

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”**

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Mariana Luna Lourenço

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS DO SISTEMA  
Ti-10Mo-xMn (0, 2, 4, 6 e 8 %p.) VISANDO APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**

Bauru

2023

Mariana Luna Lourenço

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS DO SISTEMA  
Ti-10Mo- xMn (0, 2, 4, 6 e 8 %p.) VISANDO APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutora à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração Biomateriais, sob a orientação do Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini.

Bauru

2023

Lourenço, Mariana Luna.

Desenvolvimento e caracterização de ligas do sistema Ti-10Mo-xMn (0, 2, 4, 6 e 8 %p.) visando aplicações biomédicas / Mariana Luna Lourenço, 2023

95 f. : il.

Orientador: Carlos Roberto Grandini, FBSE

Tese (Doutorado)-Universidade Estadual Paulista (Unesp). Faculdade de Ciências, Bauru, 2023

1. Ligas de titânio. 2. Biomateriais. 3. Manganês. 4. Biocompatibilidade. 5. Caracterização. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Bauru



**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE MARIANA LUNA LOURENÇO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.**

Aos 15 dias do mês de agosto do ano de 2023, às 14:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de TESE DE DOUTORADO de MARIANA LUNA LOURENÇO, intitulada **DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS DO SISTEMA Ti-10Mo-xMn (0, 2, 4, 6 e 8 %p.) VISANDO APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI (Orientador(a) - Participação Presencial) do(a) Departamento de Física e Meteorologia / Faculdade de Ciências - Unesp/Campus de Bauru, Profa. Dra. SINARA BORBOREMA (Participação Virtual) do(a) Centro de Tecnologia / Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Prof. Dr. CARLOS TRIVEÑO RIOS (Participação Virtual) do(a) UFABC, Prof. Dr. CARLOS NELSON ELIAS (Participação Virtual) do(a) Engenharia de Materiais / INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA, Dr. PEDRO AKIRA BAZAGLIA KURODA (Participação Presencial) do(a) Departamento de Física e Meteorologia / Unesp. Após a exposição pela doutoranda 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.

Documento assinado digitalmente  
 **CARLOS ROBERTO GRANDINI**  
Data: 16/08/2023 12:06:57-0300  
Verifique em <https://validar.jf.gov.br>

**Prof. Carlos Roberto Grandini**  
**Presidente da Comissão Examinadora**

Aos meus pais, Leo e Ana,  
por todo amor e dedicação durante esta etapa.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pelo dom da vida e por me conceder saúde. Sua graça e bondade têm me sustentado e guiado ao longo desta jornada.

Gostaria de agradecer aos meus pais, Leonivaldo e Ana Maria, por todo o amor, incentivo e compreensão ao longo deste percurso acadêmico. O apoio emocional e encorajamento de vocês foi fundamental para a minha motivação e perseverança. Agradeço também à minha irmã, Beatriz, por todo o incentivo e companheirismo ao longo da vida. A caminhada seria muito mais difícil sem vocês.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini, expresso todo o meu agradecimento pela sua orientação, ensinamentos e conselhos ao longo de toda a minha vida acadêmica, desde a iniciação científica até o mestrado e doutorado. Sua determinação e dedicação foram o incentivo para o sucesso deste trabalho.

Gostaria de expressar minha gratidão aos meus colegas de laboratório e ao Prof. Dr. Diego Rafael Nespeque Correa pela colaboração, discussões proveitosas e troca de ideias durante o desenvolvimento desta tese. Seus insights e apoio foram inestimáveis.

Ao técnico Willians Govedise, agradeço por todo o suporte prestado nas intercorrências do laboratório. Agradeço também ao Prof. Dr. Willian F. Zambuzzi e ao Me. Gerson S. de Almeida pelos testes de citotoxicidade, assim como à Prof<sup>a</sup>. Dra. Marília A. R. Buzalaf pela colaboração nas medidas de microdureza Vickers.

Agradeço também aos membros da banca examinadora por dedicarem seu tempo e conhecimento na avaliação deste trabalho, bem como por suas sugestões e contribuições construtivas.

À CAPES, agradeço a bolsa de doutorado concedida.

Novamente, expresso meus mais sinceros agradecimentos a todos. Este trabalho não teria sido possível sem o apoio e a contribuição de cada um de vocês.

LOURENÇO, M. L. **Desenvolvimento e caracterização de ligas do sistema Ti-10Mo-xMn (0, 2, 4, 6 e 8 %p.) visando aplicações biomédicas**. 2023. 95 f. Tese (Doutorado em ciência e tecnologia de materiais), UNESP, Bauru (SP), 2023.

Ligas de Ti estão sendo extensivamente estudadas para serem utilizadas como biomaterial. Com o aumento da qualidade de vida, a expectativa de vida vem aumentando, e com isso também a demanda por implantes. Cientistas buscam ligas de Ti do tipo  $\beta$  por apresentarem baixo módulo de elasticidade, o que evita o efeito “*stress shielding*”, que ocorre quando módulo de elasticidade do osso humano tem valor diferente do implante, causando perda de densidade óssea ao redor do material implantado, resultando no afrouxamento do implante, dor ao paciente e a necessidade de cirurgias de reparação. O Ti tornou-se popular para ser usado como biomaterial devido à sua excelente combinação de resistência mecânica, módulo de elasticidade e biocompatibilidade. O Mo aumenta a resistência mecânica do material e está entre os elementos mais cotados para a formação de ligas do tipo  $\beta$ . O Mn aumenta a resistência à corrosão, diminui o módulo de elasticidade, é um elemento essencial para o corpo humano, apresentando boa biocompatibilidade e apresenta baixo custo comparado com o Mo. Visto as boas propriedades dos elementos, fez-se um sistema ternário para estudo. Neste trabalho, previamente foi realizado estudos teóricos para analisar o *design* das ligas, de forma a avaliar a estabilidade da fase  $\beta$ . O presente trabalho teve como objetivo preparar ligas do sistema Ti-10Mo-xMn ( $x = 0, 2, 4, 6, 8$  %p), e analisar a influência de alguns tratamentos térmicos e do elemento substitucional na estrutura, microestrutura, algumas propriedades mecânicas, e seu caráter citotóxico. As ligas foram obtidas por fusão à arco-voltaico e submetidas a processamentos termomecânicos, como homogeneização, laminação e recozimento. Posteriormente, foram caracterizadas em termos dos aspectos químico, estrutural, microestrutural, eletroquímico e mecânico, com o propósito de melhor compreender a relação microestrutura e propriedades das ligas. As ligas apresentaram uma estrutura cristalina  $\beta$  metaestável, obtendo as fases  $\beta$ ,  $\alpha$  e  $\alpha''$  dependendo da concentração dos elementos de liga e das condições de processamento. Os testes de citotoxicidade preliminar indicaram ausência de efeitos deletérios na viabilidade celular com células osteoblásticas em todas as ligas.

**Palavras-chave:** Ti-Mo-Mn, tratamento térmico, microestrutura, biomaterial.

LOURENÇO, M.L. **Development and Characterization of Ti-10Mo-Mn system alloys for Biomedical Applications.** 2023. 95 p. Thesis (Doctorate in Materials Science and Technology) UNESP, Bauru (SP), 2023.

Titanium alloys are being extensively studied for use as a biomaterial. Life expectancy and the demand for implants are increasing with the increase in quality of life. Scientists are looking for  $\beta$ -type titanium alloys because they have a low elastic modulus, which avoids the "stress shielding" effect, which occurs when the elastic modulus of human bone has a different value than the implant, causing loss of bone density around the implanted material, resulting in loosening of the implant, patient pain and the need for repair surgeries. Titanium has become famous for its use as a biomaterial due to its excellent combination of mechanical strength, elastic modulus, and biocompatibility. Molybdenum increases the material's mechanical strength and is among the most popular elements for forming  $\beta$ -type alloys. Manganese increases corrosion resistance, decreases the elastic modulus, is an essential element for the human body, has good biocompatibility, and has a low cost compared to molybdenum. Given the good properties of the elements, a ternary system was made for study. In this study, theoretical studies were previously carried out to analyze the design of the alloys to evaluate the stability of the  $\beta$  phase. The present work aimed to prepare alloys of the Ti-10Mo-xMn system ( $x = 0, 2, 4, 6, 8 \text{ \%p}$ ) and to analyze the influence of some thermal treatments, and the substitutional element in the structure, microstructure, some mechanical properties, and its cytotoxic nature. The alloys were obtained by arc melting and submitted to thermomechanical processes, such as homogenization, hot-rolling, and annealing. Subsequently, they were characterized in terms of chemical, structural, microstructural, electrochemical, and mechanical aspects, with the aim of better understanding the relationship between microstructure and properties of the alloys. The alloys showed a metastable  $\beta$  crystalline structure, obtaining the  $\beta$ ,  $\alpha$  and  $\alpha''$  phases depending on the concentration of the alloying elements and the processing conditions. Preliminary cytotoxicity tests indicated no harmful effects on cell viability with osteoblastic cells in all alloys.

