não procurou se aprofundar na relação da composição com as propriedades mecânicas, visando uma futura aplicação como biomaterial.

Wang e Xu (WANG; XU, 2017) estudaram a microestrutura e propriedades mecânicas da liga equiatômica $TiZrNbTaMo$ (20 %at) no estado bruto de fusão, observando duas estruturas cristalinas CCC ($a_1 = 0,3310$ nm e $a_2 = 0,3379$ nm), com elevado valor de dureza (4,9 GPa). A liga apresentou um comportamento mecânico dúctil, com limite de resistência à tração de 1390 MPa e deformação até a ruptura de 6%. Além disso, os ensaios eletroquímicos indicaram uma melhor resistência à corrosão que o aço 316L (F138-13, 2013), a liga de Co-Cr-Mo (F799-19, 2019) e a liga Ti-6Al-4V (F1472-14, 2014). Entretanto, o módulo de elasticidade da liga HEA permaneceu em torno de 153 GPa, acima do Ti-CP (~100 GPa) e da liga Ti-6Al-4V (~110 GPa).

Todai e colaboradores (TODAI; NAGASE; HORI; MATSUGAKI *et al.*, 2017) estudaram a microestrutura e as propriedades mecânicas do mesmo material após um tratamento térmico de recozimento de 1000 °C por 7 dias. O tratamento promoveu uma melhor homogeneidade da microestrutura, o que aumentou a sua ductilidade. Os autores observaram também uma melhor viabilidade celular de osteoblastos na superfície das ligas em comparação com o Ti-CP e o aço 316L. Apesar disso, os resultados não permitiram compreender os mecanismos de interação celular com a solução sólida. Curiosamente, Nagase e colaboradores (NAGASE; TODAI; HORI; NAKANO, 2018) encontraram diferenças peculiares nos processos de cristalização e solidificação desta liga, quando a composição dos elementos de liga foi alterada ligeiramente da proporção equiatômica.

Hori e colaboradores (HORI; NAGASE; TODAI; MATSUGAKI *et al.*, 2019) por sua vez, projetaram a liga $TiZrNbTaMo$ em composição não-equiatômica por meio de cálculos

termodinâmicos e diagramas de fases pseudo-binários, com o intuito de melhorar a ductilidade da liga. As ligas foram produzidas por fusão a arco voltaico e as micrografias apresentaram formação de grãos equiaxiais com estrutura CCC. A ductilidade à temperatura ambiente das HEAs TiNbTaZrMo não equiatômicas foram muito maiores do que a equiatômica. Além disso, observou-se uma boa interação entre as células osteoblásticas e o material, induzida pela presença de Ti e Zr na composição. No mesmo sentido, a adesão fibrilar das células foi maior em comparação com o aço 316L.

Motallebzadeh e colaboradores (MOTALLEBZADEH; PEIGHAMBARDOUST; SHEIKH; MURAKAMI *et al.*, 2019) avaliaram a microestrutura, propriedades mecânicas, molhabilidade e resistência a corrosão das HEAs TiZrTaHfNb e Ti_{1.5}ZrTa_{0.5}Hf_{0.5}Nb_{0.5} produzidas por fusão a arco voltaico. Os resultados obtidos foram promissores para um novo biomaterial metálico. Os pesquisadores obtiveram um material homogêneo com a presença de uma única fase CCC e boa combinação de resistência ao desgaste, molhabilidade e resistência à corrosão, superando o aço inoxidável 316L, a liga Co-Cr-Mo e a liga Ti-6Al-4V em quase em todos esses aspectos.

Nagase e colaboradores (NAGASE; IJIMA; MATSUGAKI; AMEYAMA *et al.*, 2020) desenvolveram as HEAs Ti-Zr-Hf-0,2Cr-Mo e Ti-Zr-Hf-0,07Co-0,07Cr-Mo com base na combinação dos sistemas de ligas já usados comercialmente Ti-Nb-Ta-Zr-Mo e Co-Cr-Mo. As ligas foram projetadas usando o diagrama Bo-Md para o desenvolvimento da liga, parâmetros empíricos e cálculos termodinâmicos para a formação de solução sólida. Segundo os autores, as HEAs produzidas superaram os biomateriais metálicos convencionais pela melhoria da dureza e da biocompatibilidade. Os materiais apresentaram biocompatibilidade comparável à do Ti-CP, além de alta dureza e baixa temperatura *liquidus* para o processamento.

Iijima e colaboradores (IJIMA; NAGASE; MATSUGAKI; WANG *et al.*, 2021) projetaram e produziram ligas de alta entropia Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-Mo para uso como biomateriais metálicos (Bio-HEAs), também aplicando parâmetros empíricos, diagramas da teoria do orbital molecular e cálculos termodinâmicos. Os autores verificaram que os parâmetros Mo_{eq} (molibdênio equivalente) e VEC (concentração de elétrons de valência) foram úteis para projetar Bio-HEAs de estrutura CCC. As ligas foram produzidas em um equipamento de fusão a arco voltaico e caracterizadas para avaliar composição química, estrutura, microestrutura, e propriedades mecânicas. Os autores encontraram uma Bio-HEA 28,33Ti-28,33Zr-28,33Hf-6,74Nb-6,74Ta-1,55Mo (%at) de biocompatibilidade comparável à do Ti-CP, com maior resistência mecânica, e boa ductilidade a temperatura ambiente.

Apesar das várias HEAs desenvolvidas atualmente, sua utilização na área biomédica ainda é um campo recente de estudo (SENKOV; MIRACLE, 2016). Como a utilização de implantes biomédicos envolve a interação do material com tecidos e células do corpo humano, há a necessidade de se obter um conjunto de propriedades distintas das aplicações investigadas até o momento. O efeito conjunto dos elementos de liga em suas propriedades, com foco na interação biológica, é um tema de pesquisa que tem sido pouco explorado nesta classe de ligas.

Além disso, não há ainda uma compreensão profunda sobre os mecanismos de formação de solução sólida e cristalização das fases cristalinas CCC e CFC nas HEAs (TSAI; YEH, 2014). A liga de alta entropia TiZrNbTaMo investigada por Wang e Xu (WANG; XU, 2017) foi desenvolvida a partir de metais não-tóxicos e comumente empregados no estudo de biomateriais. Entretanto, o Mo é um metal refratário (ponto de fusão de 2617 °C) (Tabela 1) podendo aumentar drasticamente o ponto de fusão do material, afetando os custos de processamento (PRASAD; BAZAKA; CHUA; ROCHFORD *et al.*, 2017). O Mn por sua vez, possui propriedades semelhantes ao Mo em solução sólida, porém com ponto de fusão relativamente baixo (1244 °C) (Tabela 1) e melhor biocompatibilidade, podendo diminuir o ponto de fusão da liga e favorecer o desempenho do material no corpo humano (KIRMANIDOU; SIDIRA; DROSOU; BENNANI *et al.*, 2016).

Tabela 1 – Características físico-químicas dos elementos de liga não-tóxicos (ABDELHADY; HINOSHITA; MORINAGA, 2006; GUO; LIU, 2011; LIDE, 2007; MIZUTANI; SATO, 2017).

Elemento	Ti	Zr	Nb	Ta	Mo	Mn
Raio atômico (pm)	147	148	198	200	190	161
Peso atômico (u.m.a.)	47,88	91,24	92,91	180,94	95,94	54,94
Densidade (g/cm³)	4,51	6,51	8,57	16,65	10,22	7,44
Ponto de fusão (°C)	1660	1852	2468	2996	2617	1244
Bo	2,790	3,086	3,099	3,144	3,063	2,723
Md	2,447	2,934	2,424	2,531	1,961	1,194
Eletronegatividade	1,54	1,33	1,60	1,50	2,16	1,55
VEC	4	4	5	5	6	7
elétron/átomo	1,14	1,49	1,32	1,57	1,39	1,05

1.4 Previsões teóricas das ligas

Nas pesquisas para o desenvolvimento de novas ligas, modelos teóricos *ab initio* foram desenvolvidos e usados com o intuito de prever o comportamento e alcançar determinadas propriedades nos materiais. Dessa forma, o *design* de novas ligas busca, com base na teoria disponível, a definição de proporções e parâmetros de processamento que favoreçam as propriedades desejadas para uma aplicação específica.

No desenvolvimento de ligas de Ti para aplicação na área ortopédica, busca-se um material de baixo módulo de elasticidade, portanto, as ligas de titânio de estrutura CCC, fase β do Ti, são desejadas por apresentarem menores módulos de elasticidade. O molibdênio é um elemento β estabilizador e obtém essa fase a partir de 10% em peso. A partir disso, é obtida uma equação que relaciona a porcentagem equivalente do molibdênio (Mo_{eq}) com outros elementos, indicadores da estabilização da fase β (KOLLI; DEVARAJ, 2018):

$$\begin{aligned} Mo_{eq} = & 1,00(\% p Mo) + 0,67(\% p V) + 0,44(\% p W) + 0,28(\% p Nb) \\ & + 0,22(\% p Ta) + 2,90(\% p Fe) + 1,60(\% p Cr) + 1,25(\% p Ni) \\ & + 1,70(\% p Mn) + 1,70(\% p Co) - 1,00(\% p Al) \end{aligned} \quad (1)$$

Juntamente como o Mo_{eq} , o parâmetro do alumínio equivalente (Al_{eq}), representa os efeitos dos elementos estabilizadores da fase α e dos elementos neutros, Zr e Sn, através da equivalência de alumínio. Ligas com no mínimo 10% de Mo_{eq} associados valores de Al_{eq} abaixo de 5 % tendem a apresentar a estrutura cristalina CCC (ATTALLAH; ZABEEN; CERNIK; PREUSS, 2009). A equivalência de alumínio Al_{eq} pode ser obtida pela equação (KOLLI; DEVARAJ, 2018):

$$Al_{eq} = 1,00(\% p Al) + 0,17(\% p Zr) + 0,33(\% p Sn) + 10,00(\% p O + \% p N) \quad (2)$$

Outra forma de prever uma liga de baixo módulo de elasticidade é pela Teoria do Orbital Molecular DV- $X\alpha$. Este método faz previsão do módulo de elasticidade e da forma de deformação do material com base na aproximação de Hartree-Fock-Slater usando o potencial $X\alpha$ de Slater (ABDEL-HADY; FUWA; HINOSHITA; KIMURA *et al.*, 2007). Neste caso, são

considerados os parâmetros B_o , que representa a intensidade da força de ligação covalente entre o Ti e seus elementos de liga, e o M_d , que está relacionado com o nível de energia do orbital d do metal de transição que está sendo ligado, sendo este parâmetro associado com a eletronegatividade e aos raios atômicos dos elementos envolvidos. Na Tabela 1 foram apresentados os valores dos parâmetros B_o e M_d para os elementos de liga deste estudo (ABDEL-HADY; HINOSHITA; FUWA; MURATA *et al.*, 2008; ABDEL-HADY; HINOSHITA; MORINAGA, 2006). Pelo cálculo da média destes parâmetros, a partir da soma da fração atômica de cada elemento de liga com seu respectivo valor teórico, é possível obter os parâmetros B_o e M_d para uma liga (ABDEL-HADY; FUWA; HINOSHITA; KIMURA *et al.*, 2007; ABDEL-HADY; HINOSHITA; MORINAGA, 2006):

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

$$\overline{M_d} = \sum_i x_i (M_d)_i \quad (4)$$

Onde x é a porcentagem atômica do elemento de liga.

Entretanto, os cálculos apresentados acima, são suficientes para prever a estrutura de ligas binárias ou ternárias, essencialmente a base de Ti. Se tratando de ligas de alta entropia, outros fatores devem ser considerados para projetar uma HEA com determinada estrutura cristalina. Os parâmetros comumente usados foram propostos empiricamente com base nas regras de Hume-Rothery, que determinam as condições para a estabilidade de uma solução sólida, por meio da diferença de tamanho atômico, da diferença de eletronegatividade e da concentração de elétrons (TANG; ZHANG; CAI; ZHOU *et al.*, 2019). Os valores exatos desses parâmetros ainda não estão bem definidos pela literatura, entretanto, Tsai e Yeh (TSAI; YEH, 2014) afirmam que de forma geral, valores da entalpia configuracional de um sistema $-22 \leq \Delta H_{\text{mistura}} \leq 7$ (kJ/mol), valores da entropia da mistura $11 \leq \Delta S_{\text{mistura}} \leq 19,5$ (kJ/mol), diferença de raio atômico $\delta r \leq 8,5$ (%) e eletronegatividade $\Delta E \leq 10$ (%), tendem a resultar na formação de soluções sólidas (CCC ou CFC) sem a presença de intermetálicos.

A entropia configuracional de um sistema ($\Delta S_{\text{mistura}}$) quando elevada, tende a aumentar a solubilidade do material e promover a mistura sólida completa entre os elementos, podendo ser dada pela equação (HU; GUO; WANG; YAN *et al.*, 2017):

$$\Delta S_{mistura} = -R \sum_{i=1}^n X_i \ln X_i \quad (5)$$

Onde R é a constante Universal dos gases, n é o número de elementos e X_i é a fração molar i-ésimo elemento.

A entalpia da mistura ($\Delta H_{mistura}$) descreve as tendências de ordenação e segregação. Uma mistura ΔH muito negativa faz com que diferentes componentes se combinem para formar compostos intermetálicos, enquanto uma mistura ΔH muito positiva torna difícil a mistura de diferentes componentes e leva à segregação em sólidos. Nesse sentido, um pequeno valor de $\Delta H_{mistura}$ resulta na formação de HEAs com fases de solução sólida. Portanto, há um pequeno intervalo entre esses valores que resultam na formação de HEAs com fases únicas em solução sólida. A $\Delta H_{mistura}$ pode ser definida pela equação (HU; GUO; WANG; YAN *et al.*, 2017; TANG; ZHANG; CAI; ZHOU *et al.*, 2019):

$$\Delta H_{mistura} = \sum_{i=1, i \neq j}^n 4\Delta H_{AB}^{mistura} C_i C_j \quad (6)$$

Onde C é a fração atômica do elemento i e j, e $\Delta H_{AB}^{mistura}$ é a entalpia de mistura de um composto binário AB em composição equiatômica.

A diferença de raio atômico (δ_r) é um fator importante para projetar HEAs, pois um valor pequeno indica uma grande possibilidade da formação de uma única fase. Este valor é dado pela equação (HU; GUO; WANG; YAN *et al.*, 2017; TANG; ZHANG; CAI; ZHOU *et al.*, 2019):

$$\delta_r (\%) = 100\% \sqrt{\sum_{i=1}^n C_i \left(1 - r_i / \left(\sum_{i=1}^n C_i r_i \right) \right)^2} \quad (7)$$

Onde C_i e r_i são respectivamente a fração atômica e o raio atômico do i-ésimo elemento.

Eletronegatividade (Δ_E) é uma propriedade química que descreve a tendência de um átomo de atrair um par de elétrons em direção a si mesmo e pode ser descrita por (TANG; ZHANG; CAI; ZHOU *et al.*, 2019):

$$\Delta_E = \sqrt{\sum_{i=1}^n C_i \left(E_i - \left(\sum_{i=1}^n C_i E_i \right) \right)^2} \quad (8)$$

Onde E_i é a eletronegatividade de Pauling do i -ésimo componente.

Outros dois parâmetros considerados importantes no *design* de novas HEA são a concentração de elétrons de valência (VEC) e o número médio de elétrons itinerantes por átomo (e/a). Sheng e Liu (GUO; LIU, 2011) obtiveram em seus resultados que $VEC \geq 8$ favorece a formação de soluções sólidas do tipo CFC, e $VEC < 6,87$ favorece a formação de soluções sólidas CCC. Poletti e Bettezzati (POLETTI; BATTEZZATI, 2014) encontraram que HEAs com $VEC > 7,5$ e $1,6 < e/a < 1,8$ tendem a apresentar fase CFC estável e HEA com $VEC > 7,5$ e $1,8 < e/a < 2,3$ tendem a apresentar fase CCC estável. O cálculo da VEC e da razão e/a para ligas pode ser obtido por (TANG; ZHANG; CAI; ZHOU *et al.*, 2019):

$$VEC = \sum_{i=1}^n c_i (VEC)_i \quad (9)$$

$$e/a = \sum_{i=1}^n c_i (e/a)_i \quad (10)$$

Onde $(VEC)_i$ e $(e/a)_i$ é a concentração de elétrons de valência e o número médio de elétrons itinerantes por átomo do i -ésimo elemento.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho objetiva produzir e analisar a estrutura cristalina, microestrutura e as propriedades mecânicas de novas ligas de alta entropia, à base de TiZrNbTaMo/Mn, em proporção próxima a equiatômica, para potencial aplicação na área biomédica. O material

procurará combinar uma composição não tóxica, com baixo módulo de elasticidade e elevada dureza, além de uma boa interação com células osteoblásticas, objetivando o uso em implantes biomédicos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação dos materiais de partida

Amostra das ligas TiZrNbTaMo e TiZrNbTaMn foram produzidas a partir de metais comercialmente puros: titânio (grau 2) (F67-13, 2013), zircônio (99,8% de pureza), nióbio (99,9% de pureza), tântalo (99,9% de pureza), molibdênio (99,9% de pureza) e manganês (99,9% de pureza). A amostra da liga TiZrNbTaMo, desenvolvida por Wang e Xu (WANG; XU, 2017), foi produzida e usada como controle. Os materiais foram pesados em uma balança analítica (precisão de 0,0001 g) e separados na concentração nominal, 20Ti-20Zr-20Nb-20Ta-20Mo e 20Ti-20Zr-20Mo-20Nb-20Ta-20Mn (%at.), como apresentado na Tabela 2. Em seguida, os metais foram decapados em um ataque químico com solução de 50% H₂O (água), 25% HNO₃ (ácido nítrico), 15% HCl (ácido clorídrico) e 10% HF (ácido fluorídrico) e, posteriormente, passaram por lavagem ultrassônica em acetona por 15 min, com o objetivo de eliminar possíveis impurezas superficiais. A Figura 1 apresenta uma fotografia dos precursores.

Tabela 2 – Proporções nominais das ligas.

TiZrNbTaMo					
	Ti	Zr	Nb	Ta	Mo
% at	20	20	20	20	20
% p	9,39	18,04	18,23	35,51	18,83
TiZrNbTaMn					
	Ti	Zr	Nb	Ta	Mn
% at	20	20	20	20	20
% p	10,21	19,62	19,83	38,61	11,72

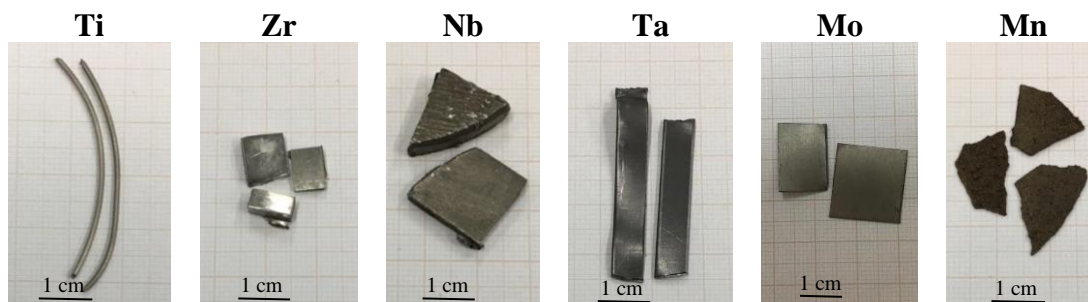


Figura 1 – Fotografia dos precursores utilizados para a fusão.

3.2 Fusão a arco voltaico

A fusão dos metais foi realizada em um forno de fusão a arco voltaico da Faculdade de Engenharia da UNESP - Campus de Guaratinguetá, supervisionado pela Profa. Dra. Ana Paula Rosifini Alves Claro e no forno de fusão a arco voltaico do Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da UNESP – Campus de Bauru. Os fornos são formados por uma câmara metálica, com cadinho de cobre e eletrodo não consumível de tungstênio em seu interior, ambos refrigerados em água. As fotografias dos fornos são apresentadas na Figura 2. Após a inserção dos metais de partida no cadinho, a câmara de fusão foi fechada, e então realizado um processo de limpeza da atmosfera para a fusão, com a formação de vácuo no interior da câmara (aproximadamente 10^{-2} Torr) por 30 min, para uma limpeza inicial. Em seguida, foi iniciado o processo de purga, onde foi inserido gás argônio e posteriormente realizado novamente vácuo e mantido por 10 min. Este procedimento de purga foi repetido por 5 vezes, para garantir uma boa limpeza da câmara de fusão.

A fusão foi realizada em atmosfera de gás argônio, sendo utilizado o arco voltaico formado no interior da câmara, entre o cadinho de cobre e a ponteira de tungstênio, para derreter completamente os metais. Em seguida, o arco voltaico foi utilizado para escorrer o lingote através das extremidades do cadinho. Para garantir um derretimento completo dos metais, o lingote foi girado em 180° e repetido o procedimento de fusão por mais 8 vezes, para garantir a homogeneidade da liga.



Figura 2 – Fotografia dos fornos de fusão a arco voltaico: (esquerda) equipamento da Unesp Campus Guaratinguetá e (direita) equipamento da Unesp Campus Bauru.

3.3 Processamentos termomecânicos

3.3.1 Tratamento térmico de homogeneização

Ao aquecer o material a uma determinada temperatura e resfriá-lo após algum tempo, em condições estabelecidas, é possível obter propriedades especiais em um determinado material. As características microestruturais dos materiais metálicos são altamente sensíveis aos tratamentos por aquecimento. Essa é uma abordagem importante para reduzir defeitos do material, como discordâncias, estabilizando a microestrutura e melhorando o desempenho mecânico (WANG; LIN; WANG; LI *et al.*, 2020).

O tratamento térmico de homogeneização foi realizado após a fusão das ligas, em um sistema de tratamento térmico do Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da UNESP - Campus Bauru, com o objetivo de diminuir as imperfeições microestruturais adquiridas pelo gradiente de resfriamento do forno de fusão e eliminar os possíveis segregados por meio da difusão atômica dos elementos de liga, assim homogeneizando o material (LOURENÇO, 2018). O tratamento foi realizado em vácuo de 10^{-7} Torr, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ por minuto, até alcançar $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, mantido por 720 min e com resfriamento lento (taxa de $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ por minuto). A Figura 3 mostra uma fotografia do sistema de tratamento térmico de homogeneização.

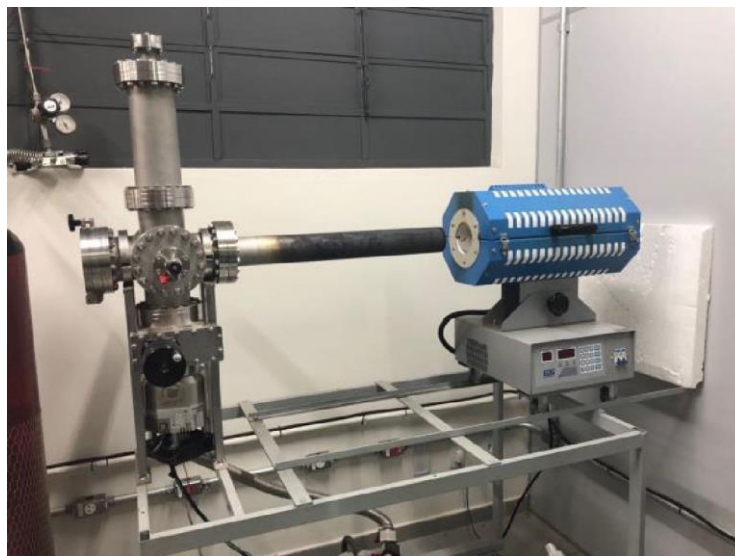


Figura 3 – Fotografia do sistema de tratamento térmico usado para a homogeneização.