**Keywords:** Ti-Mo-Mn, thermal treatment, microstructure, biomaterial.

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Figura 1</b> - Estruturas cristalinas do Ti: hexagonal compacta (esquerda) e cúbica de corpo centrado (direita). Fonte: Adaptado de (YUMAK; ASLANTAŞ, 2020).....                                                                                                                                                 | <b>22</b> |
| <b>Figura 2</b> – Relação entre composição de fase e propriedades do Ti e suas ligas. Fonte: Adaptado de (DONACHIE, 2000) .....                                                                                                                                                                                     | <b>22</b> |
| <b>Figura 3</b> - Diagrama de fase Ti-Mo. Fonte: Adaptado de (FAN; LU; CHENG; TIAN et al., 2009).....                                                                                                                                                                                                               | <b>26</b> |
| <b>Figura 4</b> - Diagrama de fase Ti-Mo. Fonte: Adaptado de (SEMBOSHI; MASAHASHI; HANADA, 2003).....                                                                                                                                                                                                               | <b>26</b> |
| <b>Figura 5</b> - Materiais precursores utilizados na fusão dos lingotes das ligas do sistema Ti-Mo-Mn. ....                                                                                                                                                                                                        | <b>31</b> |
| <b>Figura 6</b> - Diagrama esquemático dos processamentos termomecânicos realizados nas amostras após a fusão.....                                                                                                                                                                                                  | <b>34</b> |
| <b>Figura 7</b> - Nomenclatura dada para as amostras em cada processo realizado neste trabalho.....                                                                                                                                                                                                                 | <b>35</b> |
| <b>Figura 8</b> - Esquema da medida de módulo de elasticidade. A amostra recebe o impulso mecânico causado por um atuador eletromagnético, com a vibração acústica captada pelo microfone, processa o sinal e calcula o módulo de elasticidade. Fonte: Adaptado (Sonelastic® ATCP Physical Engineering, 2023). .... | <b>42</b> |
| <b>Figura 9</b> - Fotografia do equipamento Sonelastic® da ATCP Engenharia Física, utilizado para as medidas de módulo de elasticidade.....                                                                                                                                                                         | <b>43</b> |
| <b>Figura 10</b> - Classificação das ligas comerciais pela teoria do Mo equivalente (ligas em roxo) com as ligas estudadas neste trabalho (ligas em laranja). Fonte: Adaptado de (KOLLI; DEVARAJ, 2018). ....                                                                                                       | <b>46</b> |
| <b>Figura 11</b> - Diagrama Bo-Md, com diversas ligas de Ti e as ligas Ti-10Mo-xMn utilizadas neste trabalho, a quantidade de concentração de Mn nas ligas aumenta no sentido do vetor em vermelho, da direita para a esquerda (Adaptado de (ABDEL-HADY; HINOSHITA; MORINAGA, 2006)). ....                          | <b>48</b> |
| <b>Figura 12</b> - Forno de fusão sujo com a fumaça de Mn. ....                                                                                                                                                                                                                                                     | <b>49</b> |
| <b>Figura 13</b> - Lingotes obtidos após a fusão. ....                                                                                                                                                                                                                                                              | <b>49</b> |
| <b>Figura 14</b> - Espectros de EDS para as ligas Ti-10Mo-xMn. Em vermelho são os picos do elemento Ti, em verde, picos do elemento Mo, e em azul picos, do elemento Mn.....                                                                                                                                        | <b>50</b> |
| <b>Figura 15</b> - Mapeamento químico das ligas Ti-10Mo-xMn. Ti em vermelho, Mo em verde, e Mn em azul. ....                                                                                                                                                                                                        | <b>52</b> |
| <b>Figura 16</b> - Comparação da densidade das ligas de estudo com as ligas comerciais. ....                                                                                                                                                                                                                        | <b>53</b> |
| <b>Figura 17</b> – (a) Difratogramas de raios X, (b) MO com ampliação de 200x e (c) MEV com ampliação de 1000x, para as ligas Ti-10Mo-xMn na condição bruta de fusão. ....                                                                                                                                          | <b>55</b> |

|                                                                                                                                                                                                 |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Figura 18</b> - Refinamento de Rietveld para os difratogramas de raios X das amostras das ligas Ti-10Mo-xMn na condição bruta de fusão (#0) com o parâmetro de mérito do refinamento.....    | <b>57</b> |
| <b>Figura 19</b> - Parâmetro de rede da fase $\beta$ das ligas Ti-10Mo-xMn na condição bruta de fusão (#0).....                                                                                 | <b>58</b> |
| <b>Figura 20</b> - Dureza das ligas Ti-10Mo-xMn na forma bruta de fusão.....                                                                                                                    | <b>59</b> |
| <b>Figura 21</b> - Dureza das ligas Ti-10Mo-xMn na forma bruta de fusão em comparação com algumas ligas usadas comercialmente (CARDOSO; DE ALMEIDA; CORRÊA; ZAMBUZZI <i>et al.</i> , 2022)..... | <b>59</b> |
| <b>Figura 22</b> - Difratogramas de raios X das ligas Ti-10Mo (a) e Ti-10Mo-2Mn (b), em todas as condições de processamento.....                                                                | <b>60</b> |
| <b>Figura 23</b> - Difratogramas de raios X para a ligas Ti-10Mo-4Mn em todas as condições de processamento. ....                                                                               | <b>63</b> |
| <b>Figura 24</b> - Difratogramas de raios X para as ligas Ti-10Mo-6Mn (a) e Ti-10Mo-8Mn (b), em todas as condições de processamento. ....                                                       | <b>65</b> |
| <b>Figura 25</b> - Análise quantitativa de fases para as ligas do sistema Ti-10Mo-xMn, na condições de processamento. ....                                                                      | <b>66</b> |
| <b>Figura 26</b> - Micrografias das ligas Ti-10Mo nas condições: #T, #1 e #2. À esquerda MO e à direita MEV. ....                                                                               | <b>68</b> |
| <b>Figura 27</b> - Micrografias das ligas Ti-10Mo-2Mn nas condições: #T, #1 e #2. À esquerda MO e à direita MEV.....                                                                            | <b>69</b> |
| <b>Figura 28</b> - Micrografias das ligas Ti-10Mo-4Mn nas condições: #T, #1 e #2. À esquerda MO e à direita MEV.....                                                                            | <b>70</b> |
| <b>Figura 29</b> - Micrografias das ligas Ti-10Mo-6Mn nas condições: #T, #1 e #2. À esquerda MO e à direita MEV.....                                                                            | <b>71</b> |
| <b>Figura 30</b> - Micrografias das ligas Ti-10Mo-8Mn nas condições: #T, #1 e #2. À esquerda MO e à direita MEV.....                                                                            | <b>72</b> |
| <b>Figura 31</b> - Dureza para as ligas Ti-10Mo-xMn, nas condições #T, #1 e #2 em todas as condições de processamento. ....                                                                     | <b>74</b> |
| <b>Figura 32</b> - Módulo de elasticidade para as ligas Ti-10Mo-Mn, variando as condições de processamento. ....                                                                                | <b>75</b> |
| <b>Figura 33</b> - Parâmetro de rede da fase $\beta$ para as ligas Ti-10Mo-Mn, nas condições laminada e recozida.....                                                                           | <b>76</b> |
| <b>Figura 34</b> - Difratogramas de raios X para as ligas Ti-10Mo-Mn, na condição recozida. ....                                                                                                | <b>78</b> |
| <b>Figura 35</b> - Análise quantitativa de fases para as ligas do sistema Ti-10Mo-xMn, na condição recozida.....                                                                                | <b>79</b> |
| <b>Figura 36</b> - Micrografias para as ligas do sistema Ti-10Mo-Mn, obtidas por MO, com ampliação de 500x (a) e por MEV, com ampliação de 3000x (b). ....                                      | <b>81</b> |
| <b>Figura 37</b> - Parâmetro de rede da fase $\beta$ em função da concentração do Mn, para as ligas Ti-10Mo-xMn, após o tratamento térmico de recozimento. ....                                 | <b>82</b> |
| <b>Figura 38</b> - Dureza das ligas do sistema Ti-10Mo-Mn, na condição recozida. ....                                                                                                           | <b>84</b> |
| <b>Figura 39</b> - Comparação do módulo de elasticidade das ligas do sistema Ti-10Mo-Mn com algumas ligas comerciais. ....                                                                      | <b>84</b> |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Figura 40</b> – Variação esquemática do módulo de elasticidade em ligas de Ti em função do Mo elemento $\beta$ estabilizador. Em roxo está representado as ligas deste estudo. ST e CR indicam tratamento de solubilização e laminação a frio, respectivamente. Adaptado de (NIINOMI, 2017). ..... | <b>85</b> |
| <b>Figura 41</b> - Módulo de elasticidade em função do $Mo_{eq}$ para as ligas de estudo. ....                                                                                                                                                                                                        | <b>85</b> |
| <b>Figura 42</b> – Comparação do ensaio de viabilidade celular entre o grupo de controle e as ligas utilizadas neste estudo. ....                                                                                                                                                                     | <b>87</b> |
| <b>Figura 43</b> - Comparação do ensaio de adesão celular entre o grupo de controle e as ligas estudadas neste trabalho. ....                                                                                                                                                                         | <b>87</b> |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                      |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Tabela 1</b> - Propriedades Físico-Químicas do Ti, Mo e Mn (CALLISTER JR., 2016).                                                                                 | <b>25</b> |
| <b>Tabela 2</b> - Valores Bo e Md para os diferentes elementos de liga.....                                                                                          | <b>28</b> |
| <b>Tabela 3</b> - Porcentagem atômica utilizado para cálculo de Bo e Md. ....                                                                                        | <b>47</b> |
| <b>Tabela 4</b> - Média dos parâmetros B <sub>o</sub> -M <sub>d</sub> . ....                                                                                         | <b>47</b> |
| <b>Tabela 5</b> - Composição química por EDS das ligas Ti-10Mo-xMn (%p) com desvio das medidas em $\pm 0,1$ . ....                                                   | <b>51</b> |
| <b>Tabela 6</b> - Densidade das ligas Ti-10Mo-xMn.....                                                                                                               | <b>53</b> |
| <b>Tabela 7</b> – Análise quantitativa de fases e parâmetro de mérito do refinamento de Rietveld para a liga Ti-10Mo-0Mn, em todas as condições de processamento. .  | <b>62</b> |
| <b>Tabela 8</b> - Análise quantitativa de fases e parâmetro de mérito do refinamento de Rietveld para a liga Ti-10Mo-2Mn, em todas as condições de processamento. .  | <b>62</b> |
| <b>Tabela 9</b> - Análise quantitativa de fases e parâmetro de mérito do refinamento de Rietveld para a liga Ti-10Mo-4Mn, em todas as condições de processamento. .  | <b>63</b> |
| <b>Tabela 10</b> - Análise quantitativa de fases e parâmetro de mérito do refinamento de Rietveld para a liga Ti-10Mo-6Mn, em todas as condições de processamento. . | <b>64</b> |
| <b>Tabela 11</b> - Análise quantitativa de fases e parâmetro de mérito do refinamento de Rietveld para a liga Ti-10Mo-8Mn, em todas as condições de processamento. . | <b>64</b> |
| <b>Tabela 12</b> - Análise quantitativa de fase e parâmetros de rede para as ligas do sistema Ti10Mo-Mn, na condição recozida.....                                   | <b>79</b> |