3.3.2 Tratamento térmico de envelhecimento

Os tratamentos térmicos são utilizados para aliviar tensões residuais, melhorar ductilidade e estabilidade dimensional, aumentar a resistência mecânica e controlar a microestrutura do material. Dentre eles, o envelhecimento é geralmente a última etapa de processamento, sendo realizado por certos períodos em temperaturas abaixo da β -*transus*, seguido por um resfriamento rápido. O envelhecimento pode melhorar a resistência mecânica por meio do endurecimento por precipitação de fase (HANDBOOK, 1990).

Os envelhecimentos foram realizados com o intuito de modificar a microestrutura e melhorar as propriedades mecânicas. O tratamento foi realizado no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da UNESP - Campus Bauru, em um sistema de tratamento térmico acoplado a um tubo de quartzo, em vácuo da ordem de 10^{-5} Torr, taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ por minuto, até alcançar o patamar de temperatura desejado ($300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $500\text{ }^{\circ}\text{C}$), e mantidos nessa temperatura por 360 min. O processo foi finalizado com um resfriamento rápido em água. A Figura 4 apresenta uma fotografia do sistema de tratamento.

As temperaturas de envelhecimento foram definidas com base na estimativa da temperatura β -*transus* das ligas estudadas. De acordo com Guo e colaboradores (GUO; MALINOV; SHA, 2005) o cálculo da temperatura de transição da fase β de uma liga à base de titânio pode ser feito através de dois parâmetros, chamados de Al_{eq} (Equação 2) e Mo_{eq} (Equação 1) por meio da expressão:

$$\beta_{tr} = 882 + 21,1(Al_{eq}) - 9,5(Mo_{eq}) \quad (11)$$

Com base na Equação 11, Equação 1 e Equação 2, os valores aproximados das temperaturas β -*transus* foram calculados, sendo de 578 °C e 750 °C para as ligas TiZrNbTaMo e TiZrNbTaMn, respectivamente. Com base nesses resultados, as temperaturas 300 °C, 400 °C e 500 °C foram definidas para envelhecimento, permanecendo abaixo da temperatura de transição de fase. O tempo fixo de 360 minutos estipulado para manter o tratamento no patamar de temperatura, foi definido com base nos resultados obtidos por Nakai e colaboradores (NAKAI; NIINOMI; AKAHORI; TSUTSUMI *et al.*, 2009), no qual estudaram o efeito dos tratamentos para ligas Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr (% p) envelhecidas de 10 a 1440 minutos. Os autores observaram que a dureza e o módulo de elasticidade das amostras tratadas aumentaram de acordo com o tempo dos envelhecimentos. Além disso, o início da precipitação de fases secundárias foi observado por microscopia eletrônica de transmissão (MET) já nas amostras tratadas por 60 minutos, com a presença da fase ω . Baseado nesses resultados, foi selecionado um tempo intermediário fixo suficiente para proporcionar modificações estruturais nas amostras de acordo com as temperaturas dos tratamentos, permitindo avaliar o comportamento do material na presença de fases secundárias e a influência nas suas propriedades mecânicas. Assim, a condição de 360 minutos apresentou a melhor combinação de propriedades mecânicas para uso como biomaterial.



Figura 4 – Fotografia do sistema de tratamento térmico utilizado para os envelhecimentos.

A Figura 5 apresenta um diagrama esquemático Tempo x Temperatura dos tratamentos térmicos realizados nas amostras.

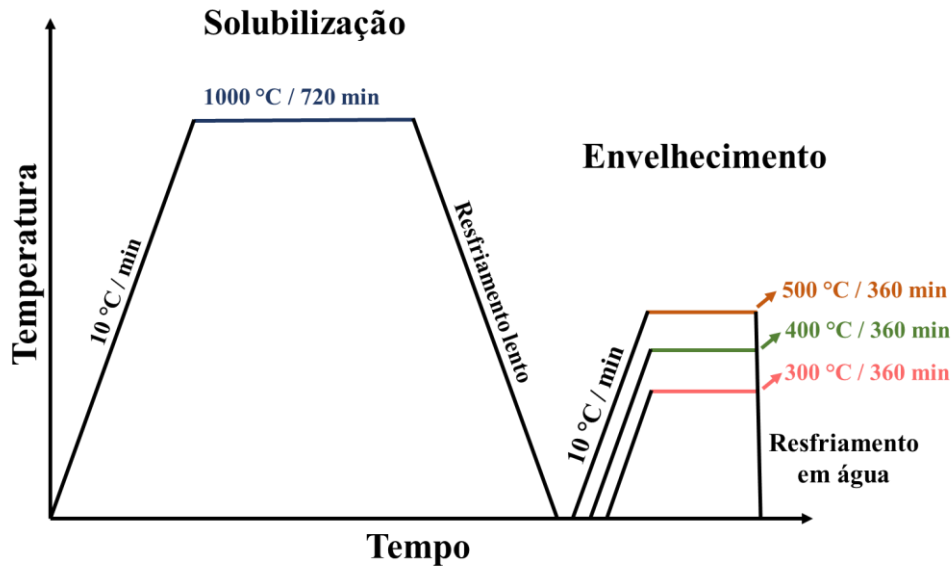


Figura 5 – Diagrama esquemático de tratamentos térmicos.

3.4 Caracterização física e química

A estequiometria das ligas foi avaliada previamente por medidas de densidade, a partir do princípio de Arquimedes. O princípio afirma que todo corpo imerso em um fluido estará sujeito a uma força de empuxo contrária ao peso do corpo, sendo o valor da força proporcional à massa de água do fluido deslocado pelo corpo. A partir desse princípio, é possível estabelecer a relação (ASHBY; SHERCLIFF; CEBON, 2018):

$$\rho_{amostra} = \frac{m_{ar}}{m_{ar} - m_{fluido}} \rho_{fluido} \quad (12)$$

Onde $\rho_{amostra}$ é a densidade do material, m_{ar} é a massa do corpo medido no ar, m_{fluido} é a massa do corpo imersa no fluido, e ρ_{fluido} é a densidade do fluido utilizado.

Os resultados de densidade obtidos foram comparados aos valores teóricos da liga, Ti-CP (grau 2) (F67-13, 2013), do aço inoxidável 316L (F138-13, 2013) e com a liga Ti-6Al-4V

(F1472-14, 2014). O cálculo da densidade teórica foi realizado a partir da massa nominal do metal na liga (m), da massa atômica (M) e da densidade (ρ), por meio da média ponderada dos elementos de liga (Equação 11) (CALLISTER JR., 2006).

$$\rho = \frac{\left(\frac{m_{Ti}}{M_{Ti}}\right)\rho_{Ti} + \left(\frac{m_{Zr}}{M_{Zr}}\right)\rho_{Zr} + \left(\frac{m_{Nb}}{M_{Nb}}\right)\rho_{Ti} + \left(\frac{m_{Ta}}{M_{Ta}}\right)\rho_{Ta} + \left(\frac{m_{Mo/Mn}}{M_{Mo/Mn}}\right)\rho_{Mo/Mn}}{\left(\frac{m_{Ti}}{M_{Ti}} + \frac{m_{Zr}}{M_{Zr}} + \frac{m_{Nb}}{M_{Nb}} + \frac{m_{Ta}}{M_{Ta}} + \frac{m_{Mo/Mn}}{M_{Mo/Mn}}\right)} \quad (13)$$

Os valores de massa foram obtidos em uma balança analítica (precisão de 0,0001 g), juntamente com um kit de determinação de densidade pertencente ao Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da UNESP - Campus Bauru. Como fluido, foi utilizado água destilada à temperatura ambiente ($0,9975 \text{ g/cm}^3$) (LIDE, 2007). A Figura 6 apresenta uma fotografia do sistema de medida de densidade.



Figura 6 – Fotografia da balança e sistema de medida de densidade.

Uma microanálise química semi-quantitativa dos lingotes foi realizada por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS). Esse processo detecta, por meio de um detector semiconductor, raios X provenientes da interação de feixes primários de elétrons com a

amostra. Um analisador multicanal converte a energia dos fótons de raios X em uma contagem eletrônica do qual é produzido um espectro que representa a análise química da amostra (DUARTE; JUCHEM; PULZ; BRUM *et al.*, 2003).

Para efetuar a análise, uma pequena parte de cada lingote foi separada em uma cortadora de precisão para metais da Buehler, modelo IsoMet 1000, utilizando serra diamantada da marca Teclago e fluido de corte. Depois de cortadas, as amostras foram embutidas a quente em baquelite. O processo foi feito em uma embutidora da marca Arotec, modelo Pré 30 Mi, em temperatura de 160 °C e pressão da ordem de 10^{-7} Pa.

Foi utilizado um detector EDS da OXFORD, modelo INCA X-Act, acoplado a um microscópio eletrônico de varredura EVO LS15 da Carl Zeiss, com filamento de tungstênio e voltagem de aceleração de 15 kV. A Figura 7 apresenta fotografias do equipamento, pertencente à Faculdade de Ciências da UNESP – Campus Bauru. Efetuou-se o mapeamento químico e a quantificação dos elementos de liga (Ti, Zr, Nb, Ta, Mo e Mn) em três regiões diferentes das amostras com ampliação de 1000x, e tempo de coleta de 1 minuto. Também se efetuou a quantificação dos elementos O, Ti, Zr, Nb, Ta, Mo e Mn em três pontos diferentes da microestrutura observada nas amostras, com ampliação de 5000x e tempo de coleta de 1 minuto.

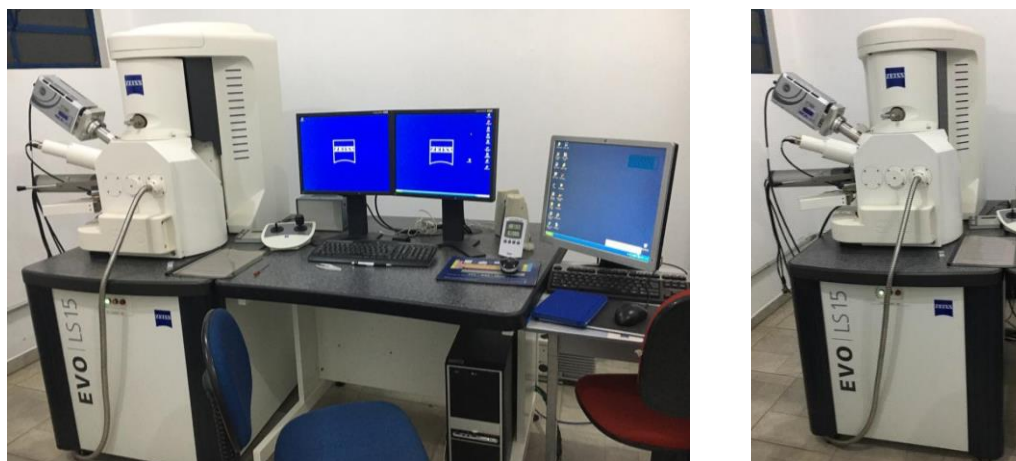


Figura 7 – Fotografias do microscópio eletrônico de varredura (esquerda) com detector EDS acoplado (direita).

3.5 Caracterização estrutural

Os raios X são ondas eletromagnéticas com comprimento de onda entre 0,5 e 2,5 Å. Sua geração ocorre quando uma partícula carregada com alta energia é desacelerada rapidamente.

Quando um feixe de raios X incide sobre um átomo isolado, os elétrons desse átomo são excitados e vibram com a mesma frequência do feixe incidente, ocasionando um espalhamento do feixe incidente. Entretanto, quando incide em átomos organizados em uma rede cristalina, o feixe de raios X, que tem um comprimento de onda da ordem do espaçamento entre estes átomos, sofrerá interferência construtiva ou destrutiva, dependendo do ângulo de incidência (CALLISTER JR., 2006). Assim, ao captar o espalhamento dos feixes de raios X após a interação com um material, é possível obter um espectro com informações da estrutura cristalina desse material.

A análise estrutural das amostras foi realizada por intermédio de medidas de difração de raios X pelo método do pó. Para isso, as amostras foram lixadas com auxílio de uma lima e um ímã, para retirar quaisquer resquícios de impurezas metálicas. Para as análises iniciais na condição bruta de fusão, foi utilizado um difratômetro da marca Rigaku, modelo MiniFlex 600, com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), corrente de 20 mA e potencial de 40 kV, pertencente ao Laboratório de Nanotecnologia da Faculdade de Ciências da UNESP, Campus de Bauru, Bauru (SP), coordenado pelo Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes. Os dados foram coletados utilizando-se o modo de tempo fixo, configuração Bragg-Brentano, com passo de $0,04^\circ$, variando entre 20° a 80° , e taxa de varredura de 10° por minuto. Para as análises nas demais condições, foi utilizado um difratômetro Panalytical X'Pert PRO, com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), filtro de níquel, corrente de 30 mA e potencial de 40 kV, pertencente ao Laboratório de Plasmas Tecnológicos do Instituto de Ciência e Tecnologia da UNESP, Campus de Sorocaba, coordenado pelo Prof. Dr. Nilson Cristino da Cruz. Os dados foram coletados utilizando-se o modo contínuo de medida, configuração Bragg-Brentano, com passo de $0,02^\circ$, variando entre 20° a 80° , e taxa de varredura de 3° por minuto. Para um melhor detalhamento do espectro nas amostras com precipitação de fase secundária, foram coletados dados de regiões específicas, com passo de $0,02^\circ$, tempo de coleta de 3,6 segundos e fenda de meia polegada. A Figura 8 apresenta as fotografias dos equipamentos usados.



Figura 8 – Fotografia do difratômetro de raios X de UNESP Campus de Bauru (esquerda) e da UNESP Campus de Sorocaba (direita).

Por meio do difratograma de raios X e a lei de Bragg, foi feito o cálculo do parâmetro de rede da estrutura CCC. De acordo com a teoria, duas ondas se interferem construtivamente sempre que a diferença de fases entre as ondas for um múltiplo inteiro do comprimento de onda. Por outro lado, duas ondas se interferem destrutivamente sempre que a diferença entre as fases das ondas for um múltiplo de metade do comprimento de onda. Logo, uma interferência construtiva ocorrerá quando as duas ondas refletirem em fase, ou seja, a diferença de fase for igual a 1λ ou 2λ ou 3λ , ou então (CULLITY, 1978; HAMMOND; HAMMOND, 2001):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (14)$$

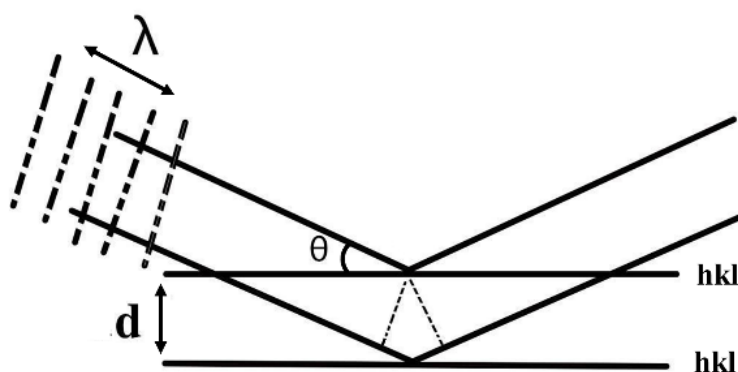


Figura 9 – Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios X (lei de Bragg).

Onde d é a distância entre os planos de reflexão do raio e θ é o ângulo de incidência do raio como mostra a Figura 9. Essa equação relaciona a distância entre os conjuntos de planos em um cristal e o ângulo com a qual estes planos difratam os raios X de um comprimento de onda particular. Usualmente, é mais conveniente dividir ambos os lados da equação por n e definir d/n como d_{hkl} , assim a equação de Bragg fica da forma:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (15)$$

A lei de Bragg nos permite, conhecendo λ e medindo θ , calcular d_{hkl} e descobrir as dimensões da cela unitária. A relação entre o parâmetro de rede (a) e a distância interplanar para uma estrutura CCC é dada pela seguinte equação:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (16)$$

Onde h , k e l são os índices de Miller da estrutura CCC de cada plano difratado.

Os valores teóricos de parâmetro de rede também foram calculados, por meio da lei de Vegard, que estima o parâmetro de rede a para uma liga, de acordo com a composição química obtida por EDS e associado à relação do raio atômico com o parâmetro de rede para a estrutura cristalina CCC, pela seguinte expressão (HU; GUO; WANG; YAN *et al.*, 2017):

$$a = \sum_i \frac{c_i r_i}{\sqrt{3}} \quad (17)$$

Onde c_i é a proporção atômica e r_i é o raio atômico do i -ésimo elemento.

3.6 Caracterização microestrutural

A análise microestrutural foi feita através de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão. A microscopia óptica consiste na ampliação de estruturas não visíveis a olho nu, através de lentes esféricas, sistemas de luz e

regulagens que permitem ampliar uma imagem de dezenas a milhares de vezes. Já a microscopia eletrônica de varredura, consiste na incidência de um feixe de elétrons sobre a amostra, provocando uma série de emissões de sinais. Os sinais emitidos encontram-se sob a forma de elétrons (secundários, retroespalhados, absorvidos, transmitidos, difratados etc.) e de fótons (fotoluminescentes e raios X), os quais são captados por detectores apropriados, amplificados e processados num sistema específico para cada tipo de sinal. A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite a obtenção de uma imagem ampliada e tridimensional da amostra, por meio da captação de elétrons secundários, elétrons retroespalhados ou raios X característicos (DUARTE; JUCHEM; PULZ; BRUM *et al.*, 2003; VIZUREANU; BĂLȚATU, 2020).

Para análise microestrutural, a superfície da amostra foi lixada com lixas d'água nas granulações de 100, 180, 220, 320, 400, 500, 600, 800, 1000, 1200 e 1500, sendo realizado com fluxo constante de água. Posteriormente, a amostra passou por um processo de polimento, que foi realizado em uma politriz da Arotec, modelo Aropol 2V, utilizando panos autoadesivos e soluções coloidais de alumina (1 μm). Por fim, o ataque químico foi executado por uma solução de 25% de HNO_3 , 15% HCl , 10% HF e 50% de H_2O .

As micrografias ópticas foram obtidas em um microscópio óptico Olympus BX51M, com a câmera conectada a um microcomputador, utilizando o programa Analysis[®]. A Figura 10 apresenta uma fotografia do equipamento. As imagens foram feitas em duas regiões da amostra e com ampliações de 200x, 500x e 1000x.



Figura 10 – Fotografia do microscópio óptico.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura do tipo EVO LS15 da Carl Zeiss, com filamento de tungstênio (Figura 6). As imagens foram feitas com ampliações de 1000x, 3000x e 5000x, em duas regiões diferentes de cada amostra e produzidas utilizando feixes de elétrons secundários e retroespalhados, com voltagem de 15 kV.

Adicionalmente, uma amostra foi selecionada, com base nos resultados de DRX e micrografias, e foi realizada uma análise microestrutural mais aprofundada por microscopia eletrônica de transmissão (amostra TiZrNbTaMo envelhecida a 300 °C por 6 horas; #2). A amostra foi preparada por desbaste mecânico até 50 a 70 µm de espessura e subsequente diluição por desbaste de íons usando um feixe de íons Ar com um equipamento Gatan PIPS (*Precision Ion Polishing System*) com uma energia de 5 kV. As análises MET / STEM (microscopia eletrônica de transmissão e varredura, do inglês *scanning transmission electron microscope*) foram realizadas usando um microscópio FEI Tecnai G2 F20 200 kV TEM / STEM equipado com uma pistola de emissão de campo (FEG) e um detector EDS EDAX. A microscopia eletrônica de transmissão foi realizada no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais, da UFSCar, São Carlos – SP, em colaboração com o Prof. Dr Conrado Ramos Moreira Afonso.

3.7 Caracterização mecânica

As propriedades mecânicas dos biomateriais dependem de toda sua característica química, estrutural, microestrutural etc. Elas são amplamente avaliadas, pois precisam ser semelhantes às do tecido que estarão substituindo no corpo, para um melhor desempenho do dispositivo (VIZUREANU; BĂLȚĂTU, 2020). O módulo de elasticidade é uma propriedade que mede a rigidez do material quando submetido a uma determinada tensão mecânica. Para ter característica semelhante aos tecidos ósseos, as ligas utilizadas como implantes ortopédicos precisam ter baixo módulo de elasticidade, pois os ossos possuem módulo por volta de 4 a 30 GPa, dependendo do tipo de osso e da direção da medição (VIZUREANU; BĂLȚĂTU, 2020).

As medidas de módulo de elasticidade foram obtidas a partir da técnica de excitação por impulso. Trata-se de um modo de ensaio não destrutivo, que obtém o módulo de elasticidade de forma dinâmica, por meio das frequências naturais de oscilação. A técnica permite medir o módulo de elasticidade e de cisalhamento, razão de Poisson, amortecimento, fator de

dissipação, fator de qualidade e a assinatura acústica. Primeiramente o material é fixado nos pontos nodais de cada extremidade, de forma a poder vibrar livremente. Em seguida o corpo é posto a vibrar por um leve impulso mecânico provocado por um atuador. O decaimento das vibrações livres da amostra caracteriza sua resposta acústica, que é captada por um microfone. A partir disso, é possível obter o módulo de elasticidade por meio do amortecimento das frequências fundamentais de oscilação do material (E1876-15, 2015).

No modo fundamental de vibração, o módulo de elasticidade de um metal, com a forma de um paralelepípedo, está relacionado com sua frequência de vibração por (E1876-15, 2015):

$$E = 0,9465 \left(m f_f^2 / b \right) \left(L^3 / t^3 \right) T_1 \quad (18)$$

Onde E é o módulo de elasticidade, m a massa da amostra, b a largura, L o comprimento, t a espessura, f_f a frequência fundamental de ressonância e T_1 um fator para correção do modo fundamental de vibração, que leva em conta a espessura da amostra e a razão de Poisson.

Se $L/t \geq 20$, T_1 é definido por (E1876-15, 2015):

$$T_1 = 1 + 6,585 \left(1 + 0,752\mu + 0,8109\mu^2 \right) \left(t / L \right)^2 - 0,868 \left(t / L \right)^4 - \left[\frac{8,340 \left(1 + 0,2023\mu + 2,173\mu^2 \right) \left(t / L \right)^4}{1 + 6,338 \left(1 + 0,1408\mu + 1,536\mu^2 \right) \left(t / L \right)^2} \right] \quad (19)$$

Onde μ é a razão de Poisson.

Para o caso de $L/t < 20$, a relação assume a forma (E1876-15, 2015):

$$T_1 = \left[1 + 6,585 \left(t / L \right)^2 \right] \quad (20)$$

Para as medidas de módulo de elasticidade foi utilizado um equipamento Sonelastic® (ATCP Engenharia Física), sendo que na Figura 11 é apresentado fotos do equipamento. Foram efetuadas 5 medidas em cada amostra, nas condições homogeneizada, envelhecida a 300 °C, envelhecida a 400 °C e envelhecida a 500 °C. Foram utilizadas as configurações para amostras em formato retangular, seguindo as normas da ASTM E1876-15 (E1876-15, 2015).



Figura 11 – Fotografias do equipamento de medida de módulo de elasticidade: (esquerda) sistema de medida e (direita) porta amostra.

Ensaio de microdureza também são realizados para avaliar propriedades mecânicas de um material. A microdureza avalia a dureza do material nas formações microscópicas, pela indentação, com pequenas forças, de uma ponteira Vickers, piramidal de base quadrada. As medidas de microdureza Vickers foram obtidas em um microdurômetro Mitutoyo MicroWizard do Laboratório de Materiais, da Faculdade de Engenharia, UNESP, campus Bauru, apresentado na Figura 12. O valor de dureza Vickers (HV) é definido como o quociente da carga aplicada pela área de impressão deixada na amostra (E92–16, 2016):

$$HV = \frac{F}{A} \quad (9)$$

Onde: F é a carga aplicada e A é a área de impressão deixada na amostra. Nos ensaios deste estudo, foi aplicada carga de 0,300 kgf (2,942 N) por 15 segundos. As medidas foram repetidas por 10 vezes, seguindo as normas técnicas ASTM E92 (E92–16, 2016) e ASTM E384 (E384–16, 2016).



Figura 12 - Fotografia do equipamento de medida de microdureza.

3.8 Caracterização eletroquímica

Para avaliar a superfície das amostras foram realizados teste de corrosão. A corrosão indica a degradação da superfície do metal em contato com fluidos corpóreos e consequentemente a liberação de íons metálicos no corpo humano, podendo provocar inflamações e/ou intoxicação, diminuindo a longevidade do implante e influenciando a biocompatibilidade do material. As medidas foram realizadas em amostras com uma área de exposição de 1 cm^2 , em solução aquosa de 0,9% de NaCl, à temperatura ambiente ($\sim 20 \text{ }^\circ\text{C}$). Foi utilizado uma configuração de 3 eletrodos, sendo as amostras de TiZrNbTaMo e TiZrNbTaMn como os eletrodos de trabalho, Ag / AgCl em fio como eletrodo de referência e platina como eletrodo auxiliar. As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Metrohm Autolab com software NOVA. O potencial de circuito aberto (OCP) foi avaliado com o tempo 3600 segundos. A polarização potenciodinâmica (PD) foi avaliada em uma faixa de potencial de -1 a 2 V, taxa de varredura 1 mV/s e passo de 1 mV. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Plasmas Tecnológicos do Instituto de Ciência e Tecnologia da UNESP, Campus de Sorocaba.

3.9 Caracterização biológica

Ao produzir um material em que poderá ser inserido no corpo humano, as interações desse material com o meio biológico deverão ser avaliadas. Os metais quando colocados em contato com um meio biológico podem produzir diversas reações biológicas, benéficas ou prejudiciais. Para compreender essas reações, inicialmente é preciso identificar a aceitação do material pelos tecidos adjacentes. Os testes de citotoxicidade determinam a compatibilidade dos materiais com o tecido humano por meio de culturas celulares (VIZUREANU; BĂLȚATU, 2020). A citotoxicidade das amostras foi avaliada pelos ensaios de viabilidade e adesão celular em interação com os materiais.

A viabilidade celular foi avaliada por um teste indireto de MTT, que consiste em análise colorimétrica que mede a atividade metabólica das células em resposta ao material de estudo (PATEL; BEHERA; SWAIN; ROSHAN *et al.*, 2020; VIZUREANU; BĂLȚATU, 2020). Os testes seguiram a norma técnica ISO 10993-12 (10993, 2005) para materiais com formas irregulares. Para esses testes, foram utilizadas células MC3T3-E1 (subclone 4), sendo células pré-osteoblásticas de camundongo (ATCC CRL-2593). As células foram cultivadas em α -MEM suplementado com 10% de soro fetal bovino (FBS) a 37 °C e 5% de CO₂. Passagens sub-confluentes foram tripsinizadas e usadas em todos os experimentos. Para este ensaio, α -MEM foi condicionado com as amostras em proporção 0,1 g / mL, por 24 h. Após 24 h de incubação a 37 °C, o meio condicionado foi coletado e testado quanto ao perfil de viabilidade celular. Um teor de 5×10^4 células / mL foi semeado em placas de 96 poços e após 24 h no estágio sub-confluyente, eles foram incubados por 24 h com aquele meio condicionado (n = 6). Um controle interno foi testado mantendo as células expostas apenas ao meio de cultura convencional (controle). Após 24 h, a viabilidade celular foi avaliada pelo ensaio MTT e estimada pela medição da absorbância em um leitor de microplaca (leitor multimodo SYNERGY-HTX, Biotek, EUA) no comprimento de onda de 570 nm.

Para o ensaio de adesão celular foi usado outro teste colorimétrico, por meio do cristal violeta, que é um corante capaz de interagir com o núcleo das células (KHAIRAN; JAMIER; JACOB, 2018). Para esse ensaio, células pré-osteoblásticas foram tratadas com meio condicionado por 24 horas. Depois disso, as células foram tripsinizadas, contadas e, em seguida, semeadas novamente a 5×10^4 células / poço em placas de cultura de 24 poços por 24 h. As células aderentes foram enxaguadas em PBS quente e fixadas em etanol absoluto-ácido acético glacial (3:1; v / v) durante 10 min à temperatura ambiente e secas ao ar. As células aderentes

foram coradas com 0,1% de cristal violeta (p / v) durante 10 min à temperatura ambiente. O excesso de corante foi removido por decantação e lavado duas vezes com água destilada. O corante foi extraído com ácido acético a 10% (v / v) e a densidade óptica medida a 570 nm usando um leitor de microplaca (Biotek Co., Winooski, VT). Os dados de cada experimento foram analisados com seis observações em cada grupo.

Os testes foram realizados em colaboração com o Prof. Dr. William Ricardo Zambuzzi e o Me. Gerson Santos de Almeida, do Departamento de Química e Bioquímica, do Instituto de Biociências, UNESP, Campus de Botucatu. Para a análise de dados, foi utilizado o teste estatístico ANOVA para múltiplas comparações.

Além dos testes de citotoxicidade, também foi estudada a molhabilidade da superfície das ligas, uma vez que ela afeta o comportamento das células no estágio inicial da osseointegração dos implantes. A molhabilidade das ligas pode ser influenciada pelas propriedades químicas e físicas da superfície, e pode ser avaliada por medidas de ângulo de contato, pela teoria de Young-Laplace. Neste ensaio é analisado o comportamento da gota de um líquido em relação à superfície do material, dependente de forças adesivas, responsáveis pelo espalhamento desta gota, e de forças coesivas que contraem a gota de modo a mantê-la esférica, minimizando sua superfície.

Para as medidas, uma seção de cada amostra foi cortada para se obter uma superfície plana e regular. Foi utilizado um equipamento Goniômetro Ramé-Hart 100-00, pertencente ao Laboratório de Plasmas Tecnológicos da UNESP, Campus de Sorocaba, e uma seringa com água destilada (fluido escolhido para o experimento) acoplada a uma agulha. Uma gota (volume de 5 μ L) foi depositada na superfície da liga, e a partir deste equipamento foram coletadas 10 medidas de ângulo de contato de cada lado da gota. O experimento foi repetido para 3 gotas distintas em cada amostra.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Produção e caracterização dos lingotes brutos de fusão

4.1.1 Produção dos lingotes

Durante o processo de fusão da liga TiZrNbTaMn uma fumaça foi observada dentro do forno, proveniente principalmente da ebulição do manganês. Essa fumaça fez com que o forno

ficasse completamente sujo, tendo que ser aberto por várias vezes para limpeza e recomeço do processo de preparação do forno para a fusão, através de vácuo e purga. Na Figura 13 é apresentada uma fotografia do forno limpo, com os precursores no cadinho antes do início da fusão. Na Figura 14 são apresentadas fotografias do forno completamente sujo após ser aberto para limpeza, para que fosse possível continuar o processo. Essa dificuldade na produção de ligas contendo metais refratários e Mn por fusão a arco voltaico também foi observada nos estudos de Lourenço para ligas do sistema Ti-Mo-Mn (LOURENÇO, 2018).

Na Tabela 1 foi apresentado o ponto de fusão dos elementos de liga e, comparando as temperaturas, o baixo ponto de fusão (1244°C) e ebulição (2061°C) do Mn em relação aos outros elementos, pode ser um dos principais fatores para a evaporação de parte desse material durante a fusão, visto que seu ponto de ebulição permanece abaixo do ponto de fusão de outros elementos da liga como o Nb (2468°C) e o Ta (2996°C). Considerando previamente esse fator, foi acrescentado na fusão, por volta de 5 g de Mn além do valor nominal calculado para a proporção do lingote de TiZrNbTaMn, de forma a procurar obter uma liga com composição próxima ao valor nominal estipulado. A liga TiZrNbTaMo foi fundida normalmente, sem a necessidade de limpar o forno.



Figura 13 – Fotografia dos precursores no cadinho visto pelo visor do forno antes da fusão.

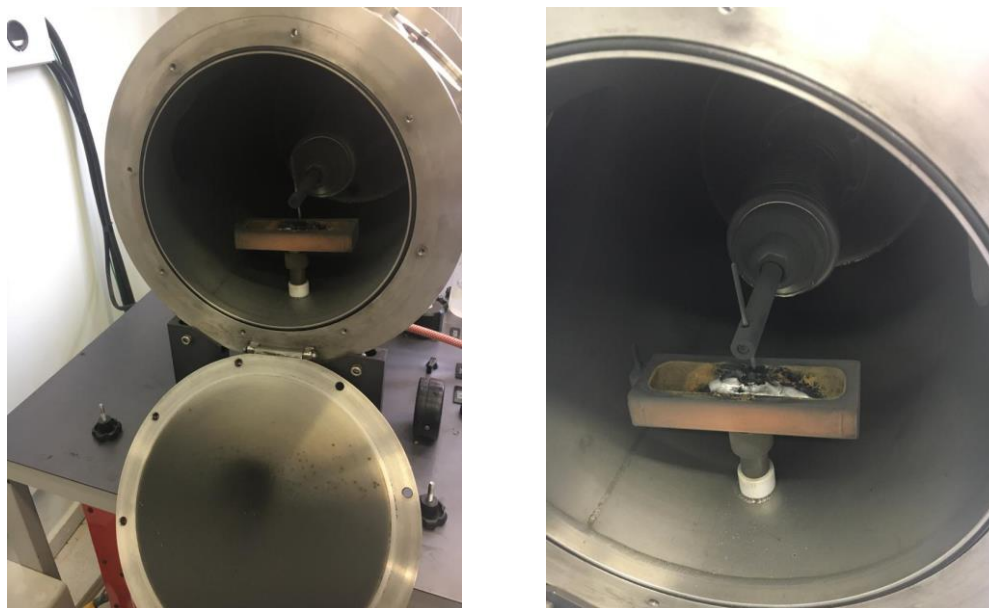


Figura 14 – Fotografias do forno sujo, aberto para a limpeza.

A Figura 15 apresenta uma fotografia dos lingotes produzidos. Os lingotes de TiZrNbTaMo e TiZrNbTaMn apresentaram massas de aproximadamente 80 g e 60 g respectivamente, e aparência prateada indicando baixa presença de impurezas por contaminação com gases da atmosfera, como oxigênio e nitrogênio.

TiZrNbTaMo



TiZrNbTaMn



Figura 15 – Fotografia dos lingotes após a fusão.

4.1.2 Caracterização física e química dos lingotes

A Tabela 3 apresenta os valores de densidade experimental e teórica das amostras, comparando com as densidades do aço inoxidável 316L, Ti-CP e da liga Ti-6Al-4V. Os valores experimentais de densidade permaneceram próximos aos valores determinados teoricamente, sendo as pequenas variações resultado das discrepâncias entre as composições nominais e experimentais das ligas e da perda de Mn durante a fusão. A liga TiZrNbTaMn apresentou densidade ligeiramente menor que a liga de referência TiZrNbTaMo. Um material de alta densidade pode provocar uma tensão extra na região óssea onde foi inserido, o que causaria desconforto ao paciente, portanto a menor densidade da liga pode favorecer sua aplicação na área biomédica. Em relação ao Ti-CP e os outros materiais comerciais, o aumento das densidades das amostras é uma consequência das maiores densidades dos elementos das ligas, principalmente o Ta ($16,65 \text{ g/cm}^3$) (LIDE, 2007).

Tabela 3 – Valores de densidade.

Material	Densidade (g/cm^3)	
Ti-6Al-4V	$4,42 \pm 0,01$	
Ti-CP	$4,52 \pm 0,02$	
Aço 316L	$7,97 \pm 0,04$	
TiZrNbTaMo	Teórico	9,30
	Experimental	$9,04 \pm 0,01$
TiZrNbTaMn	Teórico	8,74
	Experimental	$9,27 \pm 0,02$

A Figura 16 apresentam os valores médios dos resultados da análise semi-quantitativa por EDS da proporção química dos elementos de liga (Ti, Zr, Nb, Ta e Mo ou Mn). O EDS indicou a presença dos elementos de liga esperados, em porcentagens diferentes da proporção equiatômica (20 % at). É difícil garantir a estequiometria exata em uma liga com 5 elementos de características distintas, visto a maior dificuldade no processo de fusão. A proporção dos elementos refratários como Nb, Ta e Mo, se manteve sempre acima da linha de referência no gráfico (20 % at). O Mn foi o elemento que apresentou maior discrepância de valor em relação

ao teórico, devido a sua evaporação, considerando seu baixo ponto de fusão, seguido pelo Zr, ocasionando a formação de uma liga não equiatômica assim como a produzida por Nagase e colaboradores (NAGASE; TODAI; HORI; NAKANO, 2018). As HEAs equiatômicas mostram biocompatibilidade e propriedades mecânicas superiores às de biomateriais comerciais, entretanto estudos recentes vêm discutindo a produção de HEAs não equiatômicas, pois podem promover facilidade de processamento, ampliando consideravelmente suas possibilidades de aplicação em escala industrial (HORI; NAGASE; TODAI; MATSUGAKI *et al.*, 2019; NAGASE; TODAI; HORI; NAKANO, 2018).

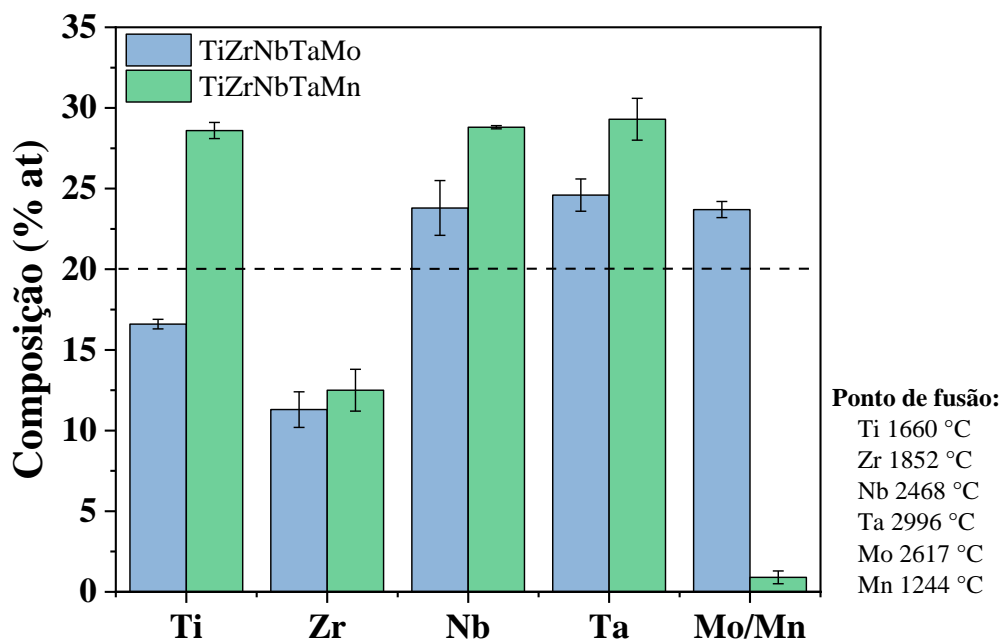


Figura 16 – Composição química por EDS das ligas TiZrNbTaMo e TiNbTaMn comparadas ao valor de referência de 20 % at.

As Figuras 17 (a) e (b) apresentam os resultados de mapeamento químico das ligas na condição bruta de fusão em baixa magnificação (1000x). Os resultados indicaram uma boa homogeneidade, sem formações claras de segregados ou precipitados na região de análise. O mapeamento químico mostra que o processo de fusão resultou em uma boa mistura dos elementos de liga em solução sólida em uma escala de dezenas de micrometros e dentro da limitação da resolução do equipamento.

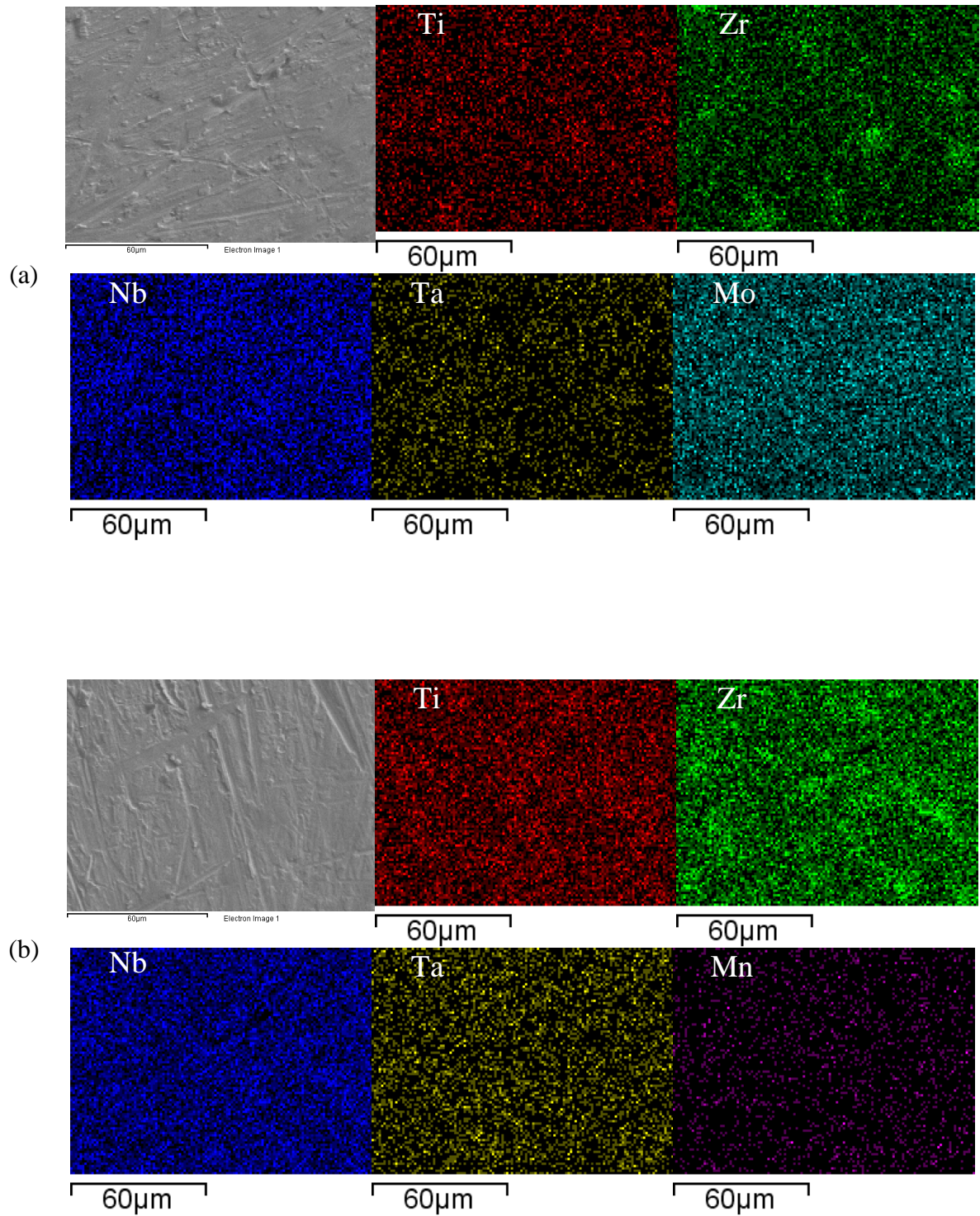


Figura 17 - Mapeamento químico das ligas (a) TiZrNbTaMo e (b) TiZrNbTaMn.

4.1.3 Caracterização estrutural dos lingotes

A Figura 18 contém os padrões de difração de raios X de amostras das duas ligas na condição bruta de fusão. Os picos visualizados correspondem a estrutura cristalina CCC, com intensidade semelhante, sem indicação de orientação preferencial, e com um pequeno deslocamento relacionado com a diferença no parâmetro de rede, influenciado pela diferença de raio atômico entre os elementos das ligas, Mo e Mn (CALLISTER JR., 2006). Resultados semelhantes foram observados por Nagase e colaboradores (NAGASE; TODAI; HORI; NAKANO, 2018), Todai e colaboradores (TODAI; NAGASE; HORI; MATSUGAKI *et al.*, 2017), Hori e colaboradores (HORI; NAGASE; TODAI; MATSUGAKI *et al.*, 2019) e Wang e Xu (WANG; XU, 2017), que também identificaram a estrutura cristalina CCC para a HEA TiZrNbTaMo. Esses resultados estão de acordo com a literatura, que indica a formação de estrutura cristalina simples para as HEAs.

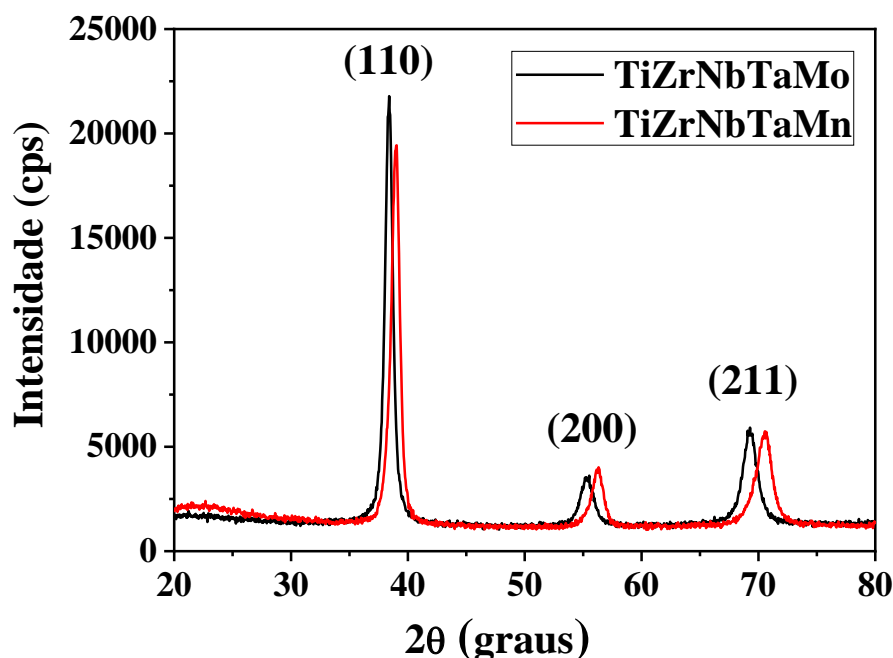


Figura 18 – Padrões de difração de raios X das ligas na condição bruta de fusão.