## LISTA DE SIMBOLOS E SIGLAS

|                  |                     |
|------------------|---------------------|
| Ti               | Titânio             |
| Mo               | Molibdênio          |
| Mn               | Manganês            |
| %p.              | Porcentagem em peso |
| Al               | Alumínio            |
| CO <sub>2</sub>  | Dióxido de carbono  |
| Cu               | Cobre               |
| Fe               | Ferro               |
| H                | Hidrogênio          |
| H <sub>2</sub> O | Água                |
| HCl              | Ácido clorídrico    |
| He               | Hélio               |
| HF               | Ácido fluorídrico   |
| HNO <sub>3</sub> | Ácido nítrico       |
| Li               | Lítio               |
| Ni               | Níquel              |
| O                | Oxigênio            |
| V                | Vanádio             |
| W                | Tungstênio          |
| Zr               | Zircônio            |

## SUMÁRIO

|                                                                           |           |
|---------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. Introdução .....</b>                                                | <b>16</b> |
| 1.1. Biomateriais .....                                                   | 16        |
| 1.2. Motivação de estudos de biomateriais .....                           | 17        |
| 1.3. Revisão bibliográfica .....                                          | 19        |
| 1.4. Elementos de liga.....                                               | 21        |
| 1.5. Modelos teóricos .....                                               | 27        |
| <b>2. Objetivo .....</b>                                                  | <b>30</b> |
| <b>3. Materiais e métodos .....</b>                                       | <b>31</b> |
| 3.2. Fusão a arco voltaico .....                                          | 32        |
| 3.3. Processamentos termomecânicos .....                                  | 32        |
| 3.3.1. Tratamento térmico de homogeneização .....                         | 32        |
| 3.3.2. Laminação a quente .....                                           | 33        |
| 3.3.3. Tratamento térmico de recozimento .....                            | 34        |
| 3.3.4. Nomenclatura das amostras .....                                    | 35        |
| 3.4. Caracterização física e química .....                                | 35        |
| 3.4.1. Densidade .....                                                    | 35        |
| 3.4.2. Espectroscopia por dispersão de energia e mapeamento químico ..... | 36        |
| 3.5. Caracterização estrutural e microestrutural.....                     | 37        |
| 3.5.1. Difração de raios X e método de Rietveld .....                     | 37        |
| 3.5.2. Microscopia óptica .....                                           | 38        |
| 3.5.3. Microscopia eletrônica de varredura.....                           | 39        |
| 3.6. Propriedades mecânicas.....                                          | 40        |
| 3.6.1. Microdureza Vickers .....                                          | 40        |
| 3.6.2. Módulo de elasticidade .....                                       | 41        |
| 3.7. Citotoxicidade.....                                                  | 43        |
| 3.7.1. Cultivo celular .....                                              | 43        |
| 3.7.2. Meio de cultura .....                                              | 44        |
| 3.7.3. Teste de viabilidade celular .....                                 | 44        |

|                                                                           |           |
|---------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.7.4. Ensaio de adesão celular .....                                     | 45        |
| 3.7.5. Análise Estatística .....                                          | 45        |
| <b>4. Resultados e discussões .....</b>                                   | <b>46</b> |
| 4.1. Previsões teóricas .....                                             | 46        |
| 4.2. Preparação e caracterização das ligas .....                          | 48        |
| 4.3. Tratamentos Térmicos de homogeneização, laminação e recozimento..... | 60        |
| 4.4. Influência do Elemento Substitucional.....                           | 76        |
| 4.5. Citotoxicidade.....                                                  | 86        |
| <b>5. Conclusões .....</b>                                                | <b>88</b> |
| <b>6. Referências .....</b>                                               | <b>89</b> |
| 7. Sugestões de trabalhos futuros.....                                    | 95        |

## **1. Introdução**

### **1.1. Biomateriais**

Os biomateriais têm sido empregados ao longo de um extenso período histórico. Como exemplo, há aproximadamente 7000 anos a.C., eram empregadas partículas de carbono para tatuar a pele. Há cerca de 4000 anos, fios de linho eram usados para suturar feridas, e mais tarde, no século II d.C., começou-se a utilizar metais para suturas, incluindo fios de ouro. Além disso, conchas do mar e varas de bambu foram utilizadas para a substituição de dentes, e até metais nobres foram usados como implantes dentários. No século XVI, retalhos de pele eram empregados para substituir narizes perdidos. Todos esses materiais eram utilizados sem estudos prévios sobre possíveis reações imunológicas, inflamações, rejeições ou biodegradação. Com o aumento dos casos de citotoxicidade, surgiu a necessidade de conduzir estudos prévios sobre os materiais, especialmente quando destinados ao uso no corpo humano. Há cerca de 150 anos, se deu início a realização de estudos e testes de biocompatibilidade em materiais antes da sua implantação. (BHARADWAJ, 2021; PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015; TODROS; TODESCO; BAGNO, 2021).

A FDA (Food and Drug Administration) é uma agência federal do Departamento de Saúde e Serviços Humanos dos Estados Unidos, que é responsável pela proteção e promoção da saúde pública. São controlados e supervisionados diversos setores, dentre eles os dispositivos médicos, onde podemos encontrar conceitos básicos e fundamentais sobre biocompatibilidade (Food and Drug Administration 2022). Paralelo a este controle, existe a norma ISO 10993-1 (10993, 2005) que rege os dispositivos médicos biocompatíveis, lembrando-se que testes biológicos podem ser realizados nos dispositivos finais, em amostras representativas do dispositivo final ou em materiais com processamento semelhante ao dispositivo final (TODROS; TODESCO; BAGNO, 2021).

Uma das primeiras definições do termo biomaterial foi dada em 1967 por um cirurgião ortopédico que declarou como sendo: “qualquer material utilizado como

implante, exceto droga e tecido biológico mole”. Em 1974 a *Society For Biomaterials* foi formalmente estabelecida e a partir de conferências no decorrer de vários anos, outros significados para o termo biomaterial foram estabelecidos, chegando até o que temos nos dias de hoje, que foi definido por votação de consenso na conferência “Definições em Biomateriais” realizado em Chengdu na China, em 2018. Definiu-se que um biomaterial é “um material projetado para assumir uma forma que pode direcionar, por meio de interações com sistemas vivos, o curso de qualquer procedimento terapêutico ou diagnóstico” (GHASEMI-MOBARAKEH; KOLAHREEZ; RAMAKRISHNA; WILLIAMS, 2019; ZHANG; WILLIAMS, 2019).

Portanto, os biomateriais são fabricados e utilizados extensivamente para substituir, reparar, ou melhorar várias atividades biológicas no corpo humano quando em contato com fluidos corpóreos. Um biomaterial deve ser projetado para que as características do material sejam idênticas à sua aplicação, ou seja, o material deve conter características apropriadas, como: excelente biocompatibilidade, propriedades mecânicas adequadas, propriedades físicas e químicas de alta qualidade, resistência suficiente ao desgaste e à oxidação, e boa osseointegração (quando forem utilizados para implantes ósseos) (BHARADWAJ, 2021).

## **1.2. Motivação de estudos de biomateriais**

Ao redor de todo o mundo já é notável que a população vive cada dia mais. A expectativa de vida dos brasileiros, analisando os dados do IBGE (IBGE, 2022), aumentou aproximadamente três meses comparado com 2020, chegando a 77 anos para os dias atuais. E em 10 anos, ganhou 2,4 anos a mais de vida. A OMS (Organização Mundial de Saúde) estima que em 2030, 1 em cada 6 pessoas no mundo terá 60 anos ou mais. Em 2050, a população mundial de pessoas com mais de 60 anos dobrará, passando a ser 2,1 bilhões. E a população com 80 anos ou mais triplicará entre 2020 e 2050, chegando a atingir 426 milhões de pessoas. Ou seja, a população idosa está se tornando maior, com isso a população idosa passa a viver também em países de média e baixa renda (WHO, 2022).

Com o envelhecimento da população, aumenta o número de pessoas com problemas causados devido a idade, como por exemplo: artrite, osteoporose, e outras doenças degenerativas, além de fraturas devido ao processo natural de diminuição da densidade mineral óssea (HAVARY-NASSAB; HASSAN; VALAEE, 2010; KURTIS; RAJAH; DELGADO; DAFSARI, 2017). Consequentemente se vê a necessidade de melhorar a qualidade de vida dessa população, com a utilização de materiais e procedimentos com melhor performance e eficácia para o tratamento. Atualmente, estima-se que 90% da população mundial acima de 40 anos sofre de alguma doença degenerativa. Estudos projetam um aumento de 154% (570 mil) nas cirurgias de implantes de quadril e 673% (3,48 milhões) nas cirurgias de joelho até 2030 (GEETHA; SINGH; ASOKAMANI; GOGIA, 2009).

Assim, se faz necessário que os materiais utilizados como implantes, passem por melhoras para que cirurgias de reparação sejam evitadas, cirurgias essas que causam desconforto e dor ao paciente, além de serem custosas. Estudos procuram diminuir o custo desses implantes, utilizando materiais e processamentos mais baratos, para que se tornem mais acessíveis (PINTO; TORRENTO; GRANDINI; GALINDO *et al.*, 2023).