A Tabela 4 apresenta os valores do parâmetro de rede da estrutura cristalina CCC apresentado pelas amostras e comparados aos valores teóricos. Os valores de parâmetro de rede obtidos foram cerca de 0,8 Å menores que os valores teóricos. Essa diferença pode ser efeito de vários fatores, entre eles, o cálculo levar em consideração a composição química por EDS, que é uma análise semi-quantitativa, e que considera apenas regiões micrométricas da amostra e não seu volume como um todo. Além disso, podemos ter um efeito da falta de homogeneidade microestrutural da liga na condição bruta, devido ao resfriamento irregular no forno de fusão a arco, podendo acarretar também em uma distorção da rede cristalina. No entanto, tanto os resultados experimentais quanto os teóricos apresentaram valores de parâmetros de rede maiores para a liga com Mo. Essa pequena diferença é esperada entre as duas ligas, devido principalmente à dependência do parâmetro de rede com o raio atômico, em especial pelo menor tamanho de raio atômico do Mn (161 pm) em relação ao Mo (190 pm) (GUO; LIU, 2011). Pela lei de Bragg (Equação 14), o deslocamento dos picos para ângulos maiores, ocorre com a diminuição das distâncias interplanares (menor parâmetro de rede), o que é observado na liga TiZrNbTaMn (CALLISTER JR., 2006).

Tabela 4 – Valores calculados de parâmetro de rede.

	$a_{\text{teórico}} (\text{Å})$	$a_{\text{experimental}} (\text{Å})$
TiZrNbTaMo	4,214	$3,319 \pm 0,003$
TiZrNbTaMn	4,098	$3,263 \pm 0,002$

4.1.4 Caracterização microestrutural dos lingotes

As Figuras 19 e 20 apresentam as micrografias ópticas das amostras da liga TiZrNbTaMo e da liga TiZrNbTaMn, respectivamente, na condição bruta de fusão (#0). Nas micrografias da liga TiZrNbTaMo (Figura 19) é perceptível a formação de regiões claras em contraste com escuras, que formam uma estrutura grossa irregular que pode se relacionar com a estrutura CCC encontrada nos picos dos difratogramas de raios X. É possível observar que a liga TiZrNbTaMn (Figura 20) apresentou também regiões claras em contraste com formações escuras, entretanto, neste caso, é mais evidente a formação de contornos de grãos que é uma característica da estrutura CCC. Os grãos apresentaram tamanhos por volta de 45 µm e formatos irregulares que podem ser decorrentes do resfriamento não homogêneo na câmara de fusão.

Ainda é possível identificar uma pequena quantidade de estruturas aciculares finas formadas nos contornos maiores (possíveis grãos).

A presença de vários elementos em uma liga multicomponente desacelera o processo de difusão da liga. A formação de novas fases ocorre pela movimentação cooperativa de átomos de diferentes naturezas, e essa movimentação é limitada em ligas de alta entropia. Trata-se de soluções sólidas supersaturadas com uma distorção da rede cristalina que dificulta o movimento atômico. A difusão lenta é proporcional ao número de elementos presentes na matriz e faz com que a transformação de fases durante o resfriamento seja bastante atrasada e até inibida em alguns casos (YEH, 2006; 2015).

Cantor (CANTOR, 2014) estudou as ligas equiatômicas CrMnFeCoNi e CrMnFeCoNiX, sendo X = Nb, Cu e V, que apresentaram estrutura CFC e CFC + CCC. Em suas micrografias, semelhantes às deste estudo, os autores observaram a formação de estruturas que chamou de dendritos tubulares, com segregação dos elementos em cada região, devido ao lento processo de difusão. Resultado similar foi obtido por Hori e colaboradores (HORI; NAGASE; TODAI; MATSUGAKI *et al.*, 2019) no qual avaliou ligas TiNbTZrMo não equiatômicas. As ligas apresentaram estruturas CCC e uma microestrutura de contraste cinza claro e cinza escuro, independentemente da composição da liga, que se intensificou com o aumento da razão Ti e Zr. Hua e colaboradores (HUA; WANG; WANG; YE *et al.*, 2021) estudaram as ligas $Ti_xZrNbTaMo$ ($x = 0,5, 1, 1,5$ e 2 % molar) tendo a liga com $x = 0,5$ Ti apresentado nas micrografias uma formação também parecida. Os autores indicam as regiões de contraste claro e escuro, como dendritos que, segundo os autores, aumentam e se engrossam de acordo com a proporção de Mo e Ta na liga. Da mesma forma, Wong e colaboradores (WONG; HSU; WU; HO, 2021) observaram a mesma formação na liga 50Ti–25Zr–15Nb–10Mo de média entropia na condição bruta de fusão. Ainda segundo os autores, essa é uma estrutura típica de ligas de média e alta entropia na condição bruta de fusão, devido à segregação dos elementos durante a solidificação da liga.

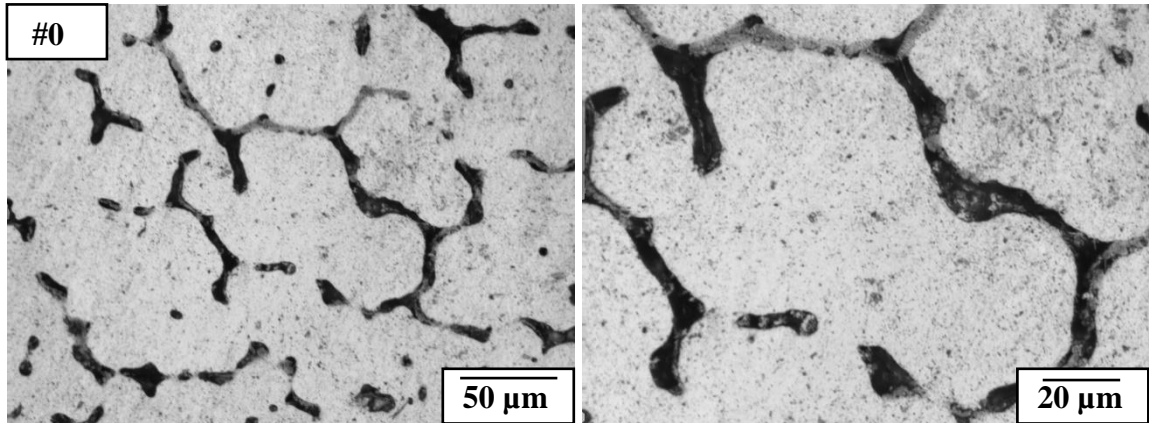


Figura 19 – Micrografias da liga TiZrNbTaMo na condição bruta de fusão.

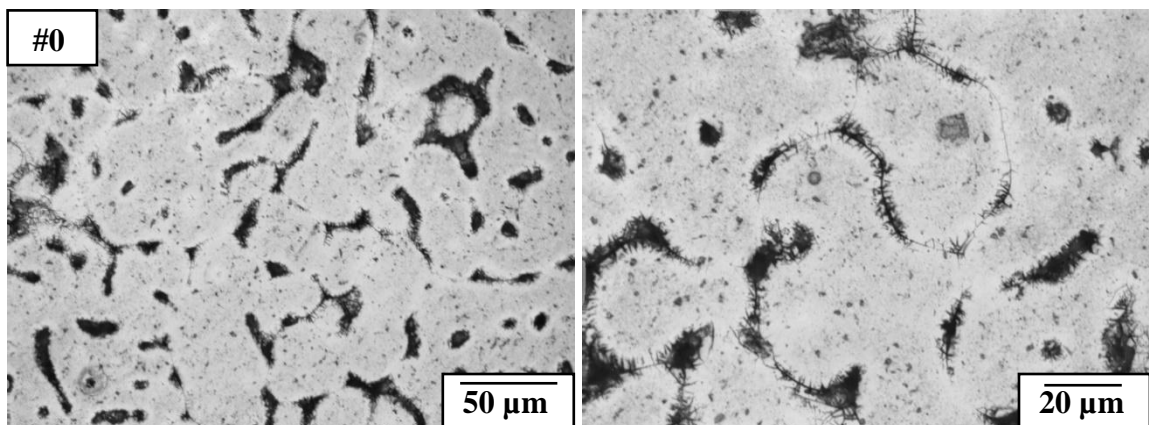


Figura 20 – Micrografias da liga TiZrNbTaMn na condição bruta de fusão.

As Figuras 21 e 22 apresentam as micrografias eletrônicas de varredura das amostras da liga TiZrNbTaMo e da liga TiZrNbTaMn, respectivamente, na condição bruta de fusão (#0). Assim como nas micrografias ópticas, as imagens obtidas por MEV da liga TiZrNbTaMo (Figura 21) apresentaram uma formação irregular característica de ligas bruta de fusão de média e alta entropia com baixa taxa de difusão. Esses materiais podem exigir tratamentos térmicos específicos mais demorados para a homogeneização de sua composição química. Além disso, na região das estruturas, houve a formação de poros da ordem de micrometros, provenientes do processo de resfriamento e também indicando possível segregação de elementos de liga. Nas micrografias obtidas por elétrons retroespalhados (BSE – indicadas com BSC no equipamento)

que fornece um contraste pelo número atômico, é possível observar uma aglomeração preferencial dos elementos pesados e de maior ponto de fusão na cor cinza claro, os elementos intermediários em uma faixa de cor cinza mais escuro e em preto, elementos leves e de baixo ponto de fusão.

As micrografias eletrônicas da liga TiZrNbTaMn após a fusão (Figura 22), também apresentaram uma microestrutura irregular, com algumas formações de contornos de grãos da ordem de 30 a 50 micrometros com a presença de estruturas aciculares finas na região dos contornos dos grãos. Assim como na outra liga, houve a formação de poros da ordem de alguns micrometros, provenientes do processo de resfriamento e também indicando possível segregação de elementos de liga. Nas micrografias BSC de contraste claro e escuro, é possível observar o processo de nucleação dos elementos pesados e de maior ponto de fusão na cor cinza claro, e elementos mais leves e de baixo ponto de fusão em preto na região dos poros e estruturas aciculares.

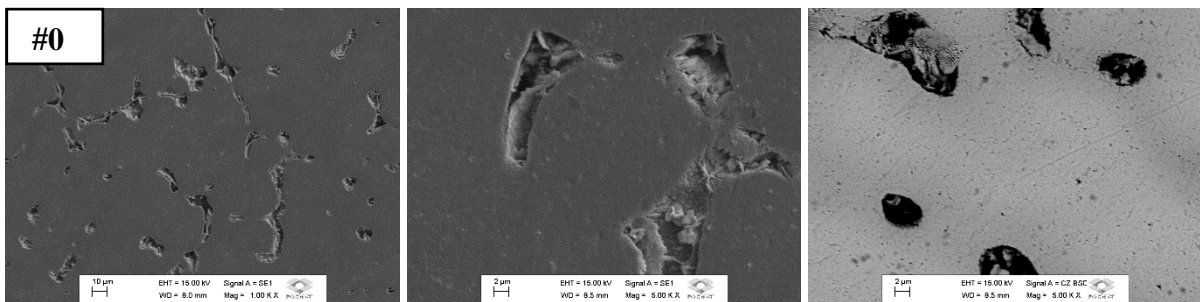


Figura 21 - Micrografias obtidas por MEV da liga TiZrNbTaMo na condição bruta de fusão.

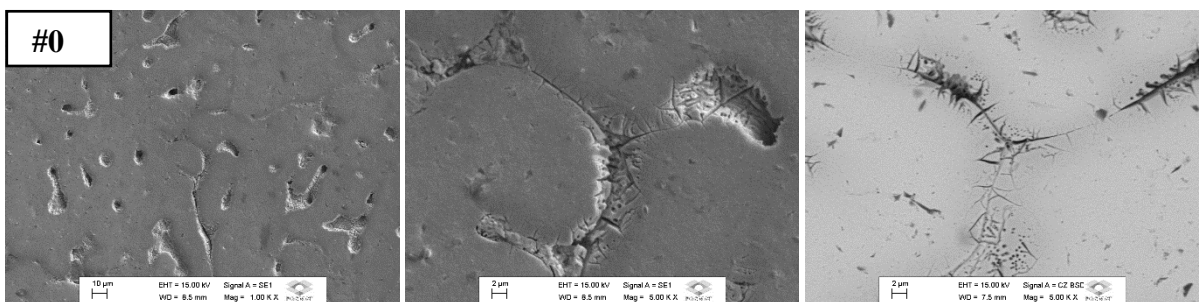


Figura 22 - Micrografias obtidas por MEV da liga TiZrNbTaMn na condição bruta de fusão.

4.2 Tratamentos térmicos e caracterização das amostras tratadas

4.2.1 Caracterização estrutural das amostras tratadas

As Figuras 23 e 24 contêm os padrões de difração de raios X das amostras das duas ligas TiZrNbTaMo e TiZrNbTaMn, respectivamente, nas condições após tratamento térmico de homogeneização (#1), após envelhecimento a 300 °C (#2), após envelhecimento a 400 °C (#3) e após envelhecimento a 500 °C (#4).

Os picos visualizados para as duas ligas após os tratamentos térmicos ainda indicam a presença da estrutura cristalina CCC, com intensidade semelhante, sem indicação de orientação preferencial. Na Figura 23 é possível observar que além da estrutura CCC, houve a precipitação de picos, para baixos ângulos (ampliação à direita), indicando a presença de uma segunda fase na microestrutura da liga TiZrNbTaMo, correspondente a estrutura cristalina hexagonal compacta (HC). Estes resultados indicam que os tratamentos térmicos influenciaram diretamente na composição de fase das amostras. Analisando as amostras envelhecidas, a condição #2 apresentou a maior proporção dessa fase e a condição #4 a menor proporção, indicando que a maior temperatura de envelhecimento tende a inibir a precipitação da fase HC, assim como indica a regra de alavanca em diagramas de ligas com mais de uma fase. A Figura 24 apresenta os difratogramas obtidos para a liga TiZrNbTaMn, onde é possível observar apenas os picos correspondentes da estrutura CCC, sem a identificação de fases secundárias por transformações provenientes dos tratamentos térmicos.

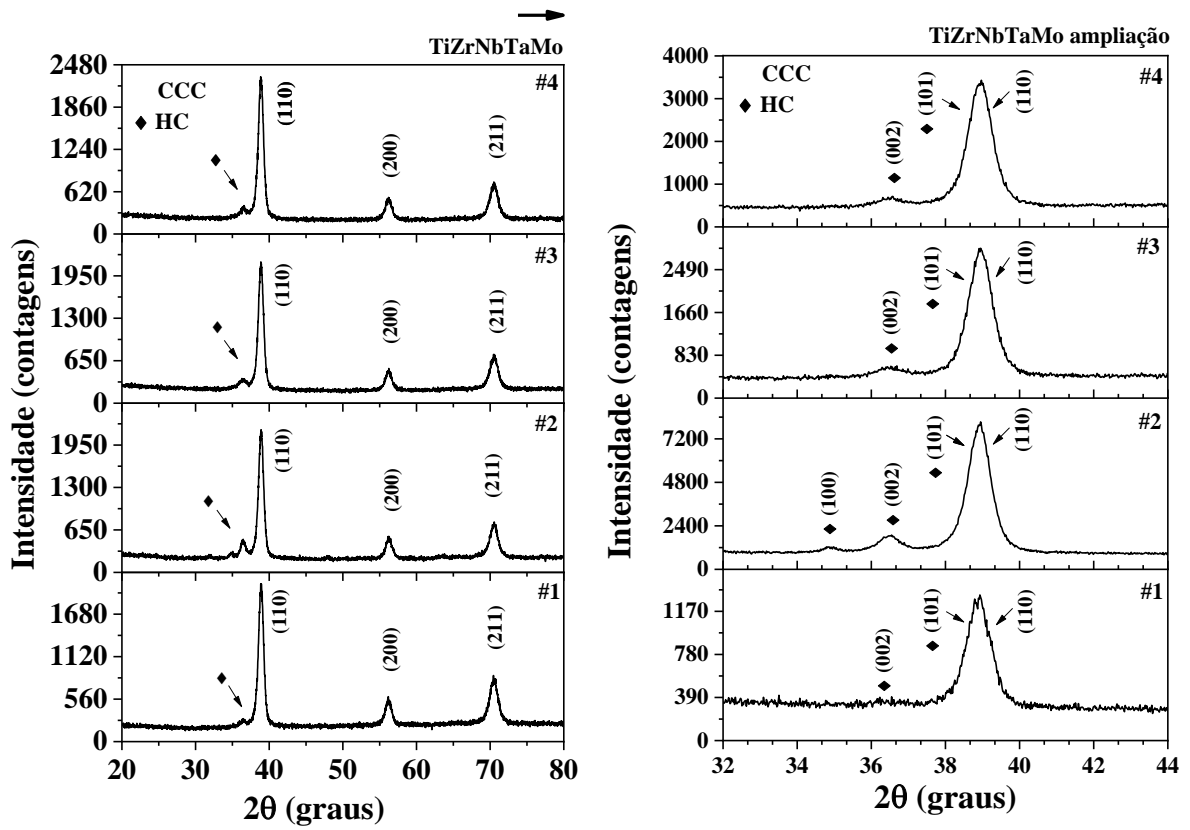


Figura 23 - Padrões de difração de raios X da liga TiZrNbTaMo nas condições tratadas e ampliação detalhada para baixos ângulos.

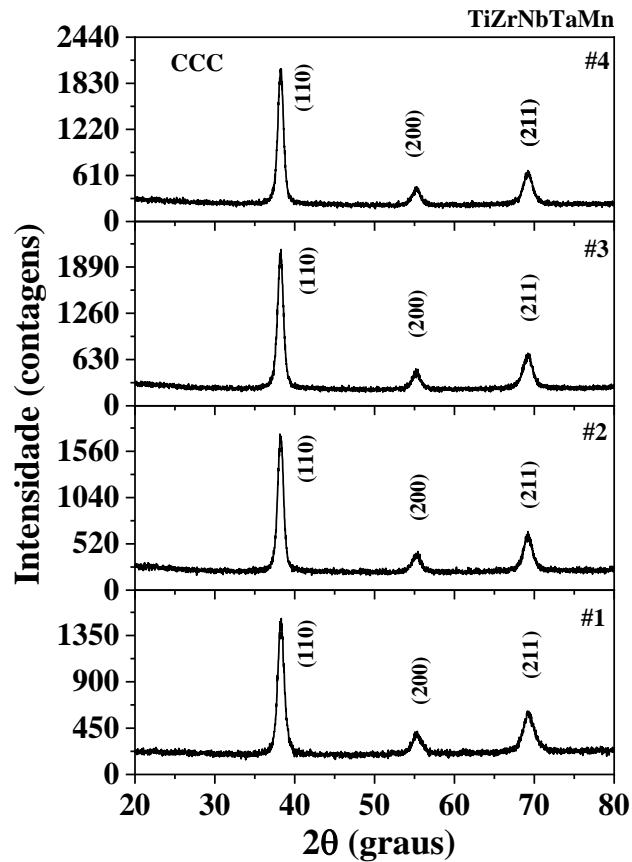


Figura 24 - Padrões de difração de raios X da liga TiZrNbTaMn nas condições tratadas.

4.2.2 Caracterização microestrutural das amostras tratadas

As Figuras 25 e 26 apresentam as micrografias ópticas das amostras da liga TiZrNbTaMo e da liga TiZrNbTaMn, respectivamente, nas condições após os tratamentos térmicos #1, #2, #3 e #4. As micrografias da liga TiZrNbTaMo tratadas termicamente (Figura 25), indicaram a formação de uma estrutura irregular de contraste cinza claro, médio e escuro, assim como foi visto para a liga na condição #0, tendendo para formações granulares da ordem de 50 μm que aumentaram de acordo com os tratamentos térmicos de maior temperatura, pelo resultado do processo de difusão dos elementos. Também é possível observar pequenas estruturas aciculares de contraste claro, que indicam a presença de uma fase secundária, dentro de uma matriz majoritariamente CCC, assim como foi apontado nos resultados de DRX.

É possível observar que as amostras tratadas da liga TiZrNbTaMn (Figura 26) apresentaram nitidamente os contornos de grãos característicos da estrutura CCC. Na condição

#1 os grãos foram de formatos irregulares e tamanhos por volta de 60 μm , evidenciando também uma tendência de crescimento dos grãos após o tratamento térmico de homogeneização em relação à amostra na condição #0. Já nas condições envelhecidas (#2, #3 e #4), os grãos foram ainda mais evidentes e se apresentam em formatos mais regulares com tendência de ângulos mais próximos aos 120° entre os contornos, demonstrando que os tratamentos térmicos levaram a uma microestrutura mais próxima do equilíbrio. Analisando o tamanho dos grãos, também nessas condições é possível afirmar que eles cresceram de tamanho de acordo com os envelhecimentos, sendo os grãos de aproximadamente 130 μm de tamanho na condição #2, 200 μm na condição #3 e 100 μm na condição #4. Além dos grãos, também é observado a presença de estruturas aciculares, que se formaram concentradas nos contornos dos grãos, e em pequenos aglomerados que se alojaram principalmente no interior dos grãos. A formação dessas estruturas tendeu a se apresentar de forma mais espalhada de acordo com os tratamentos térmicos e envelhecimentos. Uma estrutura semelhante, característica de fase CCC, foi apresentada pela liga Ti–35Nb–2Ta–3Zr (%p) nos estudos de Wang e colaboradores (WANG; LU; QIN; ZHANG *et al.*, 2008). A liga quaternária apresentou grãos equiaxiais evidentes após um tratamento térmico de 780 °C por 0,5 h.