Outra motivação para os estudos é a incompatibilidade mecânica entre o osso humano e o implante, o que limita a vida útil das próteses de quadril e aumenta as taxas de cirurgia de revisão, tornando de suma importância que não ocorra o efeito de *stress shielding*. Esse efeito descreve a transferência inadequada de carga mecânica do osso para o implante, resultando em uma diminuição da carga exercida sobre o osso ao redor do implante. Quando um implante metálico é introduzido no corpo humano, ele geralmente é mais rígido do que o osso natural. Isso significa que, durante a movimentação na atividade física, a carga mecânica que normalmente seria transferida para o osso é absorvida pelo implante, deixando o osso com uma carga menor do que a habitual, causando perda de densidade óssea ao redor desse implante, esse efeito, onde o osso adapta sua forma e sua estrutura em resposta às forças mecânicas é chamada de Lei de Wolff (AHN; GRODZINSKY, 2009; KURODA; QUADROS; AFONSO; GRANDINI, 2020). A atrofia óssea, que é essa perda de densidade óssea, resulta em uma diminuição da qualidade e densidade de osso no local do implante, enfraquecendo a área e podendo comprometer a estabilidade do

implante a longo prazo (GUO; ATAOLLAH NAGHAVI; WANG; NATH VARMA *et al.*, 2022; KURODA; QUADROS; AFONSO; GRANDINI, 2020; NAGHAVI; LIN; SUN; TAMADDON *et al.*, 2022).

Para se evitar o efeito de *stress shielding*, estudos procuram obter materiais com valores de módulo de elasticidade mais próximos ao valor do módulo de elasticidade do osso humano, que varia na magnitude de 4 a 30 GPa, dependendo do tipo de osso, permitindo assim uma melhor distribuição da carga entre o implante e o osso (ANNUR; KARTIKA; SUPRIADI; SUHARNO, 2021; GEETHA; SINGH; ASOKAMANI; GOGIA, 2009; GUO; ATAOLLAH NAGHAVI; WANG; NATH VARMA *et al.*, 2022; KURODA; QUADROS; AFONSO; GRANDINI, 2020).

### **1.3. Revisão bibliográfica**

Materiais metálicos tem aplicações significativas na área da Medicina como a fabricação de implantes (coclear, dentário ou cardiovascular), próteses (ombro, quadril ou joelho) e dispositivos (parafuso ou haste). Os biomateriais metálicos utilizados para fins odontológicos e ortopédicos devem ter vida útil prolongada e ótimas propriedades mecânicas, além de serem biocompatíveis. Os metais mais utilizados são o Ti comercialmente puro e suas ligas, ligas de cobalto-cromo e aço inoxidável. Como esses materiais ao longo do tempo podem apresentar algum tipo de efeito citotóxico, novos materiais estão sendo amplamente estudados para apresentarem melhores propriedades para seu uso (BHARADWAJ, 2021; PILLIAR, 2021).

O Ti é extensivamente estudado e utilizado como um biomaterial devido à sua excelente combinação de resistência mecânica, módulo de elasticidade e biocompatibilidade comprovada, em comparação com outros materiais metálicos de implante, porém para o uso médico as ligas ainda apresentam um módulo de elasticidade de 2 a 3 vezes maior que o osso humano, sendo importante estudos em novas ligas para suprir essa necessidade (ASHKANI; TAVIGHI; KARAMIMOOGHADAM; MORADI *et al.*, 2023; BALTATU; TUGUI; PERJU; BENCHEA *et al.*, 2019; GEPREEL; NIINOMI, 2013).

O Ti-cp e a liga Ti-6Al-4V são os materiais mais comumente usados em aplicações biomédicas, porém estudos apontaram que os elementos de liga Al e V são prejudiciais ao corpo humano, quando usado por um longo período, portanto ligas de Ti com outros elementos são largamente estudadas para que se aprimore a vida útil dos biomateriais.(CARDOSO; DE ALMEIDA; CORRÊA; ZAMBUZZI *et al.*, 2022; LOURENÇO; PONTES; GRANDINI, 2022)

Back-Sub Sung e colaboradores (SUNG; PARK; YUN, 2015) investigaram algumas propriedades das ligas binárias Ti-xMo ( $x = 3, 7, 10$  e  $15$  %p.). A liga de Ti com 7% em peso de Mo revelou uma microestrutura do tipo  $\alpha''$ . A resistência à corrosão das ligas Ti-Mo aumentou à medida que o teor de Mo aumentou e se mostraram resistentes à corrosão.

Abdelrhman e colaboradores (ABDELRHMAN; GEPREEL; KOBAYASHI; OKANO *et al.*, 2019) fizeram um estudo de comparação entre as ligas Ti-2Mo-0,5Fe, Ti-3Mo-0,5Fe com Ti-6Al-4V ELI (intersticiais extra baixos) que são ligas  $\alpha + \beta$  e verificaram que elas apresentaram maior resistência a corrosão, maior dureza, menor módulo de elasticidade e menor custo comparado com a liga comercial Ti-6Al-4V ELI.

Zhao e colaboradores (ZHAO; NIINOMI; NAKAI; ISHIMOTO *et al.*, 2011) fizeram uma pesquisa com foco no desenvolvimento de novas ligas de Ti com baixo módulo de elasticidade para uso em implantes removíveis. Estudaram o sistema Ti-30Zr-(0-8 %p.) Mo. Os resultados indicam que tanto as microestruturas quanto as propriedades mecânicas das ligas projetadas são fortemente afetadas pelos teores de Mo. As ligas Ti-30Zr-(6 e 7 %p.) Mo, localizadas perto do limite de  $\beta/(\beta + \omega)$  com uma estrutura metaestável, mostram uma boa combinação de baixo módulo de elasticidade e alta resistência à tração. Além disso, a liga Ti-30Zr-7Mo foi altamente citocompatível.

Ashkani e colaboradores (ASHKANI; TAVIGHI; KARAMIMOUGHADAM; MORADI *et al.*, 2023) estudaram a adição de Cu e Al na liga Ti-9Mo e observaram que a adição de Cu diminui o módulo de elasticidade obtendo um valor mínimo de 97 GPa, enquanto a adição de Al teve um aumento no módulo de elasticidade (118 GPa).

Segundo Santos e colaboradores (SANTOS; NIINOMI; CHO; NAKAI *et al.*, 2015) que estudaram as ligas Ti-(6, 9, 13 e 18 %p.)Mn, observaram que Ti-9Mn exibe a melhor combinação de resistência à tração e alongamento entre as ligas fabricadas,

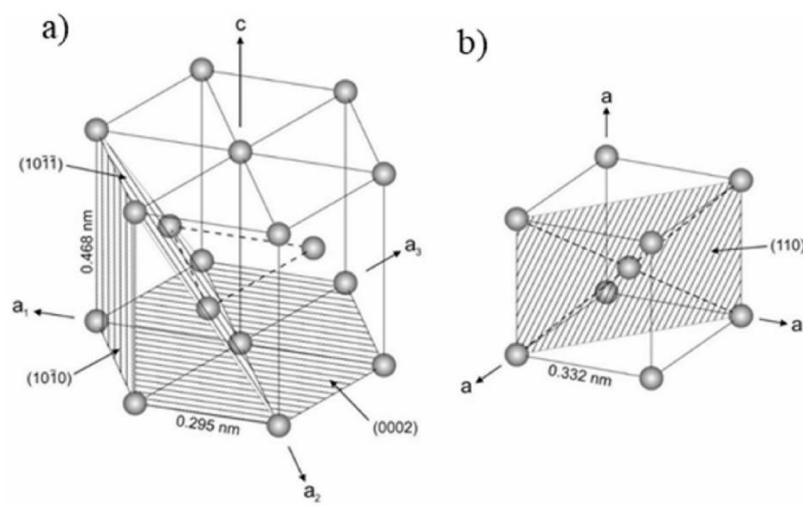
e seu desempenho é comparável ou superior ao Ti-6Al-4V ELI em termos de todos os parâmetros avaliados. Uma dureza de 338 HV, módulo de elasticidade de 94 GPa, uma resistência à tração de 1048 MPa e alongamento de 19% foram obtidos para Ti-9Mn. Além disso, a viabilidade celular e as taxas de liberação de íons metálicos foram comparáveis às do Ti comercialmente puro.

Lourenço e colaboradores (LOURENÇO; PONTES; GRANDINI, 2022) fizeram um estudo das ligas Ti-5Mn-10Mo e Ti-5Mn-15Mo que apresentaram apenas indícios da fase  $\beta$  na estrutura e microestrutura, obtendo uma combinação de baixo módulo de elasticidade e alta resistência à corrosão em relação aos valores das ligas comerciais. Entre elas, a liga Ti-5Mn-10Mo foi mais sensível aos tratamentos térmicos propostos obtendo melhores resultados em comparação com a liga Ti-5Mn-15Mo.

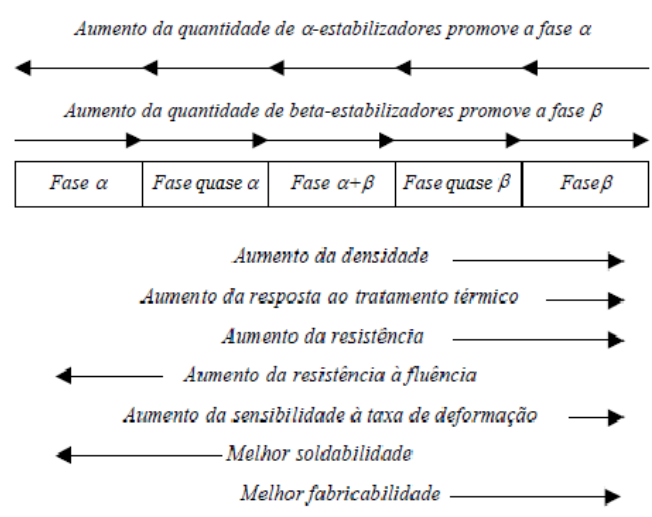
#### **1.4. Elementos de liga**

O Ti é um metal de transição que possui uma transformação alotrópica, ou seja, muda de estrutura cristalina em torno de 883 °C (temperatura  $\beta$ -*transus*). Abaixo desta temperatura sua estrutura cristalina é da forma hexagonal compacta (chamada fase  $\alpha$ ) (estrutura representada no lado direito da Figura 1). Acima da temperatura  $\beta$ -*transus* o Ti possui estrutura cúbica de corpo centrado (chamado fase  $\beta$ ), como ilustrado na Figura 1, lado esquerdo. Em função do metal apresentar a camada de valência incompleta, o elemento pode formar soluções sólidas com uma grande variedade de elementos de liga (DONACHIE, 2000; LEYENS; PETERS, 2003). Ser um metal de transição oferece a possibilidade de se obter ligas com microestruturas do tipo  $\alpha$ , quase  $\alpha$  (quando se tem a predominância da fase  $\alpha$ ),  $\alpha+\beta$ , quase  $\beta$  (quando se tem a predominância da fase  $\beta$ ) e  $\beta$ , dependendo dos elementos de liga que foram adicionados (GEETHA; SINGH; ASOKAMANI; GOGIA, 2009; YUMAK; ASLANTAŞ, 2020). Na Figura 2 é ilustrada a relação entre a quantidade de elementos  $\alpha$  e  $\beta$

estabilizadores nas ligas e a influência na estrutura, microestrutura e propriedades mecânicas



**Figura 1** - Estruturas cristalinas do Ti: hexagonal compacta (esquerda) e cúbica de corpo centrado (direita). Fonte: Adaptado de (YUMAK; ASLANTAŞ, 2020).



**Figura 2** – Relação entre composição de fase e propriedades do Ti e suas ligas. Fonte: Adaptado de (DONACHIE, 2000)

Agora, dependendo da deformação mecânica que a liga se submeter ou da difusão atômica que acontecer, pode-se formar fases fora do equilíbrio, chamadas de martensíticas. Quando o metal de transição apresenta a fase  $\beta$  metaestável, pode ter

$\alpha'$ ,  $\alpha''$  ou  $\omega$  (BANERJEE; WILLIAMS, 2013; CORREA; VICENTE; ARAÚJO; LOURENÇO *et al.*, 2015).

A martensítica  $\alpha'$  tem uma estrutura cristalina hexagonal distorcida, obtida quando há elevadas taxas de resfriamento a partir do campo de fase  $\beta$ . A característica de sua morfologia são agulhas grossas, formando uma microestrutura acicular grosseira (BANERJEE; WILLIAMS, 2013; CORREA; VICENTE; ARAÚJO; LOURENÇO *et al.*, 2015; GEETHA; SINGH; ASOKAMANI; GOGIA, 2009).

Já a martensítica  $\alpha''$  possui uma estrutura cristalina ortorrômbica, obtida quando há elevadas taxas de resfriamento a partir do campo  $\beta$  ou quando há aplicação de forças mecânicas externas. Ela se forma na presença de maiores concentrações de elementos  $\beta$ -estabilizadores, quando comparado com a fase  $\alpha'$ . A característica de sua morfologia são agulhas mais finas (BANERJEE; WILLIAMS, 2013; CORREA; VICENTE; ARAÚJO; LOURENÇO *et al.*, 2015; GEETHA; SINGH; ASOKAMANI; GOGIA, 2009).

A fase  $\omega$  é uma fase obtida quando se tem uma transformação intermediária de fase  $\alpha \rightarrow \beta$ . Pode ser formada quando há elevada taxas de resfriamento, classificada como  $\omega$  atômica; após tratamento térmico de envelhecimento,  $\omega$  isotérmica; ou ainda por deformação mecânica, induzida por deformação. Porém apresenta uma estrutura cristalina nanométrica, podendo ocasionar o aumento do módulo de elasticidade e deixar o material frágil (CORREA; VICENTE; ARAÚJO; LOURENÇO *et al.*, 2015; LI; MIN, 2020; ZHENG; ALAM; WILLIAMS; NAG *et al.*, 2016).

O Mo por sua vez, é um elemento  $\beta$  estabilizador, que faz com que o módulo de elasticidade diminua. Apresenta uma grande faixa de composição, onde as fases  $\alpha$  e  $\beta$  podem estar presentes. É um metal endurecedor de liga que aumenta a resistência mecânica do material e dentre os principais elementos  $\beta$ -estabilizadores, o Mo é o mais cotado para a formação de ligas tipo  $\beta$  de Ti, uma vez que pode estabilizar esta fase com baixa concentração de soluto, este fato é importante uma vez que este elemento é um metal refratário, que apresenta elevado ponto de fusão. Assim, a adição de Mo tende a aumentar o ponto de fusão da liga e dificultar o processamento do material (CARDOSO; DE ALMEIDA; CORRÊA; ZAMBUZZI *et al.*, 2022; MOHAN; RAJAK; PRUNCU; BEHERA *et al.*, 2021).

Foram realizados testes negativos de citotoxicidade e biocompatibilidade *in vivo* em ligas binárias de Ti-Mo e assim foram normatizadas pela ASTM (F2066-13, 2013). Ligas de Ti com a adição de Mo até 20 %p tem sido alvo de variados estudos, pois apresentam boas propriedades mecânicas, baixo módulo de elasticidade, e excelente resistência à corrosão (Zhao et al., 2012; Cardoso et al., 2014; Correa et al., 2015; Correa et al., 2018). Estudos recentes sobre corrosão de Co, Cr e Mo em soluções de proteínas, descobriu-se que apenas em Mo havia deposição de material, mostrando que este elemento tem forte interação com proteínas (Martin et al., 2013).

O Mn é bom para o crescimento e desenvolvimento da estrutura óssea, é um elemento  $\beta$  estabilizador e um forte candidato como elemento de novas ligas de Ti, pois apresenta aumento na resistência a corrosão, diminui o módulo de elasticidade, demonstra boa biocompatibilidade, é um elemento essencial para o corpo humano, sendo encontrado em quantidades significativas no fundo do oceano e seu custo é baixo comparado com o Mo (ABDELRHMAN; GEPREEL; KOBAYASHI; OKANO *et al.*, 2019; CHEN; LIU; JIANG; LIU *et al.*, 2017; CHO; NIINOMI; NAKAI; LIU *et al.*, 2016; YANG; ZHANG; SUN; HU *et al.*, 2020; ZHANG; WILLIAMS, 2019)

Nas ligas binárias Ti-Mn, o Mn tem a capacidade de redução da temperatura  $\beta$ -transus, confirmando seu comportamento  $\beta$ -estabilizador e tem efeito de fortalecimento de solução sólida. As propriedades mecânicas, tanto a dureza como o módulo de elasticidade, sofrem grande influência do Mn, reduzindo o módulo de elasticidade e aumentando os valores de dureza, desejáveis para o uso para aplicações ortopédicas (Byung-Don You, 1999; Tian et al., 2010; Fernandes Santos et al., 2016).

Por consequência das boas propriedades dos elementos de liga apresentados acima, a formação de ligas ternárias do sistema Ti-Mo-Mn pode possibilitar o desenvolvimento de ligas tipo  $\beta$  com baixo módulo de elasticidade e condições favoráveis para serem utilizados como biomateriais.

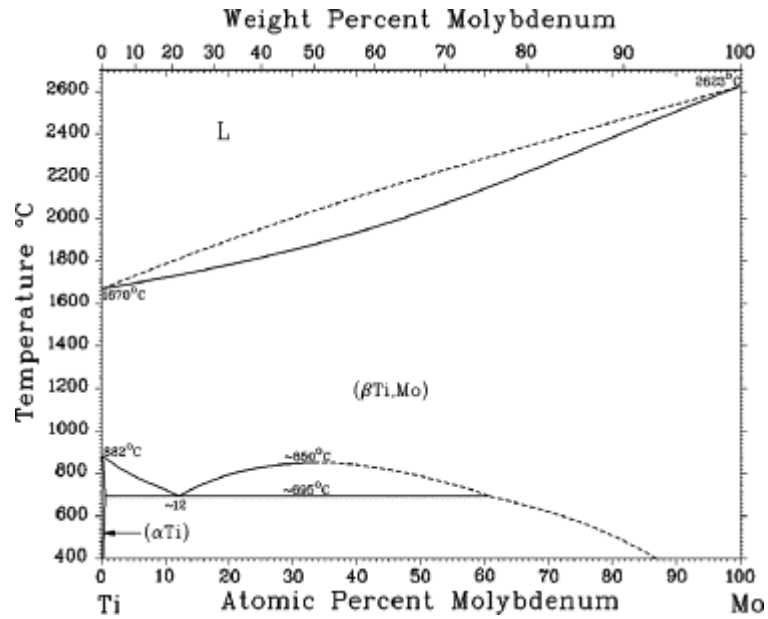
Além do Mo ser um elemento com alto ponto de fusão que dificulta a produção em escala, seu preço também é alto em comparação com o Mn. Fator que justifica a inserção desse elemento no sistema Ti-Mo. O Mn, apesar de ser um elemento  $\beta$  estabilizador e ser mais barato que o Mo, pode ser facilmente evaporado durante o

processo de fusão, assim é interessante a substituição de alguma quantidade de Mn por outro elemento  $\beta$  estabilizador, tornando o controle da concentração de liga mais preciso (Byung-Don You, 1999; Fernandes Santos et al., 2016; Chen et al., 2017).