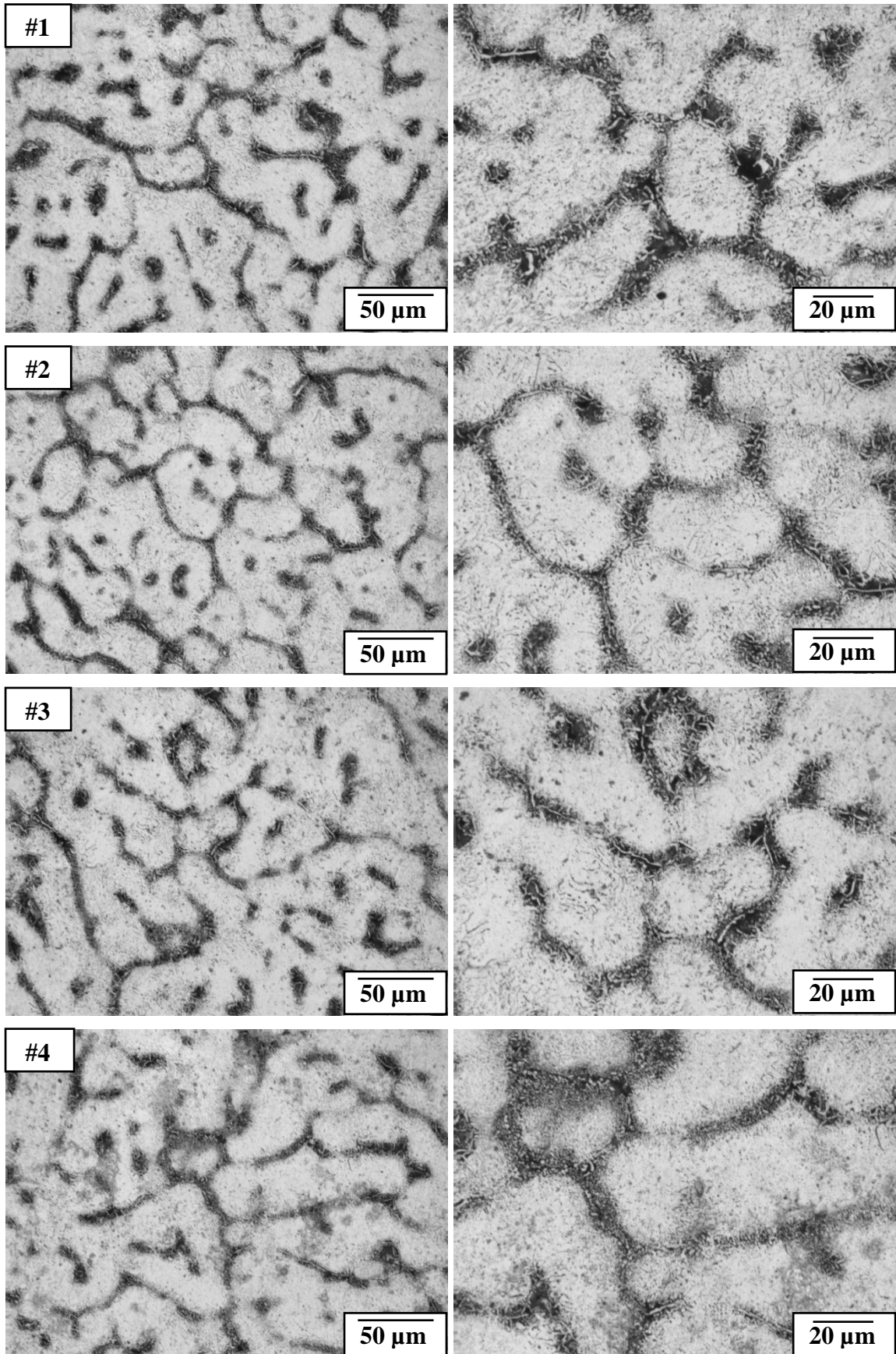


Figura 25 – Micrografias da liga TiZrNbTaMo após tratamentos térmicos.

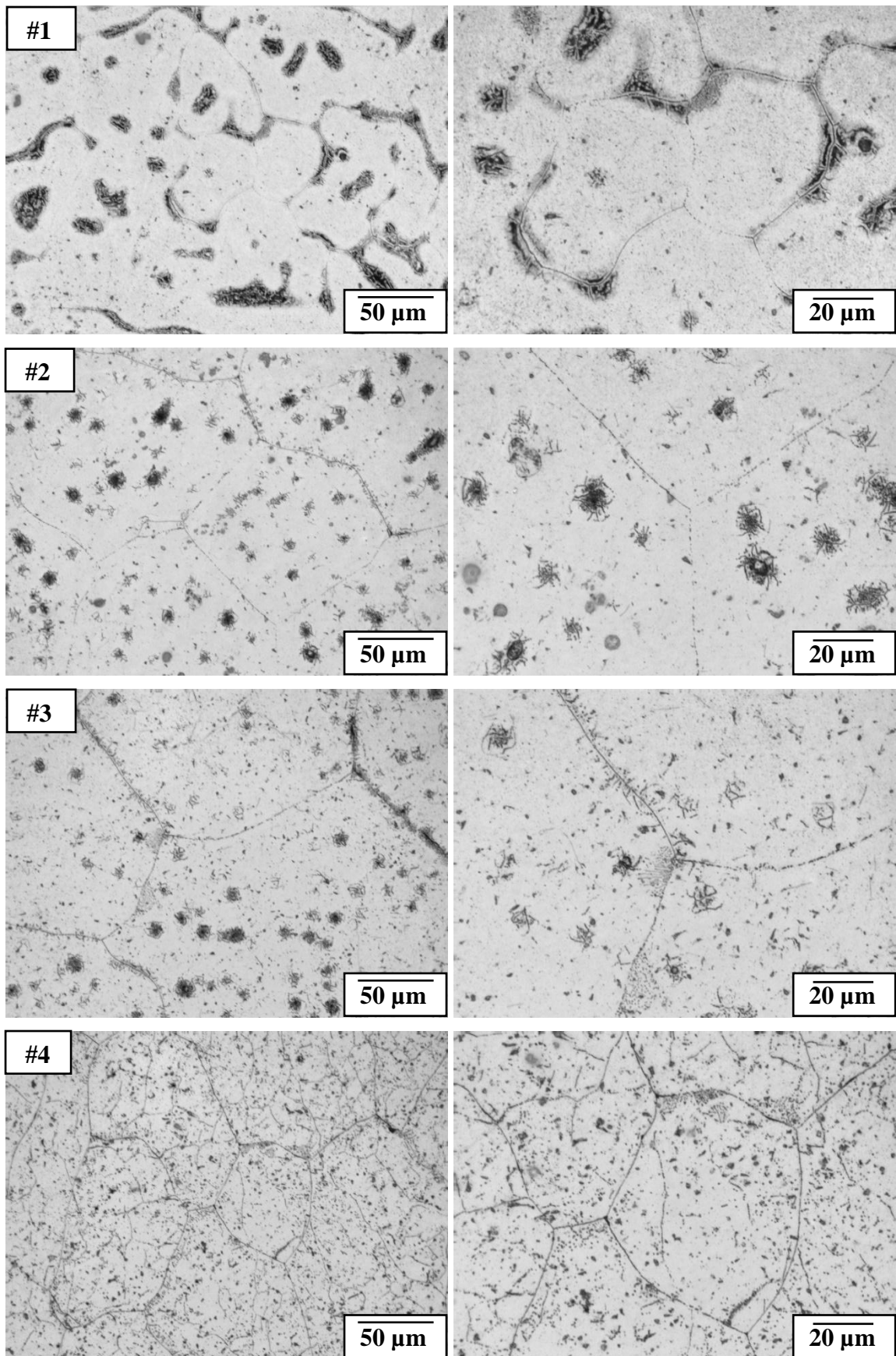


Figura 26 – Micrografias da liga TiZrNbTaMn após tratamentos térmicos.

As Figuras 27 e 28 apresentam as micrografias eletrônicas das amostras das ligas TiZrNbTaMo e TiZrNbTaMn, respectivamente, nas condições após os tratamentos térmicos (#1, #2, #3 e #4). As micrografias das amostras tratadas da liga TiZrNbTaMo (Figura 27) também indicaram a formação de estruturas granulares irregulares assim como foi visto na condição #0. Os precipitados de pequenas estruturas aciculares se formaram principalmente nas regiões dos contornos, indicando mais uma vez a presença de uma segunda fase e segregação dos elementos de liga. É possível notar uma tendência de espalhamento das estruturas aciculares, influenciado pelos tratamentos térmicos, principalmente conforme o aumento da temperatura de envelhecimento. O tamanho dos poros foi diminuído, devido ao processo de difusão e formação dos precipitados de fase secundária. Nas micrografias BSC, é possível observar o processo de nucleação dos elementos de maior peso atômico e de maior ponto de fusão na cor cinza claro formando a matriz clara, elementos intermediários em cinza mais escuro na região dos precipitados, e em preto, elementos leves e de baixo ponto de fusão nas regiões dos poros.

É possível observar que as amostras tratadas da liga TiZrNbTaMn (Figura 28) continuou apresentando contornos de grãos característicos da estrutura CCC e, após os tratamentos, os grãos se apresentaram mais regulares, com ângulos próximos aos 120° , e tamanho da ordem de $100\ \mu\text{m}$, evidenciando a influência dos tratamentos na estabilização da fase e crescimento dos grãos. Houve também a presença de pequenos precipitados, com a formação de poros e estruturas aciculares nas regiões de contorno de grão, indicando segregação de elementos e a formação de uma fase secundária, em pequenas proporções, não identificada nos difratogramas das amostras. A presença dessas estruturas tendeu a diminuir com o aumento da temperatura de envelhecimento, devido ao maior processo de difusão, principalmente na região de contorno de grão. Da mesma forma, nas micrografias BSC, é possível observar o processo de aglomeração dos elementos pesados e de maior ponto de fusão na cor cinza claro formando a matriz, intermediários em cinza mais escuro na região dos precipitados e contornos de grãos, com elementos leves e de baixo ponto de fusão.

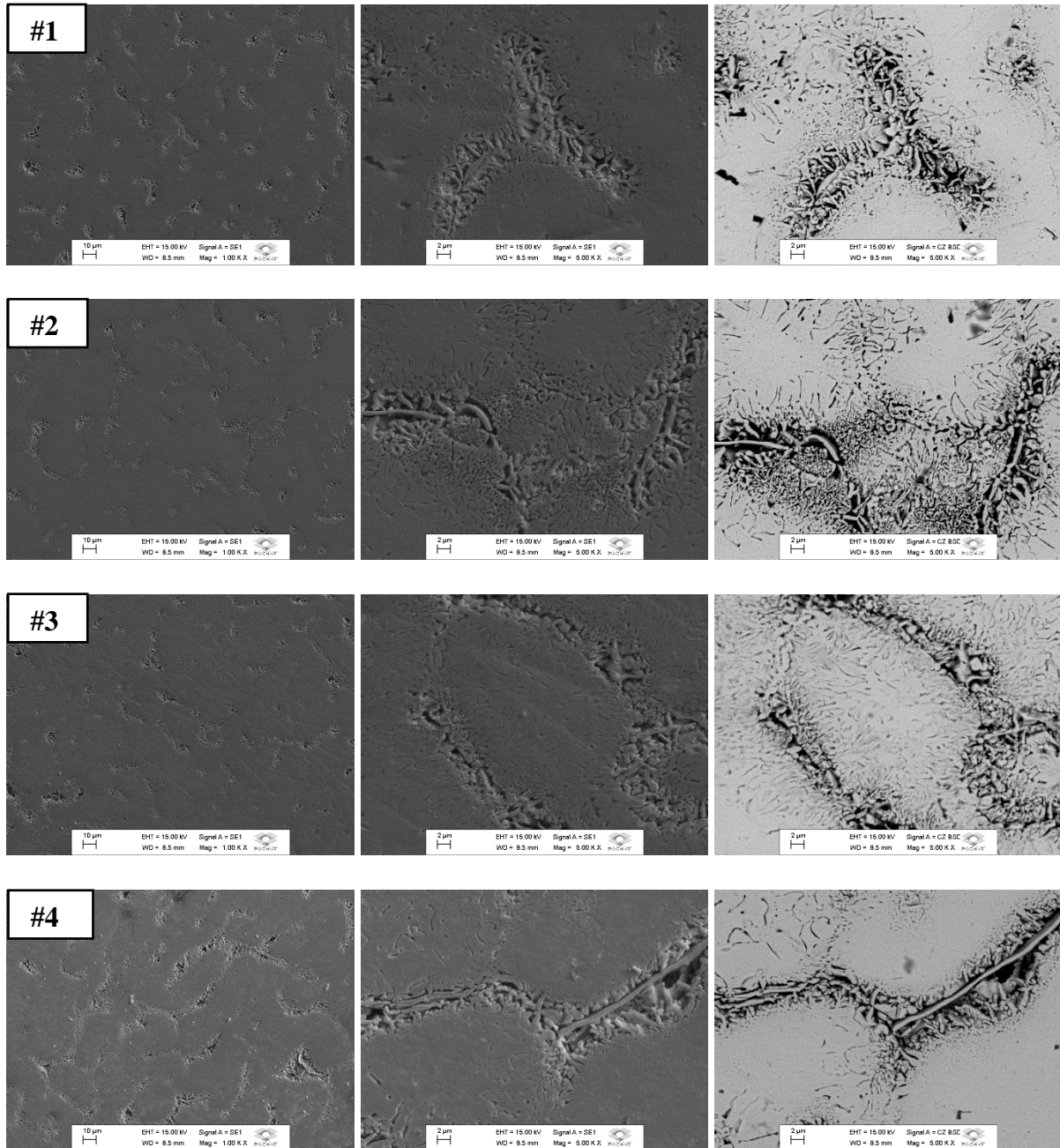


Figura 27 - Micrografias obtidas por MEV da liga TiZrNbTaMo após tratamentos térmicos.

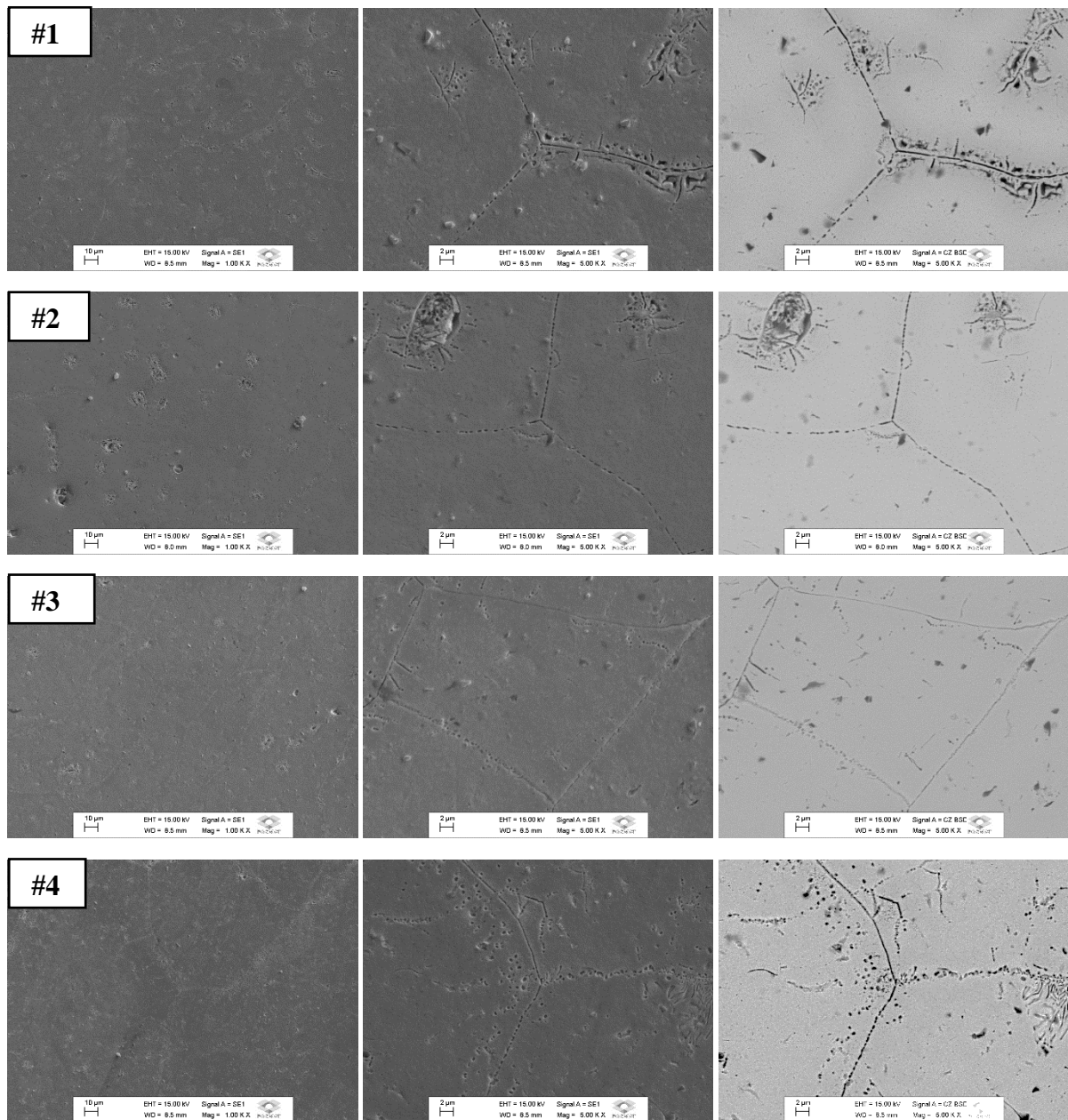


Figura 28 - Micrografias obtidas por MEV da liga TiZrNbTaMn após tratamentos térmicos.

A Figura 29 apresenta os gráficos de composição química semiquantitativa obtida por EDS para diferentes regiões das amostras. Diferente do que foi possível identificar pelo mapeamento químico, o EDS indica que houve segregação dos elementos em regiões diferentes das estruturas formadas. Para ambas as ligas, nota-se que os elementos de maior ponto de fusão (Nb, Ta e Mo) tenderam a se concentrar nas regiões internas dos grãos e os elementos de menor ponto de fusão (Ti, Mn e Zr) nas regiões externas, onde se encontram mais estruturas aciculares.

Esses aspectos representam a solidificação e segregação de soluções sólidas multicomponentes pelo processo de nucleação e crescimento (ASKELAND; PHULÉ, 2008). Um diagrama esquemático da distribuição dos elementos na microestrutura formada é apresentado na Figura 30. Ressaltamos que os elementos Ti e Zr possuem baixo ponto de fusão e estrutura cristalina HC, indicando que as regiões com maior concentração desses elementos corresponderiam às regiões com formação de microestruturas da fase secundária formada essencialmente por esses elementos.

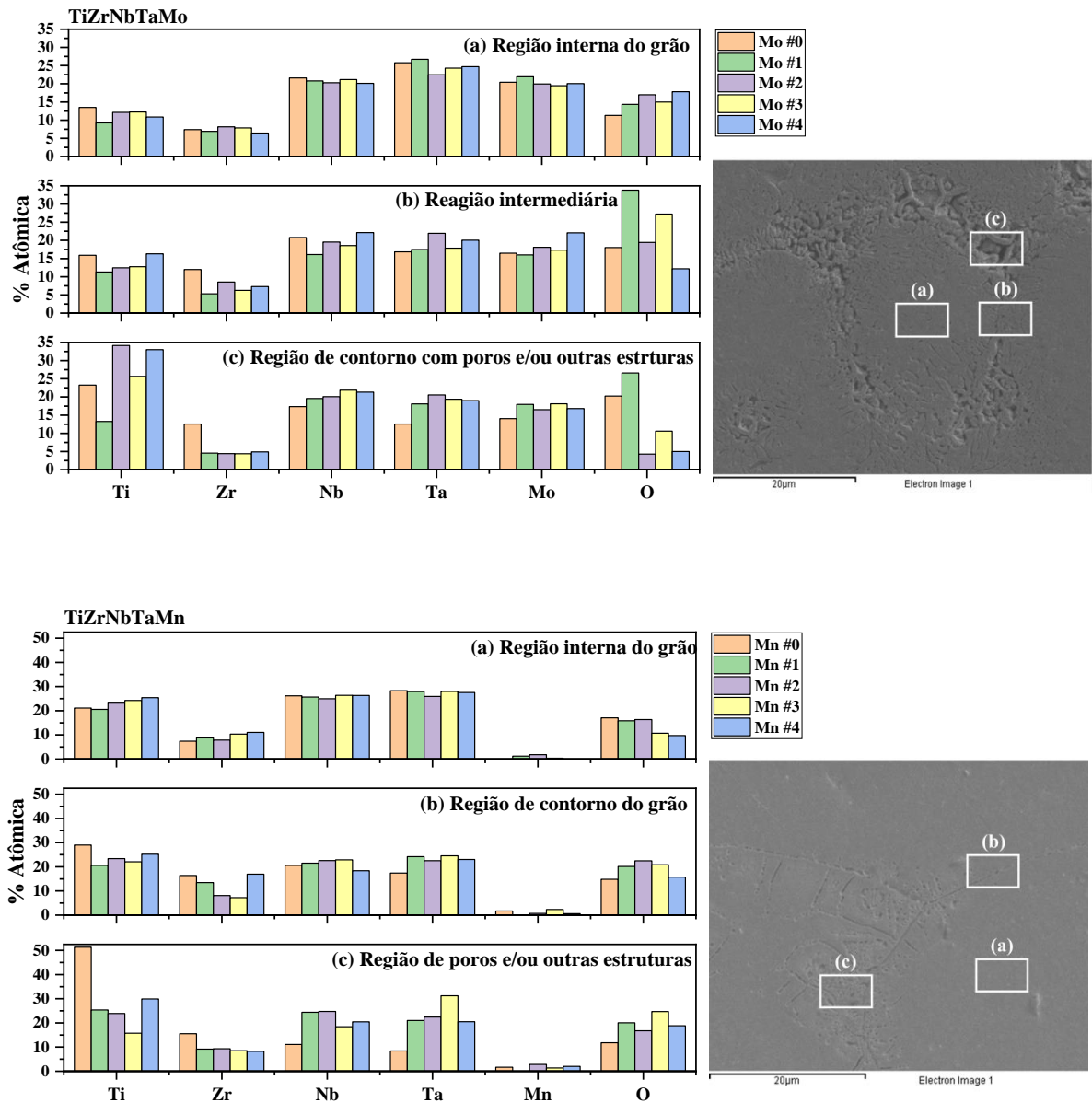


Figura 29 – Resultados de composição química pontual por EDS em todas as condições da liga TiZrNbTaMo e da liga TiZrNbTaMn.

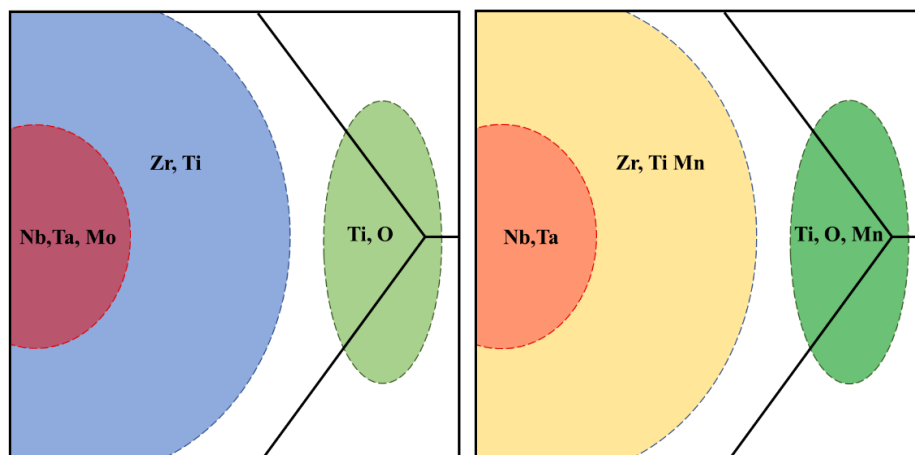


Figura 30 – Representação da segregação dos elementos de liga na microestrutura formada.

A seguir serão apresentados os resultados obtidos por MET em amostras TiZrNbTaMo #2. Essa amostra foi selecionada para análise com base nos resultados de DRX e micrografias, por ser a condição que apresentou maior proporção de precipitação de fase secundária.

A Figura 31 apresenta as micrografias de microscopia eletrônica de transmissão, de campo claro (BF) e de campo escuro (DF), da amostra TiZrNbTaMo #2. As micrografias permitiram uma análise mais aprofundada da estrutura e microestrutura das amostras, identificando as fases existentes no material. Foi possível a identificação da existência de três fases distintas. A Fase 1 representada pela base mais clara formada, possivelmente rica em Mo, Ta e Nb, indicando a matriz, que pode corresponder à estrutura CCC identificada nos difratogramas de raios X. A Fase 2 é apresentada em uma forma lamelar, possivelmente rica em Ti e Zr, e que pode corresponder a fase secundária identificada nos difratogramas de raios X do tipo HC, e as estruturas aciculares identificadas nas micrografias. Adicionalmente, uma Fase 3 foi identificada, representada na formação de glóbulos escuros. Esta fase possui uma morfologia distinta e não identificada pela difração de raios X, possivelmente por apresentar-se em menor quantidade se comparada às fases anteriores.

A Figura 32 apresenta micrografias de campo claro (BF) e campo escuro (ADF) obtidas por microscopia eletrônica de varredura e transmissão (STEM), da mesma amostra. Nas imagens as três fases são reforçadas, identificando uma Fase 1 majoritária, como matriz clara, uma Fase 2 lamelar, e por fim, a Fase 3 minoritária, representada pela formação globular.

Estudos de Xavier e colaboradores (XAVIER; CORREA; GRANDINI; ROCHA, 2017) também obteve a formação de estruturas lamelares ricas em Ti-Zr. Os autores analisaram a

microestrutura das ligas Ti-15Zr-xMo ($x = 0, 10$ e 15% p) e obtiveram estruturas lamelares na ligas Ti-15Zr na condição bruta de fusão e nas ligas Ti-15Zr-10Mo e Ti-15Zr-15Mo tratadas termicamente a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas, onde o maior tempo de tratamento favoreceu a difusão dos elementos.

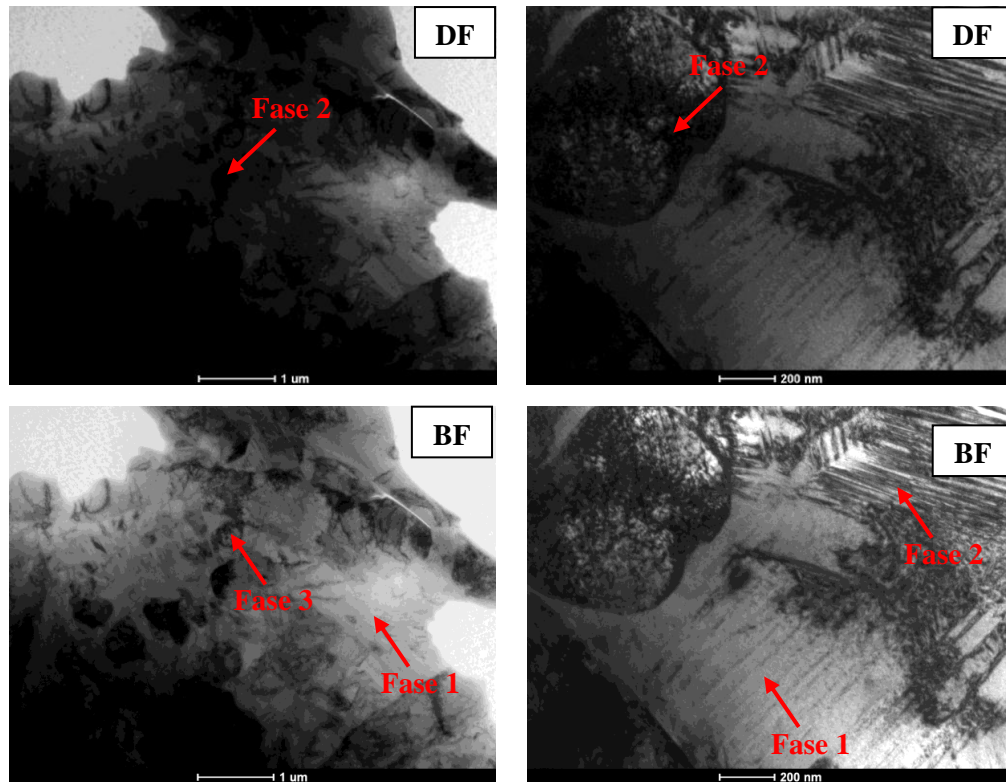


Figura 31 – Micrografias MET de DF (campo escuro) e BF (campo claro) da amostra TiZrNbTaMo #2.

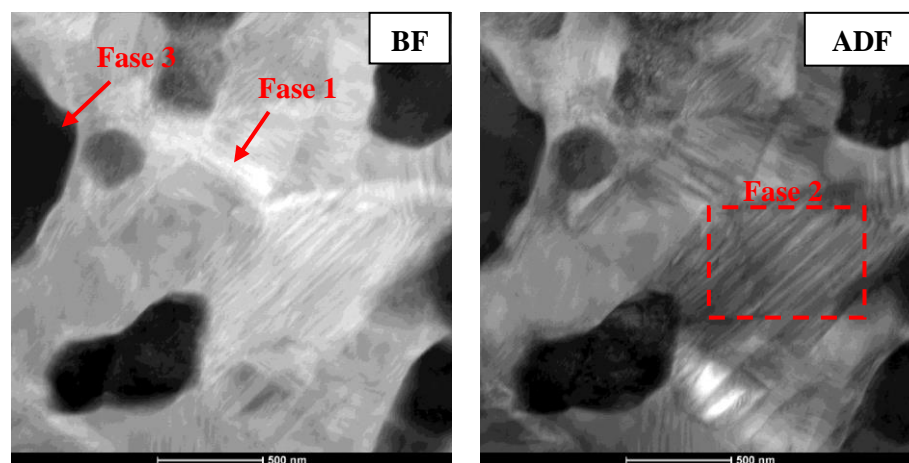


Figura 32 – Micrografias STEM de BF (campo claro) e ADF (campo escuro anular) da amostra TiZrNbTaMo #2.

A Figura 33 apresenta os resultados de mapeamento químico EDX obtidos por microscopia eletrônica de transmissão. É possível observar que os metais refratários (Mo, Nb e Ta) tenderam a se localizar preferencialmente longe das lamelas formadas na microestrutura. Já os metais de menor ponto de fusão (Ti e Zr) tenderam a se concentrar nas regiões opostas, evidenciando a formação de lamelas enriquecidas por esses elementos. Os resultados corroboram com os resultados de mapeamento químico pontual obtido por microscopia eletrônica de varredura apresentada anteriormente, reafirmando uma segregação química dos elementos em escala de micro para nanométrica, assim como foi representada nos diagramas da Figura 30. Osintsev e colaboradores (OSINTSEV; GROMOV; IVANOV; KONOVALOV *et al.*, 2021) estudaram a HEA AlCoCrFeNi obtida via manufatura aditiva de arco elétrico e conseguiram observar segregação dos elementos de liga tanto por mapeamento químico por MEV (equipamento LEO EVO 50) quando por MET (equipamento JEOL JEM-2100).

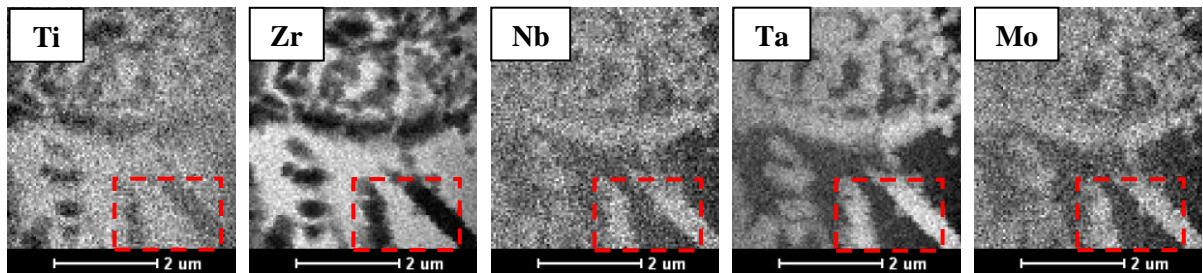


Figura 33 – Mapeamento químico por EDX da amostra TiZrNbTaMo #2.

4.2.3 Caracterização mecânica das amostras tratadas

Na Figura 34 é apresentado um gráfico com as medidas de módulo de elasticidade das amostras das ligas TiZrNbTaMo e TiZrNbTaMn nas condições homogênea (#1), envelhecida a 300 °C (#2), envelhecida a 400 °C (#3) e envelhecida a 500 °C (#4), em comparação com alguns biomateriais metálicos comerciais como o aço 316L, o titânio comercialmente puro grau 2 (Ti-CP) e a liga Ti-6Al-4V (Ti-64).

Analisando os valores apresentados no gráfico, o módulo foi entre 113 GPa e 136 GPa para as condições #1, #2 e #3, crescendo de valores de acordo com o aumento da temperatura dos envelhecimentos. Na condição #4 houve uma diminuição considerável do módulo de elasticidade da liga, sendo por volta de 87 GPa. A variação do módulo de elasticidade pode

estar relacionada principalmente com a precipitação de fases secundárias na microestrutura das amostras após serem submetidas aos tratamentos térmicos. Estudos de Wang e colaboradores (WANG; XU, 2017) obtiveram módulo de elasticidade para ligas TiZrNbTaMo equiatômicas, por volta de 153 GPa, valor acima dos obtidos para todas as condições da liga não equiatômica produzida nesse estudo.

Para a liga TiZrNbTaMn, de acordo com os valores observados no gráfico, em todas as condições de estudo o módulo de elasticidade esteve por volta de 76 a 80 GPa. Esses resultados ainda indicam que a liga possui um baixo módulo de elasticidade em relação à liga TiZrNbTaMo estudada como referência. Os tratamentos térmicos não mostraram grande influência nos valores de módulo de elasticidade dessa liga. Os resultados obtidos para a liga TiZrNbTaMn foram semelhantes aos encontrados por Li e colaboradores (LI; YANG; NIINOMI; HAO *et al.*, 2005) para a liga quaternária Ti-39Nb-13Ta-4,6Zr (%p). Eles analisaram a influência dos tratamentos térmicos de envelhecimento (de 300 °C a 500 °C por 48h) nas ligas Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr e Ti-39Nb-13Ta-4,6Zr (%p). A liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr (%p) foi bastante sensível aos envelhecimentos e apresentou diferentes valores de módulo de elasticidade. Por outro lado, a liga Ti-39Nb-13Ta-4,6Zr (%p) sofreu pouca influência dos envelhecimentos e manteve módulo entre 75 a 80 GPa, Os envelhecimentos foram empregados para aumentar a resistência mecânica através da precipitação de fases secundárias, sem interferir de forma significativa no módulo de elasticidade do material (CORREA; KURODA; LOURENÇO; BUZALAF *et al.*, 2018; LI; YANG; NIINOMI; HAO *et al.*, 2005).

Em relação aos outros materiais biomédicos comerciais, as ligas apresentaram baixo módulo de elasticidade, sendo os valores consideravelmente inferiores ao módulo do aço 316L e comparáveis ou menores que os valores apresentados pelo Ti-CP e a liga Ti-6Al-4V. Um baixo módulo de elasticidade, o mais próximo do osso, é característica essencial para o bom desempenho do material usado na área biomédica, principalmente como próteses ortopédicas, visto que uma diferença muito grande de módulo de elasticidade pode acelerar uma possível falha do implante, relacionada com o efeito blindagem óssea, que faz com que o osso perca sua densidade óssea (se tornando frágil e quebradiço) em virtude da carga mecânica local ser suportada em sua maior parte pelo implante (ANNUR; KARTIKA; SUPRIADI; SUHARNO, 2021; CORREA; ROCHA; DONATO; SOUSA *et al.*, 2020; RATNER, 2004). A perda de densidade óssea relaciona-se com o constante de remodelamento do osso humano, de acordo com o estímulo mecânico imposto, denominada de lei de Wolff (LI; YANG; ZHAO; QU *et al.*, 2014; PARK; BRONZINO, 2002).

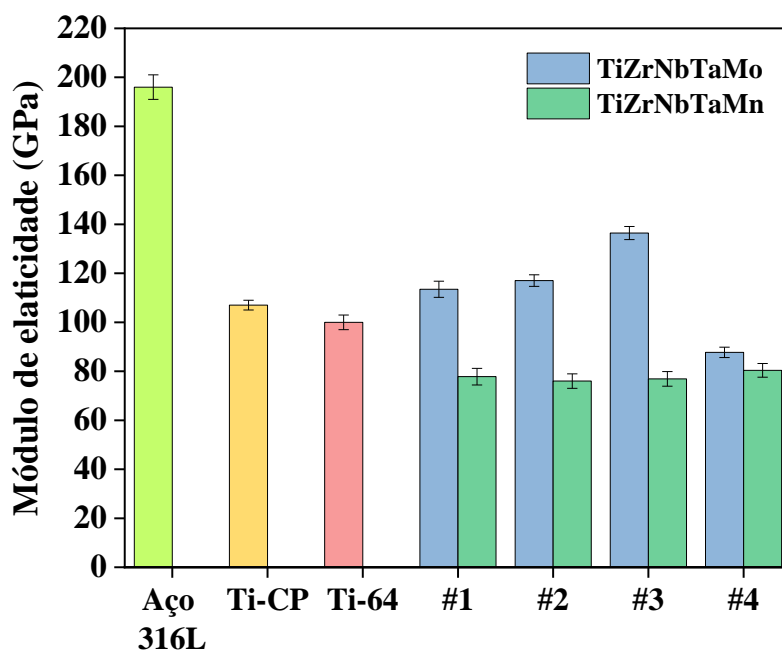


Figura 34 – Módulo de elasticidade das ligas TiZrNbTaMo e TiZrNbTaMn comparadas a biomateriais comerciais.

A Figura 35 apresenta os resultados médios das medidas de microdureza Vickers das ligas nas condições #0, #1, #2, #3 e #4, em comparação com os biomateriais metálicos comerciais. A medida de microdureza é realizada por meio de um indentador da ordem de micrometros, portanto, menor, se comparado com o tamanho dos grãos das amostras analisadas, podendo revelar informações da composição do material na região interna dos grãos.

De acordo com os valores do gráfico é possível observar que as duas ligas apresentaram valores de microdureza superiores em relação ao Ti-CP, ao aço 316L e a liga Ti-6Al-4V usados comercialmente, com valores entre 446 HV a 575 HV. Um material com maior dureza pode indicar uma maior resistência mecânica e assim se torna apropriado para aplicações em regiões do corpo que precisa suportar altas cargas biomecânicas. A maior microdureza das ligas em relação a outros materiais está de acordo com o previsto pela literatura para ligas de alta entropia (NAGASE; IJIMA; MATSUGAKI; AMEYAMA *et al.*, 2020; THE MINERALS; MATERIALS, 2021; WANG; XU, 2017).

Fazendo uma comparação entre as duas ligas estudadas, a liga TiZrNbTaMo apresentou microdureza ligeiramente superior, devido a presença de mais elementos endurecedores de liga, como o Mo, que não está presente na outra liga. Existe nesse caso a influência de um

endurecimento por solução sólida e também endurecimento por precipitação de fase, de acordo com o identificado pelo DRX. Além disso, essa liga demonstrou também uma tendência geral de aumento nos valores após o tratamento de homogeneização e proporcional ao aumento das temperaturas dos envelhecimentos, com destaque para a condição #4 que apresentou o menor módulo de elasticidade e maior microdureza dentre as amostras da liga TiZrNbTaMo. Já a liga TiZrNbTaMn, apresentou pequena tendência de diminuição nos valores da microdureza após ser submetida aos primeiros tratamentos térmicos, mas voltando a aumentar com os envelhecimentos de maiores temperaturas, nas condições #3 e #4. Também com destaque para a condição #4 que apresentou o menor módulo de elasticidade e maior microdureza entre as amostras da liga TiZrNbTaMn. Estudos de Wang e colaboradores (WANG; XU, 2017) obtiveram microdureza Vickers para ligas TiZrNbTaMo equiatômicas, por volta de 500 HV, valor inferior aos obtidos em todas as condições de estudo da liga TiZrNbTaMo não equiatômica produzida neste estudo e ao obtido na condição #4 da nova liga TiZrNbTaMn.

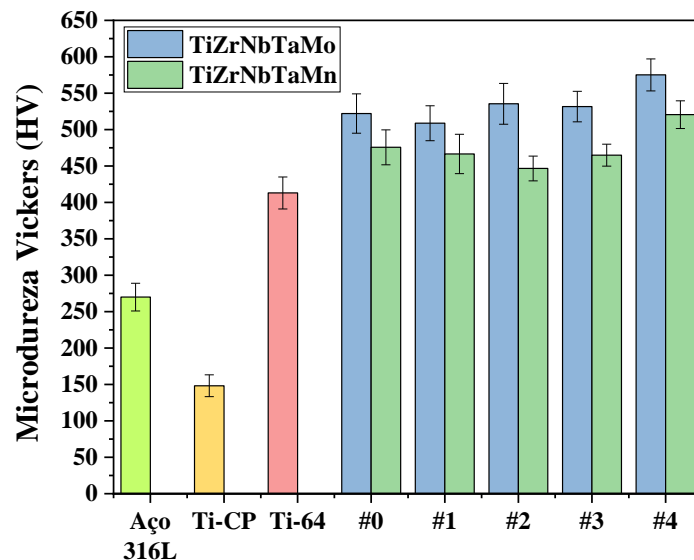


Figura 35 – Microdureza Vickers das ligas TiZrNbTaMo e TiZrNbTaMn comparadas a biomateriais comerciais.

4.3 Potencial de aplicação biomédica das ligas

A Figura 36 apresenta o gráfico de potencial de circuito aberto de corrosão (OCP) de amostras das ligas estudadas em comparação com biomateriais comerciais Ti-CP e a liga Ti-

6Al-4V, em meio a solução de 0,9% NaCl, que é utilizado comumente para simular fluidos corpóreos (BARÃO; RAMACHANDRAN; MATOS; BADHE *et al.*, 2021; ÇAHA; ALVES; KURODA; GRANDINI *et al.*, 2020). Pelas curvas apresentadas pelas ligas, é possível observar que se mantiveram estáveis ao longo do período analisado, indicando que a superfície das ligas é composta por uma camada passiva e protetora nessas condições. A amostra da liga TiZrNbTaMo apresentou melhores resultados, com resposta mais nobre em comparação aos outros materiais. No mesmo sentido, a amostra da liga TiZrNbTaMn apresentou-se levemente superior aos biomateriais comerciais, indicando a nobreza das superfícies das ligas estudadas. A boa resistência da superfície, evidencia uma menor tendência de corrosão dessas superfícies. Yang e colaboradores (YANG; PANG; LIU; WANG *et al.*, 2022) avaliaram OCPs de ligas TiZrHfNbTa e também observaram estabilidade nas camadas superficiais das HEAs. Além disso, ao comparar com a liga comercial Ti-6Al-4V, o potencial de corrosão da liga TiZrHfNbTa equiatômica se mostrou mais nobre que o da liga comercial. Os autores ainda concluem que as ligas apresentam maior tendência a corrosão com a diminuição do percentual de Ta e Nb na composição da liga.

A Figura 37 apresenta um gráfico comparativo de polarização potenciodinâmica (PD) de amostras das ligas estudadas em comparação com o Ti-CP e a liga Ti-6Al-4V. Semelhante aos resultados anteriores, as curvas das HEAs indicaram superfícies de melhor desempenho relacionado à resistência a corrosão em meio aquoso de solução de NaCl, quando comparadas com os biomateriais comercialmente usados, com valores superiores (mais positivos) de polarização, sendo -324 mV para o Ti-CP, -307 mV para a liga Ti-6Al-4V e para as ligas TiZrNbTaMo e TiZrNbTaMn, -185 mV e 184 mV, respectivamente. A boa resistência à corrosão da superfície dos materiais evidencia seu potencial para uso em meio biológico, estando diretamente relacionado com a liberação de íons metálicos na corrente sanguínea do paciente, que influencia na biocompatibilidade do material. Hua e colaboradores (HUA; WANG; WANG; YE *et al.*, 2021) obtiveram resultados semelhantes ao analisar as curvas de polarização potenciodinâmica das HEAs TiZrNbTaMo comparadas com a liga Ti-6Al-4V na meio a solução PBS. Os autores observaram que nas condições estudadas a liga TiZrNbTaMo apresentou potencial de corrosão mais nobre que o da liga Ti-6Al-4V, o que demonstra que o filme de passivação das HEAs tem estabilidade relativamente maior.

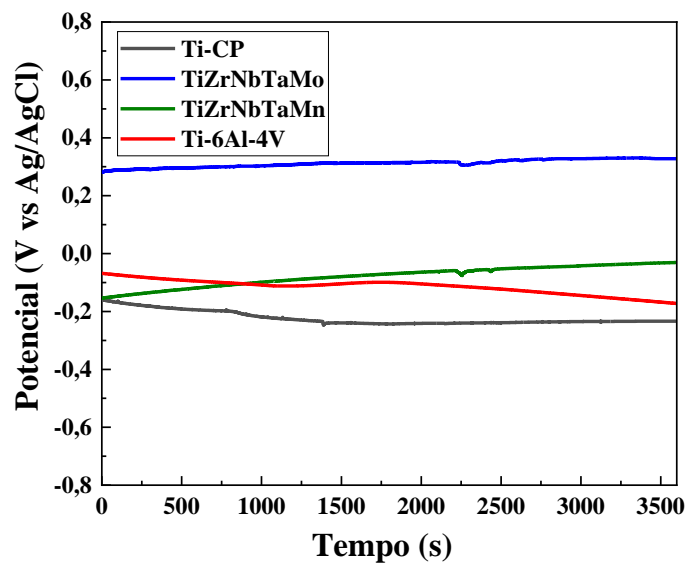


Figura 36 – Gráfico comparativo de medida do potencial de circuito aberto – OCP.

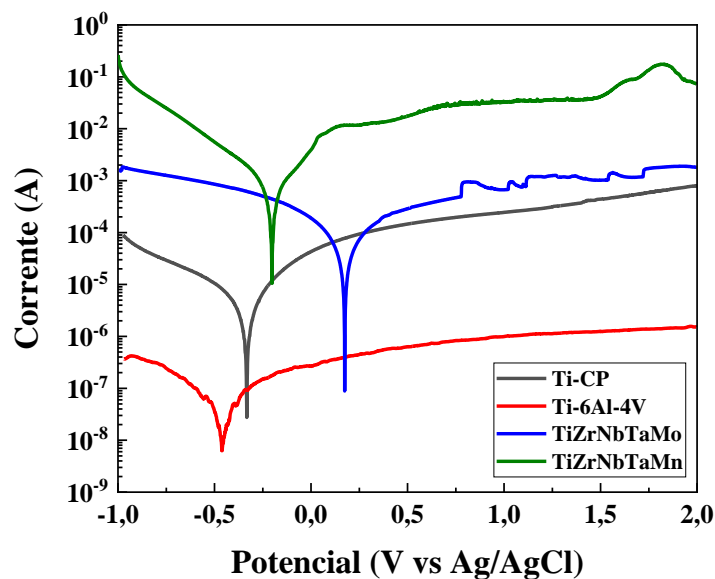


Figura 37 – Gráfico comparativo de polarização potenciodinâmica – PD.

A Figura 38 apresenta os resultados da análise de viabilidade celular das ligas comparadas com as ligas comerciais. As HEAs estudadas, principalmente a liga TiZrNbTaMn, apresentaram boa viabilidade celular, superior ao controle e as ligas usadas comercialmente. A Figura 39 apresenta os resultados da análise de adesão celular das ligas comparadas com as ligas comerciais. As HEAs estudadas apresentaram boa adesão celular, superior ao controle e superior ao Ti-CP e ao aço 316L. Estes resultados preliminares de biocompatibilidade indicam

uma ausência de citotoxicidade e um potencial para aplicações como biomaterial, pois indica uma possível resposta biológica adequada das amostras em teste *in vitro*.