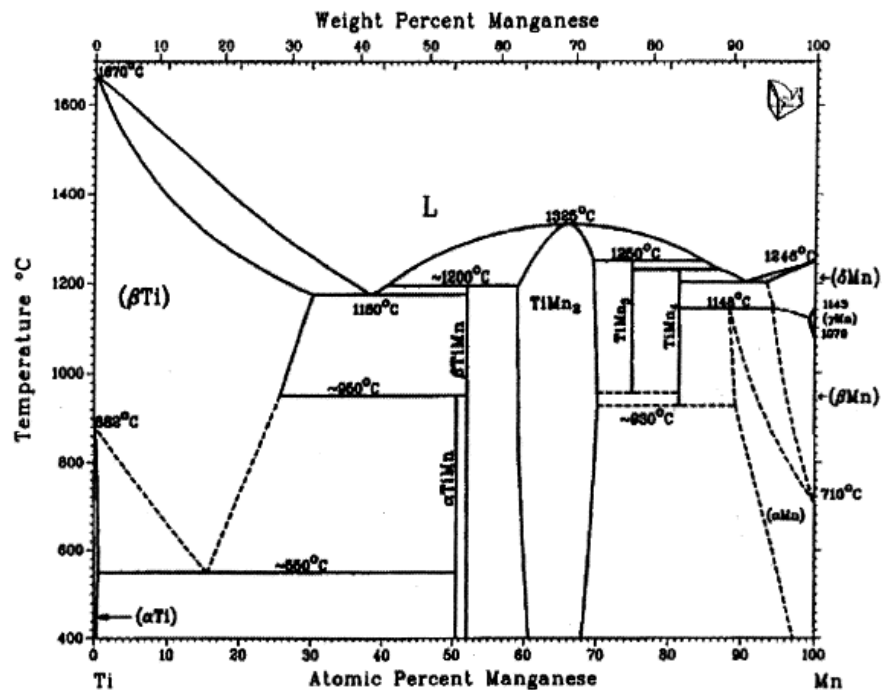
A Tabela 1 apresenta algumas características dos metais utilizados nesse estudo e nas Figuras 3 e 4 estão os diagramas de fases dos sistemas Ti-Mo e Ti-Mn.

**Tabela 1** - Propriedades Físico-Químicas do Ti, Mo e Mn (CALLISTER JR., 2016).

| Elemento             | Ti                                        | Mo                      | Mn                     |
|----------------------|-------------------------------------------|-------------------------|------------------------|
| Número atômico       | 22                                        | 42                      | 25                     |
| Massa atômica        | 47,87 g/mol                               | 95,94 g/mol             | 54,94 g/mol            |
| Densidade            | 4,51 g/cm <sup>3</sup>                    | 10,22 g/cm <sup>3</sup> | 7,44 g/cm <sup>3</sup> |
| Estrutura cristalina | CCC, para T > 883°C<br>HC, para T < 883°C | CCC, para T ≈ 20°C      | Cúbico, para T ≈ 20°C  |
| Parâmetro de rede    | 3,32 Å<br>a = 2,9503 Å<br>c = 4,6831 Å    | 3,1468 Å                | 8,931 Å                |
| Ponto de fusão       | 1668 °C                                   | 2623 °C                 | 1244 °C                |
| Ponto de ebulição    | 3287 °C                                   | 4639 °C                 | 2061 °C                |
| Raio atômico         | 1,45 Å                                    | 1,363 Å                 | 1,12 Å                 |



**Figura 3** - Diagrama de fase Ti-Mo. Fonte: Adaptado de (FAN; LU; CHENG; TIAN et al., 2009).



**Figura 4** - Diagrama de fase Ti-Mo. Fonte: Adaptado de (SEMBOSHI; MASAHASHI; HANADA, 2003).

### 1.5. Modelos teóricos

Atualmente quando se fala de desenvolvimento de novas ligas de Ti, antes da fabricação, faz-se um estudo prévio, teórico do *design* dessas ligas, com a finalidade de prever as propriedades futuras (KOLLI; DEVARAJ, 2018; LOURENÇO; CARDOSO; SOUSA; DONATO *et al.*, 2020). Abaixo são apresentados dois modelos teóricos que auxiliam na definição das proporções dos elementos de liga para determinada finalidade.

Os elementos de liga são classificados em três tipos: os  $\alpha$ -estabilizadores,  $\beta$ -estabilizadores e elementos neutros. A temperatura de transição de fase  $\alpha \leftrightarrow \beta$  aumenta ou diminui conforme esses elementos são adicionados na liga. Para prever a estabilidade da fase  $\beta$  foi proposta a teoria do Mo equivalente [ $Mo_{eq}$ ], uma expressão (Equação 1) que relaciona o Mo, considerado o principal estabilizador da fase  $\beta$ , com outros elementos de liga (CARDOSO; KURODA; GRANDINI, 2023). Porém, essa classificação não leva em consideração a formação de fases martensíticas e nem prevê suas consequências nas propriedades mecânicas. (EYLON; BOYER; KOSS, 1993; LIANG, 2020; LOURENÇO; CARDOSO; SOUSA; DONATO *et al.*, 2020):

$$\begin{aligned} [Mo_{eq}] = [Mo] + [Ta]/5 + [Nb]/3,6 + [W]/2,5 + [V]/1,5 + 1,25[Cr] \\ + 1,25[Ni] + 1,7[Mn] + 1,7[Co] + 2,25[Fe] \end{aligned} \quad (1)$$

onde:  $[x]$  é a concentração em porcentagem em peso do elemento correspondente.

Kolli (2018) classificou algumas ligas comerciais de Ti levando em consideração o valor obtido pela equação do Mo equivalente. Ligas com  $0 \leq Mo_{eq} < 5$  são ricas em fase  $\beta$ , ligas com  $5 \leq Mo_{eq} < 10$  são consideradas quase  $\beta$ , ligas com  $10 \leq Mo_{eq} < 30$  são consideradas metaestáveis e ligas com valor do  $Mo_{eq} > 30$  são denotadas estáveis. (KOLLI; DEVARAJ, 2018).

Outro modelo teórico é a Teoria do Orbital Molecular. Esta teoria é baseada na aproximação de Hartree-Fock-Slater, usando o potencial  $X\alpha$  de Slater. A previsão da

estrutura cristalina no Ti é obtida por meio dos parâmetros eletrônicos  $M_d$  e  $B_o$ .  $B_o$  é um parâmetro da ordem de ligação, tendo relação com a força de ligação covalente do Ti com os elementos de liga.  $M_d$  é relacionado com o nível de energia da camada  $d$  do metal de transição que está sendo ligado. Este parâmetro correlaciona a eletronegatividade e o raio metálico do elemento. O cálculo destes parâmetros foi realizado para diferentes tipos de elementos de liga, principalmente os metais de transição. Na Tabela 2 são apresentados os valores para os elementos de liga do sistema Ti-Mo-Mn, que será utilizado neste trabalho (ABDEL-HADY; HINOSHITA; MORINAGA, 2006).

**Tabela 2** - Valores  $B_o$  e  $M_d$  para os diferentes elementos de liga.

| <b>Elemento</b> | <b><math>B_o</math></b> | <b><math>M_d</math> (eV)</b> |
|-----------------|-------------------------|------------------------------|
| <b>Ti</b>       | 2,790                   | 2,447                        |
| <b>Mo</b>       | 3,063                   | 1,961                        |
| <b>Mn</b>       | 2,723                   | 1,194                        |

O valor dos parâmetros  $B_o$  e  $M_d$  (Equação 2 e 3) para uma liga é obtido calculando-se a média destes parâmetros a partir da soma da fração atômica de cada elemento de liga com seu respectivo valor teórico:

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

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

onde:  $x$  é a porcentagem atômica do elemento de liga.



## **2. Objetivo**

O principal objetivo deste trabalho é preparar e caracterizar a estrutura, microestrutura e algumas propriedades mecânicas nas ligas do sistema Ti-10Mo-xMn ( $x = 0, 2, 4, 6, 8 \text{ \%p}$ ), visando aplicações biomédicas.

Este trabalho também teve como objetivos específicos avaliar o efeito dos elementos substitucionais e a influência dos tratamentos termomecânicos na estrutura, microestrutura, algumas propriedades mecânicas selecionadas (dureza e módulo de elasticidade), além de analisar inicialmente a citotoxicidade das ligas produzidas.

### 3. Materiais e Métodos

#### 3.1. Preparação dos materiais precursores

Para a fabricação das amostras Ti-10Mo-xMn ( $x = 0, 2, 4, 6$  e  $8\%$  p.), foram utilizados materiais comercialmente puros (Figura 5): Ti grau 2 em forma de barras, Mo em placas e o Mn em lascas. Os materiais precursores das ligas foram separados na concentração nominal e pesados em uma balança analítica de precisão  $0,0001$  g da marca OHAUS, modelo Explorer. Para o elemento Mn foi adicionado aproximadamente cerca de  $0,8$  g a mais do que a quantidade nominal, por conta da eventual perda desse elemento que ocorre durante o processo de fusão. Cada lingote foi constituído de  $60$  g. Após a pesagem eles passaram pelo processo de limpeza, para retirar as impurezas contidas nas superfícies dos materiais. Para isso foi realizada decapagem utilizando a solução ácida de Keller ( $50\%$  de  $H_2O$  +  $25\%$  de  $HNO_3$  +  $15\%$  de  $HCl$  +  $10\%$  de  $HF$ ) (LOURENÇO; CARDOSO; SOUSA; DONATO et al., 2020), seguido de uma lavagem ultrassônica, em que os materiais ficaram imersos na acetona por  $10$  minutos dentro da lavadora modelo UNIQUE da marca Marconi.



**Figura 5** - Materiais precursores utilizados na fusão dos lingotes das ligas do sistema Ti-Mo-Mn.

### **3.2. Fusão a arco voltaico**

Com os materiais limpos, as ligas foram fundidas em um forno a arco voltaico, composto por uma câmara de fusão vedada, um cadinho de cobre e eletrodo de tungstênio, ambos arrefecidos com água em atmosfera controlada de argônio.