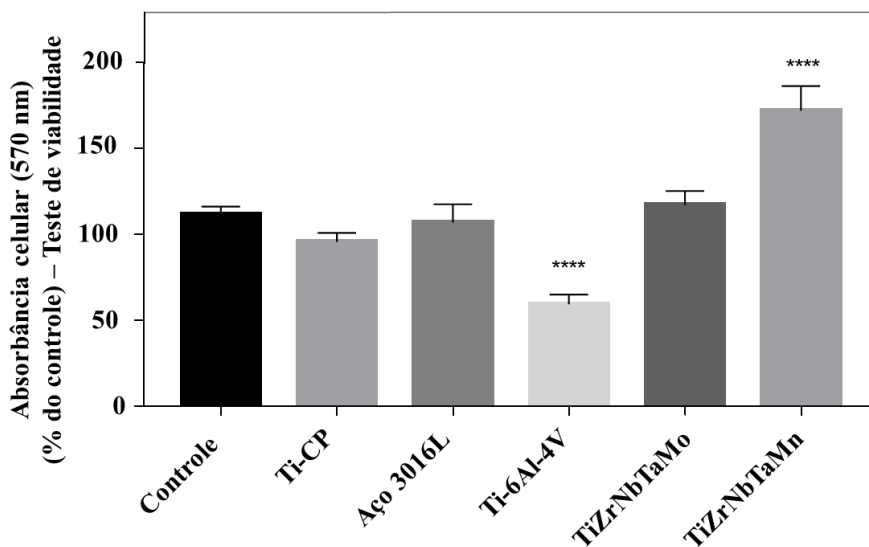


Figura 38 – Citotoxicidade das ligas pelo teste de viabilidade celular comparada a biomateriais comerciais. (**** em que $p = 0,0001$)

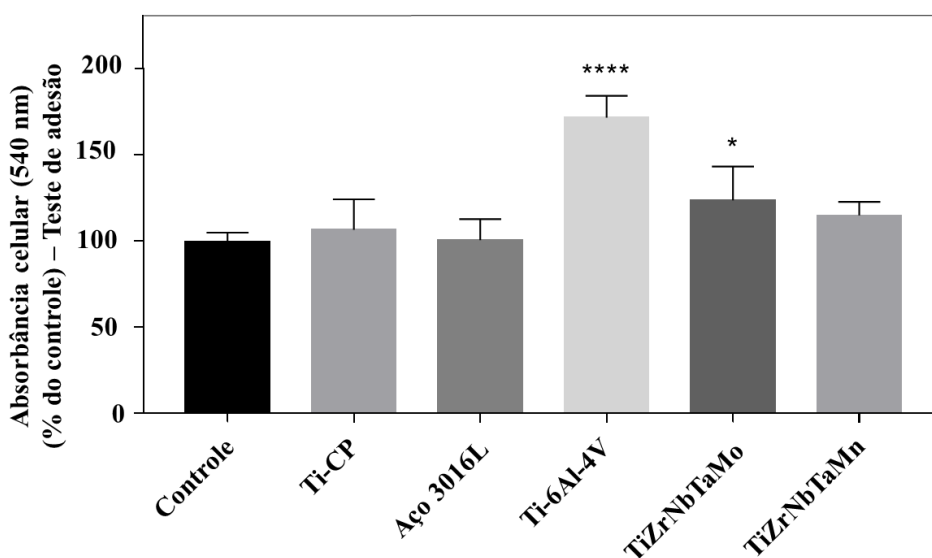


Figura 39 - Citotoxicidade das ligas pelo teste de adesão celular comparada a biomateriais comerciais. (**** em que $p = 0,0001$ e * em que $p = 0,0393$)

A Tabela 5 apresenta os valores médio de ângulo de contato medidos nas superfícies das ligas estudadas em comparação com o Ti-CP e a Liga Ti-6Al-4V. A superfície da liga TiZrNbTaMo apresentou ângulo de contato próximo ao do Ti-Cp e da liga Ti-6Al-4V, com valor de $77,75^\circ \pm 5,3^\circ$, ângulo menor do que obtido pela superfície da liga TiZrNbTaMn, com valor de $89,55^\circ \pm 7,3^\circ$. A superfície é considerada hidrofílica quando o ângulo de contato com a água é $< 90^\circ$, enquanto ângulos $> 90^\circ$ representa uma superfície hidrofóbica. Conforme reportado na literatura, uma boa molhabilidade é importante para uma melhor proliferação e adesão celular na superfície de implantes metálicos por meio da melhor adesão de moléculas de água e proteínas, desta forma os resultados obtidos nas amostras são também favoráveis para aplicação como biomaterial (CORDEIRO; BARÃO, 2017).

Tabela 5 – Valores médios de ângulo de contato.

	Ângulo de contato (°)
Ti-CP	$75,7 \pm 2,5$
Ti-6Al-4V	$78,2 \pm 3,3$
TiZrNbTaMo	$77,8 \pm 5,3$
TiZrNbTaMn	$89,6 \pm 7,3$

4.4 Comparações com previsões teóricas das ligas

Nesta seção alguns cálculos *ab-initio*s usados no design de ligas de alta entropia foram usados para comparar as previsões teóricas das ligas equiatômicas inicialmente previstas com as ligas não equiatômicas obtidas neste trabalho. Além disso, avaliar as previsões das ligas produzidas mediante aos resultados obtidos. De acordo com a Equação 1, foi feito o cálculo da porcentagem de Mo_{eq} para as ligas. Os valores obtidos foram 31,7% e 34,0% para as ligas TiZrNbTaMo e TiZrNbTaMn em composição equiatômica, respectivamente, e 35,5% e 18,1% para as ligas TiZrNbTaMo e TiZrNbTaMn não equiatômicas, respectivamente. Portanto, de acordo com essa teoria, por apresentar equivalência de molibdênio acima de 10%, todas as ligas tendem a apresentar estrutura CCC. Pela Equação 2 foram calculadas as porcentagens de Al_{eq} e foram obtidos 3,1% e 3,3% para as ligas TiZrNbTaMo e TiZrNbTaMn em composição equiatômica, respectivamente, 1,6% para a liga TiZrNbTaMo não equiatômica e 2,0% para a liga TiZrNbTaMn não equiatômica. Esses valores foram adicionados em um diagrama $Mo_{eq} \times Al_{eq}$ (Figura 40) proposto por Attallah e colaboradores (ATTALLAH; ZABEEN; CERNIK;

PREUSS, 2009). É possível observar que a liga TiZrNbTaMn não equiatômica se encontrou dentro da região de ligas classificadas como fase β do Ti. Já as outras ligas extrapolam os limites conhecidos do diagrama devido ao valor de Mo_{eq} , estando posicionada acima da região das ligas β . Entretanto, vale ressaltar que essa teoria é uma predição para fases em equilíbrio, não fornecendo informação quanto às fases de acordo com o histórico de processamento. Apesar disso, as amostras das ligas produzidas nesse estudo, na condição bruta de fusão, apresentaram formação de estrutura cristalina CCC, estando de acordo com a indicação da teoria e agregando informação para a região desconhecida do diagrama.

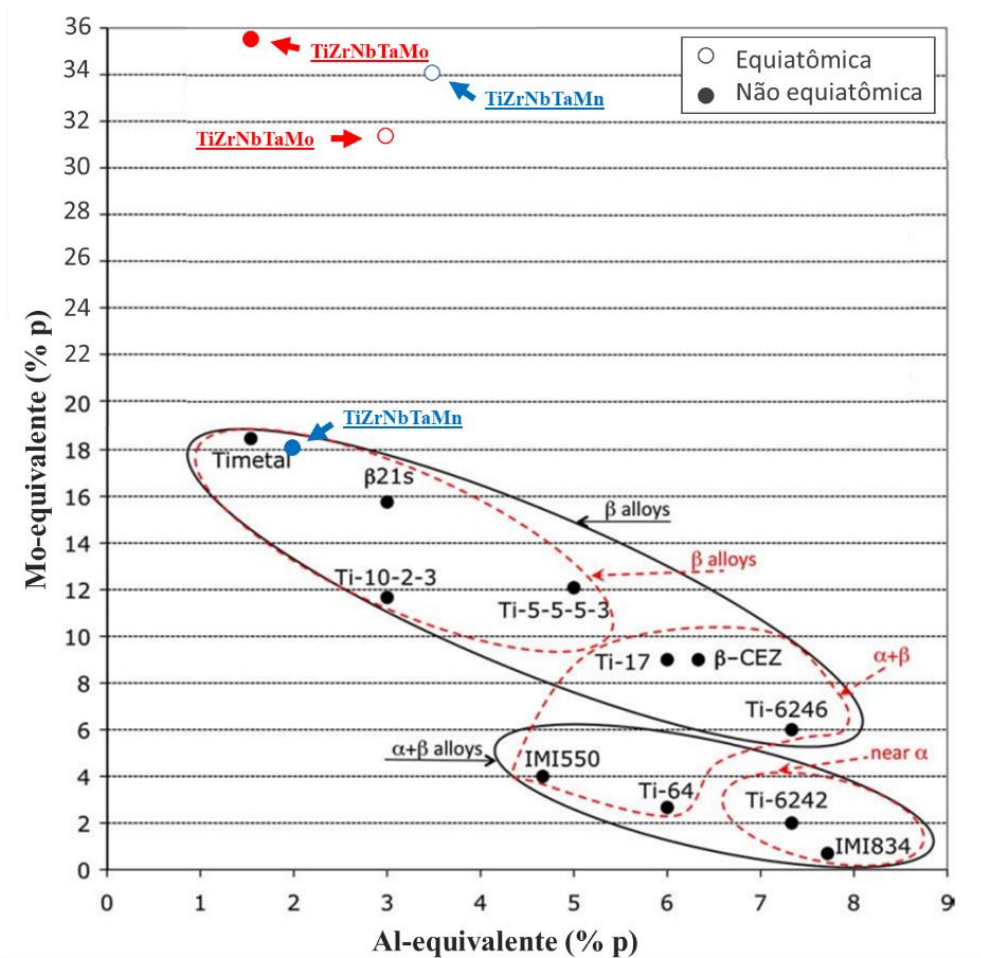


Figura 40 – Diagrama Mo_{eq} - Al_{eq} com diversas ligas de titânio e a projeção das ligas estudadas (Adaptado de ATTALLAH; ZABEEN; CERNIK; PREUSS, 2009).

Por meio da Equação 3 e da Equação 4, e utilizando os valores de B_o e M_d de cada elemento de liga apresentado na Tabela 1, foram calculados os parâmetros das ligas, resultando em $B_o = 3,04$ e $M_d = 2,46$ eV para a liga TiZrNbTaMo equiatômica, e $B_o = 2,97$ e $M_d = 2,31$

eV para a liga TiZrNbTaMn equiatômica, $B_o = 3,05$ e $M_d = 2,40$ eV para a liga TiZrNbTaMo não equiatômica, e $B_o = 3,02$ e $M_d = 2,52$ eV para a liga TiZrNbTaMn não equiatômica. Na Figura 41, os valores calculados foram colocados em um diagrama $B_o \times M_d$ proposto por Abdel-Hady e colaboradores (ABDEL-HADY; HINOSHITA; MORINAGA, 2006), e recriado por Sidhu e colaboradores (SIDHU; SINGH; GEPREEL, 2021), onde é possível notar que as ligas de alta entropia extrapolaram os limites conhecidos do diagrama original, entretanto, foi feita uma expansão do diagrama e projeção dos resultados das ligas a partir do Ti-CP, que indicou que as ligas em composição não equiatômica em condição de equilíbrio permaneceram em regiões de fase β e $\beta / \beta + \omega (+ \alpha'')$ do titânio, com previsão de módulo de elasticidade entre 50 e 60 GPa para a liga TiZrNbTaMo e entre 50 e 60 GPa para a liga TiZrNbTaMn. Comparando com os valores obtidos pelas amostras produzidas, os valores obtidos foram um pouco superior ao que a previsão apresenta, 88 a 136 GPa para a HEA TiZrNbTaMo e 76 a 80 GPa para a liga TiZrNbTaMn. Ressalta-se aqui também que o diagrama apresenta projeções para fases no equilíbrio, desconsiderando o histórico de processamento do material.

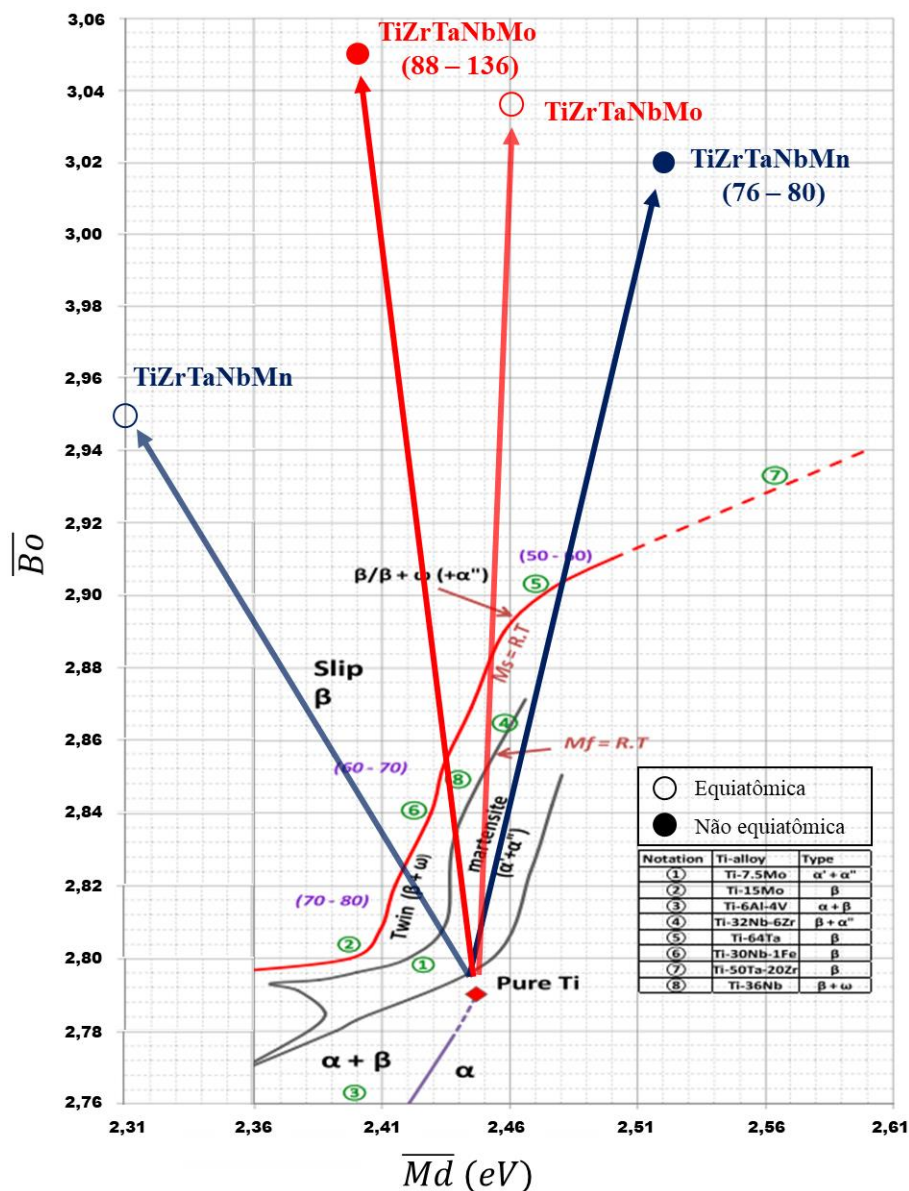


Figura 41 - Diagrama Bo-Md, com diversas ligas de titânio e a projeção das ligas HEAs estudadas neste trabalho (SIDHU; SINGH; GEPREEL, 2021).

Aplicando a Equação 5 na previsão das ligas TiZrNbTaMo e TiZrNbTaMn, em composição equiatômica, foi possível obter a $\Delta S_{\text{mistura}}$ de uma liga equiatômica de 5 elementos, que foi de $1,6R$, sendo R a constante ideal dos gases ($8,314 \text{ J/K mol}$). Desta forma, a $\Delta S_{\text{mistura}}$ das ligas foi de 13 kJ/mol e estaria de acordo com o intervalo proposto por Tsai e Yeh (TSAI; YEH, 2014) para HEAs de uma única fase. Já as ligas não equiatômicas obtidas apresentaram $\Delta S_{\text{mistura}}$ de $1,6R = 13 \text{ kJ/mol}$ para a liga TiZrNbTaMo e $1,4R = 11 \text{ kJ/mol}$ para a liga TiZrNbTaMn. Esses valores indicam que a liga TiZrNbTaMn não equiatômica obtida, é uma liga de média entropia. Segundo Zhou e colaboradores (ZHOU; ZHOU; JIN; ZHANG *et al.*,

2018) as ligas podem ser divididas em três campos, ligas de baixa entropia $\Delta S_{\text{mistura}} < 1 R$, ligas de média entropia $1 R < \Delta S_{\text{mistura}} < 1,5 R$ e ligas de alta entropia $\Delta S_{\text{mistura}} > 1,5 R$.

Da mesma maneira, pela Equação 6 foi calculada a $\Delta H_{\text{mistura}}$ das ligas, sendo - 16 kJ/mol para a liga TiZrNbTaMo equiatômica, - 33 kJ/mol para a liga TiZrNbTaMn equiatômica, - 23 kJ/mol para a liga TiZrNbTaMo não equiatômica e 18 kJ/mol para a liga TiZrNbTaMn não equiatômica. Os valores da liga TiZrNbTaMo se encontraram dentro, e os valores da liga TiZrNbTaMn próximos, do intervalo de entalpia para HEAs de estrutura monofásica simples, segundo Tsai e Yeh (TSAI; YEH, 2014).

O percentual δr foi calculado pela Equação 7, sendo de 9,9% para todas as ligas do estudo. Tsai e Yeh (TSAI; YEH, 2014) afirmam que diferença de raio atômico deve ser no máximo 8,5%, portanto os valores obtidos se encontram próximos do proposto pela literatura.

Também foi feito o cálculo do percentual ΔE das ligas por meio da Equação 8. Foi obtido 16% e 15% para a liga TiZrNbTaMo e para a liga TiZrNbTaMn equiatômica, respectivamente, e 17% e 15% para a liga TiZrNbTaMo e para a liga TiZrNbTaMn não equiatômica, respectivamente. Tsai e Yeh (TSAI; YEH, 2014) propõem um limite de 10% para essa grandeza, dessa forma os valores foram maiores, mas ainda próximos do limite proposto pela literatura.

Por fim, foram feitos os cálculos da VEC e da e/a das ligas por meio da Equação 9 e da Equação 10. A liga TiZrNbTaMo equiatômica apresentou VEC de 4,8 e e/a de 1,4 e a liga TiZrNbTaMn equiatômica apresentou VEC de 5,0 e e/a de 1,3. Já a liga TiZrNbTaMo não equiatômica apresentou VEC de 5,0 e e/a de 1,4, a liga TiZrNbTaMn não equiatômica apresentou VEC de 4,6 e e/a de 1,4. Todos os valores de VEC foram abaixo de 6,87 e, portanto, de acordo com Sheng e Liu (GUO; LIU, 2011), essa condição favorece a formação de solução sólida CCC. Já os valores obtidos para e/a foram inferiores aos intervalos propostos pela literatura para uma formação de estrutura CFC ou CCC estável.

A Tabela 6 reúne os valores obtidos nos cálculos dos parâmetros teóricos apresentados acima. De acordo com os parâmetros teóricos que foram avaliados, as ligas apresentam valores próximos, mas de forma geral foram dos intervalos propostos para obtenção de soluções sólidas de uma única estrutura, mas com grande tendência de formação de estrutura CCC.

Tabela 6 – Parâmetros teóricos obtidos para comparação.

Parâmetro	Equiatômica		Não equiatômica	
	TiZrNbTaMo	TiZrNbTaMn	TiZrNbTaMo	TiZrNbTaMn
MO_{eq}	31,7 %	34,0 %	35,5 %	18,1 %
Al_{eq}	3,1 %	3,3 %	1,6 %	2,0 %
Bo	3,04	2,97	3,05	3,02
Md	2,46 eV	2,31 eV	2,4 eV	2,52 eV
$\Delta S_{mistura}$	1,6R = 13 kJ/mol	1,6R = 13 kJ/mol	1,6R = 13 kJ/mol	1,4R = 11 kJ/mol
$\Delta H_{mistura}$	- 16 kJ/mol	- 33 kJ/mol	- 23 kJ/mol	18 kJ/mol
δr	9,9%	9,9%	9,9%	9,9%
ΔE	16%	15%	17%	15%
VEC	4,8	5,0	5,0	4,6
e/a	1,4	1,3	1,4	1,4

5. CONCLUSÃO

A partir dos resultados desse estudo pode-se concluir que:

- As ligas TiZrNbTaMo e TiZrNbTaMn não equiatômicas foram produzidas por meio de fusão a arco voltaico e tratadas termicamente por homogeneização e envelhecimento a 300 °C, 400 °C e 500 °C por 6 h;
- O mapeamento químico por EDS das amostras na condição bruta de fusão indicou boa homogeneidade, sem a presença de precipitados em escala macro para micrométrica;
- A densidade das ligas esteve por volta de 9 g/cm³ e com valores próximos aos determinados teoricamente;
- O EDS apresentou a formação de uma liga não equiatômica com valores distintos dos teóricos, indicando a perda da estequiometria exata e a evaporação de elementos de baixo ponto de fusão, como o Mn;
- Os padrões de DRX da condição bruta de fusão exibiram somente picos da estrutura cristalina CCC com parâmetro de rede diferente entre as ligas, influenciado pela diferença de raio atômico dos elementos, essencialmente Mo e Mn;

- As micrografias da microestrutura das amostras na condição bruta de fusão apresentaram formação de estruturas irregulares de contraste claro e escuro, tendendo a formar grãos irregulares característicos da estrutura CCC na liga TiZrNbTaMn;
- Os padrões de DRX após os tratamentos térmicos exibiram somente picos da estrutura cristalina CCC para liga TiZrNbTaMn. Já a liga TiZrNbTaMo indicou, além dos picos da estrutura cristalina CCC, a precipitação de uma fase secundária, formada pela estrutura cristalina HC;
- A microestrutura após os tratamentos térmicos das amostras da liga TiZrNbTaMo apresentaram grãos irregulares de maneira similar em todas as condições de tratamentos térmicos, com a presença de algumas estruturas aciculares. Já as amostras da liga TiZrNbTaMn apresentaram, nitidamente os contornos de grãos característicos da estrutura CCC. De acordo com os tratamentos térmicos, os grãos tenderam a se apresentar maiores e com formato mais regular;
- A análise semi-quantitativa por EDS pontual, em diferentes regiões da microestrutura formada, indicou segregação dos elementos em escala micrométrica. Os elementos de maior ponto de fusão como Ta, Nb e Mo se concentraram nas regiões internas dos grãos. Enquanto os elementos de mais baixo ponto de fusão como o Ti, Zr, Mn e O, se localizaram nas regiões mais externas;
- Uma análise aprofundada da microestrutura efetuada por MET, em uma amostra TiZrNbTaMo #2, indicou segregação química em escala micro para nanométrica e a presença de 3 fases na microestrutura do material;
- As medidas de módulo de elasticidade das amostras da liga TiZrNbTaMo apresentaram valores entre 113 GPa e 136 GPa para as condições #1, #2 e #3. Esses valores foram comparáveis ao Ti-CP e a liga Ti-6Al-4V e menor que o aço inoxidável 316L e as ligas TiZrNbTaMo equiatômicas da literatura. A condição #4 apresentou o menor módulo, por volta de 87 GPa. As medidas de módulo de elasticidade das amostras da liga TiZrNbTaMn apresentaram valores entre 76 a 80 GPa, valor abaixo dos biomateriais metálicos comerciais como Ti-CP, aço inoxidável 316L, a liga Ti-6Al-4V e semelhante a liga quaternária Ti-39Nb-13Ta-4,6Zr (% p);
- As duas ligas apresentaram microdureza superior aos biomateriais comerciais Ti-CP, aço 316L e a liga Ti-6Al-4V, de acordo com o previsto pela literatura. A liga TiZrNbTaMo apresentou microdureza ligeiramente superior, por possuir o Mo, que é

um elemento endurecedor de liga e também por ter a precipitação de fase secundária em sua microestrutura;

- A estrutura cristalina das amostras bruta de fusão correspondeu às previsões teóricas que indicaram a formação de solução sólida de estrutura cristalina simples, essencialmente a CCC. Entretanto, após os tratamentos, a liga TiZrNbTaMo apresentou a precipitação de outras fases, indicando a necessidade de um refinamento das previsões *ab-initio* com mais dados para abranger tais modificações levando em consideração o histórico de processamento das amostras. O módulo de elasticidade das ligas foi ligeiramente superior ao indicado pelas previsões, entretanto, ainda manteve um baixo módulo de elasticidade.
- A biocompatibilidade da liga apontou boa adesão e proliferação celular, além de molhabilidade superficial favorável à adesão e espalhamento das células na superfície do metal.
- Os resultados dos ensaios de corrosão em meio a solução de 0,9% NaCl, indicaram um comportamento nobre das ligas estudadas, quando comparadas a biomateriais comerciais.
- Foi desenvolvida nesse estudo novas ligas composta por elementos reconhecidamente não tóxicos, TiZrNbTaMn, com baixo módulo de elasticidade, alta microdureza, boa resistência à corrosão e adequada biocompatibilidade, contribuindo para os estudos de biomateriais biocompatíveis e com potencial para ser aplicado a área ortopédica.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas sugestões para trabalhos futuros são:

- Realizar estudo de quantificação de fases do DRX pelo método de refinamento Rietveld;
- Realizar análise de difração de elétrons para verificar a cristalografia das fases existentes nas amostras;
- Adicionalmente aos ensaios de corrosão, efetuar análise de impedância para aprofundar o entendimento da camada protetora da superfície das ligas;
- Realizar medidas de análise dínamo-mecânica (DMA) para o cálculo da difusão atômica, para uma melhor compreensão das propriedades mecânicas como função da temperatura;

- Recomenda-se também uma análise aprofundada da citotoxicidade das ligas por meio de ensaios mais específicos sobre o crescimento e proliferação celular. Além disso, a realização de testes in vivo pode simular melhor a complexidade do sistema biológico do corpo humano, fornecendo uma maior compreensão do potencial das ligas para aplicação como biomaterial.