Para a fusão, os elementos de liga foram colocados no cadinho e foi fechada a câmara de fusão para iniciar o processo de limpeza do sistema. Foi feito vácuo de aproximadamente  $10^{-2}$  Torr por 30 minutos e adicionado gás inerte de argônio e mantido por três minutos. Após esta limpeza inicial da atmosfera, foi feito vácuo por 10 minutos e novamente adicionado gás argônio. Esse processo, denominado “purga”, foi realizado por cinco vezes para garantir a homogeneidade e pureza da atmosfera interna da câmara de fusão. Dessa forma se iniciou o processo de fusão, sendo que o arco voltaico foi formado devido a diferença de potencial entre a ponta de W e o cadinho de Cu. Com o auxílio desse arco, os materiais foram fundidos de uma extremidade a outra. Em seguida, os lingotes foram virados em  $180^\circ$  em relação ao eixo maior, para que fossem fundidos novamente. Este processo de fusão foi realizado cinco vezes em cada lingote a fim de obter amostras homogêneas.

Os lingotes foram produzidos no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais, da Faculdade de Ciências de Bauru da UNESP.

### **3.3. Processamentos termomecânicos**

#### **3.3.1. Tratamento térmico de homogeneização**

Tratamento térmico (TT) é o aquecimento e o resfriamento de um material utilizando condições controladas. Realizando TT em um metal faz com que as características do material sejam alteradas, tanto em termos da microestrutura, discordâncias, e imperfeições, quanto em propriedades mecânicas. As condições que devem ser levadas em conta são: a temperatura, tempo de permanência, taxa de

resfriamento e atmosfera (WANG; LIN; WANG; LI *et al.*, 2020; XAVIER; CORREA; GRANDINI; ROCHA, 2017).

O TT de homogeneização é realizado para que as tensões internas nos lingotes sejam aliviadas, provenientes do gradiente de resfriamento que o cadinho proporciona no processo de fusão. Esse tratamento foi realizado após a fusão, em um vácuo de  $10^{-5}$  Torr, aquecido com uma taxa de  $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$  chegando até a temperatura de  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , mantido nesta temperatura por 24h, com resfriamento a uma taxa de  $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ , até a temperatura ambiente.

### **3.3.2. Laminação a quente**

A laminação a quente é o processo de aquecer o material e passar o lingote entre dois rolos laminadores, a fim de diminuir a espessura do material e obter um lingote com formato regular. Os lingotes, com espessura de aproximadamente 20 mm foram aquecidos até aproximadamente  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  e passado nos rolos laminadores, a cada passo foi diminuído 1,0 mm de espessura e recolocado no forno tipo mufla para garantir que o processo todo fosse realizado em alta temperatura, obteve-se lingotes finais com aproximadamente 4,0 mm de espessura, não sendo observado qualquer trinca ou rachadura. Após os lingotes atingirem as espessuras desejadas eles foram resfriados em ar. Nos lingotes criou-se uma camada de oxidação que foi retirada com processo manual de lixamento e um ataque químico com solução ácida Kroll (80 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ , 15 ml de  $\text{HNO}_3$  e 5 ml de HF) até atingir uma cor prateada novamente, observando-se que a oxidação foi retirada por completo.

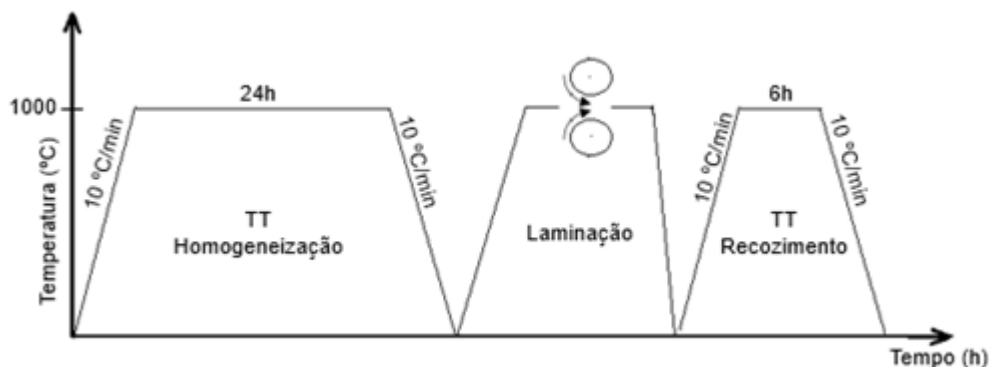
As ligas foram laminadas na laminadora da marca FENN pertencente ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA), UFSCar, São Carlos (SP).

### 3.3.3. Tratamento térmico de recozimento

Os materiais metálicos são sensíveis aos TT que são muito utilizados para obter condições específicas desejadas. Tem como finalidade aliviar tensões internas, fazer com que os átomos se difundam para eliminar possíveis segregados, reter ou transformar alguma fase na microestrutura e alcançar propriedades mecânicas especiais (LOURENÇO; PONTES; GRANDINI, 2022).

O TT de recozimento foi realizado após o processo de laminação, para aliviar tensões internas e retirar as imperfeições na microestrutura causadas pelo processamento mecânico, que alteram as propriedades mecânicas do material. Esse TT foi realizado em vácuo de  $10^{-5}$  Torr, com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ , até  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  e permanecendo nesta temperatura por 6h, com resfriamento lento com taxa de  $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ , até chegar na temperatura ambiente.

A Figura 6 mostra um diagrama dos processamentos termomecânicos realizados nesse trabalho.

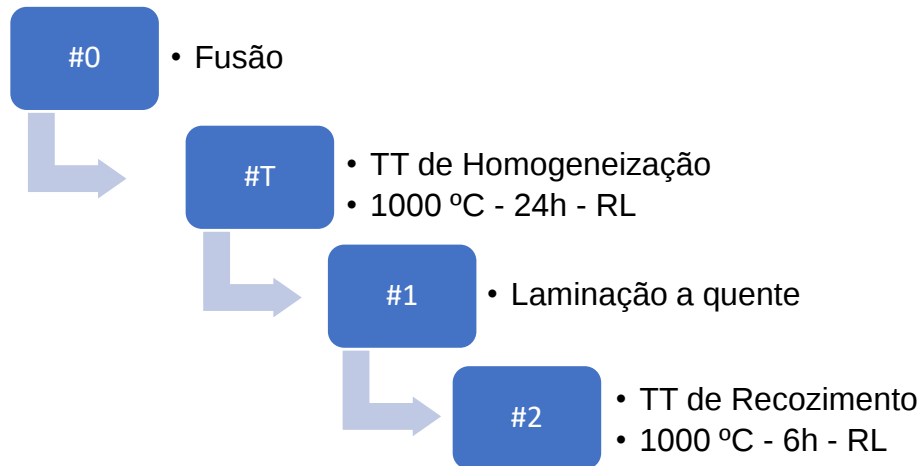


**Figura 6** - Diagrama esquemático dos processamentos termomecânicos realizados nas amostras após a fusão.

Para os TT de homogeneização e recozimento, utilizou-se o sistema de tratamentos térmicos do Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da UNESP/Bauru.

### 3.3.4. Nomenclatura das amostras

O diagrama a seguir mostra um resumo das condições estudadas e as nomenclaturas adotadas:



**Figura 7** - Nomenclatura dada para as amostras em cada processo realizado neste trabalho.

## 3.4. Caracterização física e química

### 3.4.1. Densidade

A densidade das amostras foi obtida utilizando o princípio de Arquimedes, enunciado como “todo corpo mergulhado num fluido em repouso sofre, por parte do fluido, uma força vertical para cima chamado de empuxo, cuja intensidade é igual ao peso do fluido deslocado pelo corpo” (HEWITT, 2023). Para isso, foi utilizada água como fluido, cuja densidade é de 0,9988 g/cm<sup>3</sup> na temperatura ambiente (27 °C) e uma balança analítica Explorer da Ohaus Corporation, junto com um kit de determinação de densidade. Primeiro as massas das amostras foram medidas no ar e depois medidas em água. Todas as medidas foram realizadas com mínimo de cinco

vezes cada para aumentar a precisão da medida. A densidade experimental foi então obtida utilizando a Equação 4 (HALLIDAY; RESNICK; WALKER, 2016):

$$\rho_{amostra} = \frac{m}{m - m_{liq}} \rho_{liq} \quad 4$$

onde:  $m$  é a massa no ar,

$m_{liq}$  é a massa na água,

$\rho_{liq}$  é a densidade do fluido.

A fim de comparação, a densidade teórica das ligas Ti-10Mo-xMn ( $x = 0, 2, 4, 6$  e 8 %p.) foi obtida através da Equação 5 : (CALLISTER JR., 2016)

$$\rho = \frac{\frac{m_{Ti}}{M_{Ti}} \rho_{Ti} + \frac{m_{Mo}}{M_{Mo}} \rho_{Mo} + \frac{m_{Mn}}{M_{Mn}} \rho_{Mn}}{\frac{m_{Ti}}{M_{Ti}} + \frac{m_{Mo}}{M_{Mo}} + \frac{m_{Mn}}{M_{Mn}}} \quad (5)$$

onde:  $m$  é a massa,

$M$  é a massa atômica,

$\rho$  é a densidade do elemento.

### 3.4.2. Espectroscopia por dispersão de energia e mapeamento químico

A Espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS), é um método de análise semi-quantitativo, que analisa a composição química dos materiais. Essa técnica lança um feixe de elétrons na superfície do material, excitando os átomos e moléculas superficiais (com aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  de profundidade de análise) fazendo com que eles mudem de nível energético. Quando retornam para a posição inicial, liberam a energia adquirida em forma de raios X. Essa energia é característica

de cada elemento químico, possibilitando ao equipamento identificar qual elemento está ali presente. Nessa análise podem ser caracterizados elementos com número atômico superior a 11, tendo como desvantagem não detectar os elementos mais leves como H, O, He e Li (VIZUREANU; BĂLȚATU, 2020).

O mapeamento dos elementos químicos e a análise química foram realizados nas ligas após a fusão dos lingotes, utilizando um detector da OXFORD, modelo INCA X-Act, acoplado a um microscópio eletrônico de varredura EVO LS15 da Carl Zeiss. Para as medidas de mapeamento foi realizada uma média de três medidas em regiões diferentes, avaliando a distribuição e homogeneidade dos lingotes na ampliação de 1000x, durante 60 s, utilizando o equipamento pertencente à Faculdade de Ciências da UNESP de Bauru.