7. REFERÊNCIAS

ISO 10993, I. Biological evaluation of medical devices. Part 5: Test for cytotoxicity: in vitro methods, International Organization for Standardization. Genebra (Sweden), 2005.

ABD-ELRHMAN, Y.; GEPREEL, M. A. H.; ABDEL-MONIEM, A.; KOBAYASHI, S. Compatibility assessment of new V-free low-cost Ti–4.7Mo–4.5Fe alloy for some biomedical applications. **Materials & Design**, 97, p. 445-453, 2016.

ABDEL-HADY, M.; FUWA, H.; HINOSHITA, K.; KIMURA, H. *et al.* Phase stability change with Zr content in β -type Ti–Nb alloys. **Scripta Materialia**, 57, n. 11, p. 1000-1003, 2007.

ABDEL-HADY, M.; HINOSHITA, K.; FUWA, H.; MURATA, Y. *et al.* Change in anisotropy of mechanical properties with β -phase stability in high Zr-containing Ti-based alloys. **Materials Science and Engineering: A**, 480, n. 1-2, p. 167-174, 2008.

ABDEL-HADY, M.; HINOSHITA, K.; MORINAGA, M. General approach to phase stability and elastic properties of β -type Ti-alloys using electronic parameters. **Scripta Materialia**, 55, n. 5, p. 477-480, 2006.

ANNUR, D.; KARTIKA, I.; SUPRIADI, S.; SUHARNO, B. Titanium and titanium based alloy prepared by spark plasma sintering method for biomedical implant application - A review. **Materials Research Express**, 8, 2021.

ASHBY, M. F.; SHERCLIFF, H.; CEBON, D. **Materials: engineering, science, processing and design**. Butterworth-Heinemann, 2018.

ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **Ciência e engenharia dos materiais**. Cengage Learning, 2008.

ASRI, R. I. M.; HARUN, W. S. W.; SAMYKANO, M.; LAH, N. A. C. *et al.* Corrosion and surface modification on biocompatible metals: A review. **Materials Science and Engineering: C**, 77, p. 1261-1274, 2017.

ATTALLAH, M. M.; ZABEEN, S.; CERNIK, R. J.; PREUSS, M. Comparative determination of the α/β phase fraction in $\alpha+\beta$ -titanium alloys using X-ray diffraction and electron microscopy. **Materials Characterization**, 60, n. 11, p. 1248-1256, 2009.

AVILA-RUBIO, M. A.; BALDENEBRO-LOPEZ, J. A.; SOTO-ROJO, R.; CEBALLOS-MENDIVIL, L. G. *et al.* Effect of Mo and Ti on the microstructure and microhardness in AlCoFeNiMoTi high entropy alloys prepared by mechanical alloying and conventional sintering. **Advanced Powder Technology**, 31, n. 4, p. 1693-1701, 2020.

BARÃO, V. A. R.; RAMACHANDRAN, R. A.; MATOS, A. O.; BADHE, R. V. *et al.* Prediction of tribocorrosion processes in titanium-based dental implants using acoustic emission technique: Initial outcome. **Materials Science and Engineering: C**, 123, p. 112000, 2021.

BERTRAND, E.; CASTANY, P.; YANG, Y.; MENO, E. *et al.* Deformation twinning in the full- α' martensitic Ti–25Ta–20Nb shape memory alloy. **Acta Materialia**, 105, p. 94-103, 2016.

ÇAHA, I.; ALVES, A. C.; KURODA, P. A. B.; GRANDINI, C. R. *et al.* Degradation behavior of Ti-Nb alloys: Corrosion behavior through 21 days of immersion and tribocorrosion behavior against alumina. **Corrosion Science**, 167, p. 108488, 2020.

CALLISTER JR., W. D. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais**. 2ª ed ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

CANTOR, B. Multicomponent and High Entropy Alloys. **Entropy**, 16, n. 9, p. 4749-4768, 2014.

CASTRO, D.; JAEGER, P.; BAPTISTA, A. C.; OLIVEIRA, J. P. An Overview of High-Entropy Alloys as Biomaterials. **Metals**, 11, n. 4, p. 648, 2021.

CHAVES, J. M.; FLORÊNCIO, O.; SILVA JR, P. S.; MARQUES, P. W. B. *et al.* Anelastic relaxation associated to phase transformations and interstitial atoms in the Ti–35Nb–7Zr alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, 616, p. 420-425, 2014.

CHEN, C.-L.; SUPRIANTO. Microstructure and mechanical properties of AlCuNiFeCr high entropy alloy coatings by mechanical alloying. **Surface and Coatings Technology**, 386, p. 125443, 2020.

CHEN, Q.; THOUAS, G. A. Metallic implant biomaterials. **Materials Science and Engineering: R**, 87, p. 1-57, 2015.

CHO, K.; NIINOMI, M.; NAKAI, M.; LIU, H. *et al.* Improvement in mechanical strength of low-cost β -type Ti–Mn alloys fabricated by metal injection molding through cold rolling. **Journal of Alloys and Compounds**, 664, p. 272-283, 2016.

CORDEIRO, J.; BARAO, V. 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, 2016.

CORDEIRO, J. M.; BARÃO, V. A. 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, p. 1201-1215, 2017.

CORREA, D. R. N.; KURODA, P. A. B.; LOURENÇO, M. L.; BUZALAF, M. A. R. *et al.* Microstructure and selected mechanical properties of aged Ti-15Zr-based alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering: C**, 91, p. 762-771, 2018.

CORREA, D. R. N.; KURODA, P. A. B.; LOURENÇO, M. L.; FERNANDES, C. J. C. *et al.* Development of Ti-15Zr-Mo alloys for applying as implantable biomedical devices. **Journal of Alloys and Compounds**, 749, p. 163-171, 2018.

CORREA, D. R. N.; ROCHA, L. A.; DONATO, T. A. G.; SOUSA, K. S. J. *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, n. 2, p. 1241-1250, 2020.

CORREA, D. R. N.; ROCHA, L. A.; RIBEIRO, A. R.; GEMINI-PIPERNI, S. *et al.* Growth mechanisms of Ca- and P-rich MAO films in Ti-15Zr-xMo alloys for osseointegrative implants. **Surface and Coatings Technology**, 344, p. 373-382, 2018.

CORREA, D. R. N.; VICENTE, F. B.; DONATO, T. A. G.; ARANA-CHAVEZ, V. E. *et al.* The effect of the solute on the structure, selected mechanical properties, and biocompatibility of Ti-Zr system alloys for dental applications. **Materials Science and Engineering: C**, 34, p. 354-359, 2014.

CULLITY, B. Elements of X-ray Diffraction. Addison and Wesley Publishing Company Inc. **Reading**, USA, p. 32-106, 1978.

DUARTE, L. d. C.; JUCHEM, P. L.; PULZ, G. M.; BRUM, T. M. M. d. *et al.* Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sistema de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**. Porto Alegre, RS. Vol. 30, n. 2, p. 3-15., 2003.

E92-16, A. D. Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials. : ASTM International, 2016.

E384-16, A. D. Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials. : ASTM International, 2016.

E1876-15, A. d. Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration. : ASTM International, 2015.

ENDO, K.; TAHARA, M.; INAMURA, T.; HOSODA, H. Effect of Sn and Zr addition on the martensitic transformation behavior of Ti-Mo shape memory alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, 695, p. 76-82, 2017.

F67-13, A. D. Standard Specification for Unalloyed Titanium, for Surgical Implant Applications (UNS R50250, UNS R50400, UNS R50550, UNS R50700). West Conshohocken, PA: ASTM International, 2013.

F138-13, A. D. Standard Specification for Wrought 18Chromium-14Nickel-2.5Molybdenum Stainless Steel Bar and Wire for Surgical Implants (UNS S31673). West Conshohocken, PA: ASTM International, 2013.

F799-19, A. d. A. Standard Specification for Cobalt-28 Chromium-6 Molybdenum Alloy Forgings for Surgical Implants (UNS R31537, R31538, R31539). West Conshohocken, PA: ASTM International, 2019.

F1472-14, A. D. Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56400). West Conshohocken, PA: ASTM International, 2014.

FIKENI, L.; ANNAN, K. A.; MUTOMBO, K.; MACHAKA, R. Effect of Nb content on the microstructure and mechanical properties of binary Ti-Nb alloys. **Materials Today: Proceedings**, 38, p. 913-917, 2021.

GUO, S.; LIU, C. T. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase. **Progress in Natural Science: Materials International**, 21, n. 6, p. 433-446, 2011.

GUO, Z.; MALINOV, S.; SHA, W. Modelling beta transus temperature of titanium alloys using artificial neural network. **Computational Materials Science**, 32, n. 1, p. 1-12, 2005.

HAMMOND, C.; HAMMOND, C. **Basics of crystallography and diffraction**. Oxford, 2001.

HANDBOOK, A. I. **ASM Handbook**. ASM International, v. 4, 1990.

HORI, T.; NAGASE, T.; TODAI, M.; MATSUGAKI, A. *et al.* Development of non-equiatom Ti-Nb-Ta-Zr-Mo high-entropy alloys for metallic biomaterials. **Scripta Materialia**, 172, p. 83-87, 2019.

HU, Q.; GUO, S.; WANG, J. M.; YAN, Y. H. *et al.* Parametric Study of Amorphous High-Entropy Alloys formation from two New Perspectives: Atomic Radius Modification and Crystalline Structure of Alloying Elements. **Scientific Reports**, 7, n. 1, p. 39917, 2017.

HUA, N.; WANG, W.; WANG, Q.; YE, Y. *et al.* Mechanical, corrosion, and wear properties of biomedical Ti-Zr-Nb-Ta-Mo high entropy alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, 861, p. 157997, 2021.

IJIMA, Y.; NAGASE, T.; MATSUGAKI, A.; WANG, P. *et al.* Design and development of Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-Mo high-entropy alloys for metallic biomaterials. **Materials & Design**, 202, p. 109548, 2021.

JIANG, J.; ZHOU, C.; ZHAO, Y.; HE, F. *et al.* Development and properties of dental Ti-Zr binary alloys. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, 112, p. 104048, 2020.

KHAIRAN, K.; JAMIER, V.; JACOB, C. Study cytotoxicity of Haarlem oil by crystal violet staining assay. **Research Journal of Chemistry and Environment**, 22, p. 198-202, 2018.

KIRMANIDOU, Y.; SIDIRA, M.; DROSOU, M.-E.; BENNANI, V. *et al.* New Ti-alloys and surface modifications to improve the mechanical properties and the biological response to orthopedic and dental implants: a review. **BioMed research international**, 2016.

KOLLI, R. P.; DEVARAJ, A. A Review of Metastable Beta Titanium Alloys. **Metals**, 8, n. 7, p. 506, 2018.

LI, S. J.; YANG, R.; NIINOMI, M.; HAO, Y. L. *et al.* Phase transformation during aging and resulting mechanical properties of two Ti–Nb–Ta–Zr alloys. **Materials Science and Technology**, 21, n. 6, p. 678-686, 2005.

LI, Y.; YANG, C.; ZHAO, H.; QU, S. *et al.* New Developments of Ti-Based Alloys for Biomedical Applications. **Materials**, 7, n. 3, p. 1709-1800, 2014.

LIDE, D. R. **Handbook of Chemistry and Physics**. In. 87 ed. ed. CRC Press: New York (USA), 2007.

LILENSTEN, L.; COUZINIE, J.-P.; BOURGON, J.; PERRIÈRE, L. *et al.* Design and tensile properties of a bcc Ti-rich high-entropy alloy with transformation-induced plasticity. **Materials Research Letters**, 5, p. 1-7, 2016.

LOURENÇO, M. L. **Desenvolvimento e caracterização de novas ligas contendo titânio, molibdênio e manganês, para aplicações biomédicas**. 2018. (Mestrado) -, Universidade Estadual paulista, Bauru, SP.

MA, N.; LIU, S.; LIU, W.; XIE, L. *et al.* Research Progress of Titanium-Based High Entropy Alloy: Methods, Properties, and Applications. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, 8, n. 1303, 2020.

MARECI, D.; CHELARIU, R.; GORDIN, D.-M.; UNGUREANU, G. *et al.* Comparative corrosion study of Ti–Ta alloys for dental applications. **Acta Biomaterialia**, 5, n. 9, p. 3625-3639, 2009.

MIZUTANI, U.; SATO, H. The Physics of the Hume-Rothery Electron Concentration Rule. **Crystals**, 7, n. 1, p. 9, 2017.

MOHAN, P.; RAJAK, D. K.; PRUNCU, C. I.; BEHERA, A. *et al.* Influence of β -phase stability in elemental blended Ti-Mo and Ti-Mo-Zr alloys. **Micron**, 142, p. 102992, 2021.

MORINAGA, M.; YUKAWA, H. Alloy design with the aid of molecular orbital method. **Bulletin of Materials Science**, 20, n. 6, p. 805-815, 1997.

MOTALLEBZADEH, A.; PEIGHAMBARDOUST, N. S.; SHEIKH, S.; MURAKAMI, H. *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, p. 106572, 2019.

NAGASE, T.; IJIMA, Y.; MATSUGAKI, A.; AMEYAMA, K. *et al.* Design and fabrication of Ti–Zr–Hf–Cr–Mo and Ti–Zr–Hf–Co–Cr–Mo high-entropy alloys as metallic biomaterials. **Materials Science and Engineering: C**, 107, p. 110322, 2020.

NAGASE, T.; TODAI, M.; HORI, T.; NAKANO, T. Microstructure of equiatomic and non-equiatomic Ti–Nb–Ta–Zr–Mo high-entropy alloys for metallic biomaterials. **Journal of Alloys and Compounds**, 753, p. 412-421, 2018.

NAKAI, M.; NIINOMI, M.; AKAHORI, T.; TSUTSUMI, H. *et al.* Effect of Oxygen Content on Microstructure and Mechanical Properties of Biomedical Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr Alloy under Solutionized and Aged Conditions. **Materials Transactions**, 50, n. 12, p. 2716-2720, 2009.

NIINOMI, M.; LIU, Y.; NAKAI, M.; LIU, H. *et al.* Biomedical titanium alloys with Young's moduli close to that of cortical bone. **Regenerative biomaterials**, 3, n. 3, p. 173-185, 2016.

OSINTSEV, K.; GROMOV, V.; IVANOV, Y.; KONOVALOV, S. *et al.* Evolution of Structure in AlCoCrFeNi High-Entropy Alloy Irradiated by a Pulsed Electron Beam. **Metals**, 11, p. 1228, 2021.

PARK, J. B.; BRONZINO, J. D. **Biomaterials: Principles and Applications**. CRC Press, 2002.

PATEL, S. K.; BEHERA, B.; SWAIN, B.; ROSHAN, R. *et al.* A review on NiTi alloys for biomedical applications and their biocompatibility. **Materials Today: Proceedings**, 33, p. 5548-5551, 2020.

POLETTI, M.; BATTEZZATI, L. Electronic and thermodynamic criteria for the occurrence of high entropy alloys in metallic systems. **Acta Materialia**, 75, p. 297–306, 2014.

POLETTI, M.; FIORE, G.; SZOST, B.; BATTEZZATI, L. Search for high entropy alloys in the X–NbTaTiZr systems (X = Al, Cr, V, Sn). **Journal of Alloys and Compounds**, 620, p. 283–288, 2015.

PRASAD, K.; BAZAKA, O.; CHUA, M.; ROCHFORD, M. *et al.* Metallic biomaterials: Current challenges and opportunities. **Materials**, 10, n. 8, p. 884, 2017.

RATNER, B. D. e. a. **Biomaterial Science: An Introduction to Materials in Medicine**. 2^o ed ed. Elsevier Academic Press: Londres, 2004.

SANTOS, P. F.; NIINOMI, M.; CHO, K.; NAKAI, M. *et al.* Microstructures, mechanical properties and cytotoxicity of low cost beta Ti–Mn alloys for biomedical applications. **Acta Biomaterialia**, 26, p. 366-376, 2015.

SENKOV, O. N.; MIRACLE, D. B. A new thermodynamic parameter to predict formation of solid solution or intermetallic phases in high entropy alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, 658, p. 603-607, 2016.

SENKOV, O. N.; SCOTT, J. M.; SENKOVA, S. V.; MIRACLE, D. B. *et al.* Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, 509, n. 20, p. 6043-6048, 2011.

SENKOV, O. N.; WILKS, G. B.; MIRACLE, D. B.; CHUANG, C. P. *et al.* Refractory high-entropy alloys. **Intermetallics**, 18, n. 9, p. 1758-1765, 2010.

SHI, Y.; YANG, B.; LIAW, P. K. Corrosion-Resistant High-Entropy Alloys: A Review. **Metals**, 7, n. 2, p. 43, 2017.

SOUZA, J. C.; HENRIQUES, M.; TEUGHEL, W.; PONTIAUX, P. *et al.* Wear and corrosion interactions on titanium in oral environment: literature review. **Journal of Bio-and Tribo-Corrosion**, 1, n. 2, p. 13, 2015.

TANG, Z.; ZHANG, S.; CAI, R.; ZHOU, Q. *et al.* Designing High Entropy Alloys with Dual fcc and bcc Solid-Solution Phases: Structures and Mechanical Properties. **Metallurgical and Materials Transactions A**, 50, n. 4, p. 1888-1901, 2019.

THE MINERALS, M.; MATERIALS, S. **Defining Pathways for Realizing the Revolutionary Potential of High Entropy Alloys**. Pittsburgh, PA: TMS, 2021.

TODAI, M.; NAGASE, T.; HORI, T.; MATSUGAKI, A. *et al.* Novel TiNbTaZrMo high-entropy alloys for metallic biomaterials. **Scripta Materialia**, 129, p. 65-68, 2017.

TSAI, M.-H.; YEH, J.-W. High-Entropy Alloys: A Critical Review. **Materials Research Letters**, 2, n. 3, p. 107-123, 2014.

VIZUREANU, P.; BĂLȚATU, M. S., **Titanium-Based Alloys for Biomedical Applications**. Materials Research Forum LLC, 2020.

WANG, J.; LIN, X.; WANG, M.; LI, J. *et al.* Effects of subtransus heat treatments on microstructure features and mechanical properties of wire and arc additive manufactured Ti-6Al-4V alloy. **Materials Science and Engineering: A**, 776, p. 139020, 2020.

WANG, L.; LU, W.; QIN, J.; ZHANG, F. *et al.* Microstructure and mechanical properties of cold-rolled TiNbTaZr biomedical β titanium alloy. **Materials Science and Engineering: A**, 490, n. 1, p. 421-426, 2008.

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, p. 80-89, 2017.

WONG, K.-K.; HSU, H.-C.; WU, S.-C.; HO, W.-F. Structure and properties of Ti-rich Ti-Zr-Nb-Mo medium-entropy alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, 868, p. 159137, 2021.

XAVIER, C. C.; CORREA, D. R. N.; GRANDINI, C. R.; ROCHA, L. A. Low temperature heat treatments on Ti-15Zr-xMo alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, 727, p. 246-253, 2017.

- XIONG, C.; YAO, L.; YUAN, B.; QU, W. *et al.* Strain induced martensite stabilization and shape memory effect of Ti–20Zr–10Nb–4Ta alloy. **Materials Science and Engineering: A**, 658, p. 28-32, 2016.
- YANG, W.; PANG, S.; LIU, Y.; WANG, Q. *et al.* Design and properties of novel Ti–Zr–Hf–Nb–Ta high-entropy alloys for biomedical applications. **Intermetallics**, 141, p. 107421, 2022.
- YEH, J.-W. Recent progress in high-entropy alloys. **European Journal of Control**, 31, p. 633-648, 2006.
- YEH, J.-W. Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys. **JOM**, 65, n. 12, p. 1759-1771, 2013.
- YEH, J.-W. Physical Metallurgy of High-Entropy Alloys. **JOM**, 67, n. 10, p. 2254-2261, 2015.
- ZHANG, X.; WILLIAMS, D. **Definitions of biomaterials for the twenty-first century**. Elsevier, 2019.
- ZHENG, Y.; BANERJEE, D.; FRASER, H. L. A nano-scale instability in the β phase of dilute Ti–Mo alloys. **Scripta Materialia**, 116, p. 131-134, 2016.
- ZHOU, Y.-L.; NIINOMI, M. Ti–25Ta alloy with the best mechanical compatibility in Ti–Ta alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering: C**, 29, n. 3, p. 1061-1065, 2009.