### **3.5. Caracterização estrutural e microestrutural**

#### **3.5.1. Difração de raios X e método de Rietveld**

Para as medidas de difração de raios X (DRX), foi utilizado o método do pó e para isso as amostras foram lixadas com uma lima, para a obtenção do pó e com auxílio de um ímã foi retirado quaisquer resquícios provenientes do desgaste da lima. O processo de lixamento foi realizado de forma lenta e com cautela, de forma a evitar aquecimento e possíveis alterações na microestrutura do material. O lixamento foi realizado em todas as faces da amostra, de modo a obter pó proveniente de todas as regiões do lingote. A radiação utilizada foi a Cu-K $\alpha$ , com comprimento de onda  $\lambda = 1,544 \text{ \AA}$ , corrente de 20 mA e potencial de 40 kV, no modo de tempo fixo, com passo de  $0,02^\circ$ , variando de  $30^\circ$  a  $80^\circ$  e tempo de permanência de 1,6 s.

As medidas então foram realizadas no equipamento da marca Rigaku, modelo D/max-2100 PC, controlado por um computador, pertencente Departamento de Física da Faculdade de Ciências da UNESP/Bauru

Com os difratogramas de raios X em mãos, foi possível realizar o refinamento com o método de Rietveld (RIETVELD, 2014) que é uma ferramenta matemática a qual permite fazer o estudo das estruturas cristalinas dos materiais, identificando e quantificando as fases presentes, realizando o cálculo dos parâmetros de rede e indexando os picos de difração. Para o refinamento utilizou-se o programa GSAS com interface EXPGUI, utilizando fichas cristalográficas do Ti provenientes da base de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) (LARSON; DREELE, 2004; TOBY, 2001). O método leva em conta alguns parâmetros para a realização do refinamento, como o parâmetro  $\chi^2$  (Equação 6), que deve apresentar um valor menor que 2:

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \frac{\text{valor experimental}}{\text{valor esperado}} \quad (6)$$

Onde:

$\chi^2$  (“*goodness off it*”) é o parâmetro que verifica a convergência do refinamento, devendo permanecer abaixo de 2;

$R_{wp}$  é o índice que indica a convergência do refinamento, quando menor o valor, mais bem sucedido está o refinamento;

$R_{exp}$  é o valor esperado para o  $R_{wp}$ .

### 3.5.2. Microscopia óptica

A principal função de qualquer microscópio é tornar visível ao olho humano o que for muito pequeno para tal. A forma mais antiga e usual é a lupa seguida do microscópio óptico (MO). Para tal microscopia, as mostras precisaram passar por uma preparação metalográfica. Primeiro, os lingotes foram cortados na seção transversal numa cortadora IsoMet 1000 da marca Buehler e embutidos em baquelite, numa embutidora modelo PRE 300 fabricada pela Arotec, para que assim pudessem ser lixadas, polidas e atacadas. Para o lixamento e polimento utilizou-se uma politriz

modelo Aropol da marca Arotec, com lixas d'água de granulação 300, 400, 500, 600, 800, 1200 e 1500, e pano autoadesivo de polimento com solução coloidal de alumina ( $1\ \mu\text{m}$ ) por  $\pm 10$  min até ficar com aspecto espelhado. Após o polimento, as amostras foram atacadas com uma solução ácida de Keller (50 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , 25 ml de  $\text{HNO}_3$ , 15 ml de  $\text{HCl}$  e 10 ml de  $\text{HF}$ ).

A MO utiliza várias lentes e o contraste da reflexão da luz das diferentes regiões microscópicas para formar as imagens. Assim, é possível visualizar as fases e a morfologia da microestrutura existente. Nesse estudo foi utilizado o equipamento pertencente ao Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da Faculdade de Ciências da UNESP/Bauru, da marca Olympus, modelo BX51M, conectado a um computador.

### **3.5.3. Microscopia eletrônica de varredura**

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento que realiza uma análise mais profunda, sendo capaz de gerar imagens de alta resolução. Basicamente funciona com um feixe de elétrons com pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra ponto a ponto. O feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra, por meio de um sistema de bobinas de varredura. A imagem é resultado da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. Em grande parte dos instrumentos é utilizado como fonte de elétrons um filamento de tungstênio aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. A alta tensão criada entre o filamento e o ânodo faz acelerar o feixe, que em seguida é focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas. O feixe interagindo com a amostra produz raios X, elétrons retroespalhados e elétrons secundários, que são detectados e analisados por diferentes técnicas. Quando o feixe primário incide na amostra, parte dos elétrons difunde-se e constitui um volume de interação, cuja forma depende principalmente da tensão de aceleração e do número atômico da amostra. Os elétrons e as ondas eletromagnéticas produzidos são utilizados para formar as imagens. Para serem detectados, as partículas ou fótons resultantes da interação do feixe eletrônico com a amostra devem retornar à superfície da amostra e atingirem o

detector. A profundidade máxima de detecção, portanto, a resolução espacial, depende da energia com que estas partículas ou raios atingem o detector. Por exemplo: elétrons retroespalhados possuem maior energia do que os elétrons secundários, assim, o detector de elétrons retroespalhados irá operar na faixa de energia maior e o de elétrons secundários na faixa menor. A imagem formada a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características, uma vez que a imagem é o resultado da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra, podendo assim dar informações da morfologia e composição química do material (VIZUREANU; BĂLȚATU, 2020).

Para as imagens de MEV foi utilizado o equipamento pertencente à Faculdade de Ciências da UNESP/Bauru, do tipo EVO LS15 da Carl Zeiss, com filamento de tungstênio.

### **3.6. Propriedades mecânicas**

#### **3.6.1. Microdureza Vickers**

Quando é impresso uma deformação em algum material e este apresenta uma resistência à deformação, isto é chamado de dureza. O ensaio de microdureza Vickers consiste em um penetrador talhado em diamante, em forma de pirâmide quadrangular, ser pressionado contra uma superfície. A medida de dureza Vickers é obtida através da equação 7 (E92-16, 2016; VIZUREANU; BĂLȚATU, 2020; XIN; HUO; TAO; TANG *et al.*, 2008):

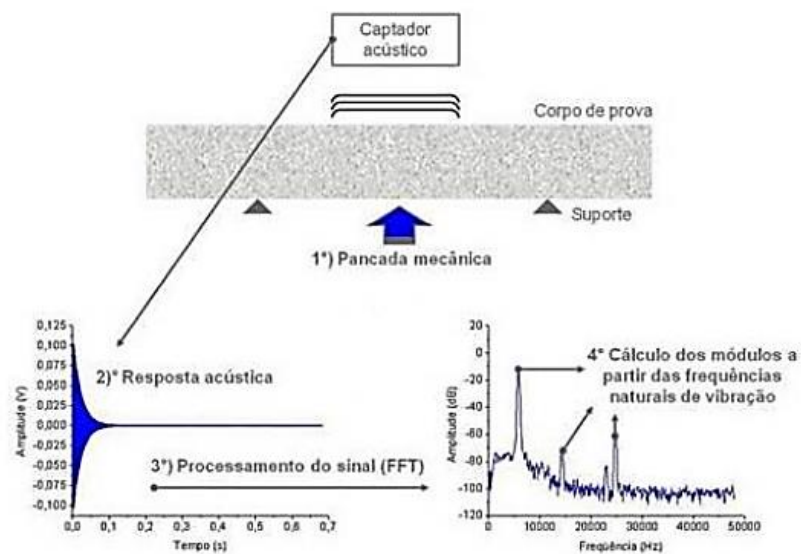
$$HV = 1,854 \frac{F}{d^2} \quad (7)$$

onde: F é a força aplicada e d é o comprimento da diagonal da impressão deixada pelo indentador Vickers.

Para essa medida, foi utilizado o microdurômetro Shimadzu HVM-2, ligado a um computador, pertencente ao Laboratório de Bioquímica, na Universidade de São Paulo (USP-Bauru), em parceria com a Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Marília Afonso Rabelo Buzalaf. A configuração utilizada foi uma carga de 0,200 kgf (1,961 N) pelo tempo de 60 segundos para cada indentação. Em cada amostra foram realizadas cinco indentações em regiões distintas seguindo as normas técnicas para este ensaio (E92-16, 2016; E384-16, 2016).

### **3.6.2. Módulo de elasticidade**

Para esse estudo foi utilizada a técnica de excitação por impulso, uma técnica não destrutiva que caracteriza o valor do módulo de elasticidade e o amortecimento de materiais com base na resposta acústica emitida pela amostra após receber uma excitação por impulso. O princípio da técnica é que cada material emite um som característico ao ser excitado, som esse que depende das propriedades elásticas, dimensões e massa do corpo de prova do material. Quando excitado, gera-se um sinal e essa resposta acústica contém as frequências naturais de vibração daquele material, que são proporcionais ao módulo de elasticidade, e apresenta um decaimento de amplitude proporcional ao amortecimento. Através do sinal obtido pela excitação consegue-se obter os módulos de elasticidade e cisalhamento, razão de Poisson, amortecimento, fator de dissipação, fator de qualidade e a assinatura acústica (Sonelastic® ATCP Physical Engineering, 2023).



**Figura 8** - Esquema da medida de módulo de elasticidade. A amostra recebe o impulso mecânico causado por um atuador eletromagnético, com a vibração acústica captada pelo microfone, processa o sinal e calcula o módulo de elasticidade. Fonte: Adaptado (Sonelastic® ATCP Physical Engineering, 2023).

Para o ensaio, a amostra em formato de paralelepípedo foi colocada num suporte e apoiada em seus pontos nodais mais próximos das extremidades (Figura 8). Um pulsador eletromagnético automático é acionado pelo software, causando um impulso mecânico no centro da amostra, fazendo-a vibrar e por intermédio de um microfone a vibração acústica é captada, o software calcula e obtém o valor do módulo de elasticidade daquele corpo de prova (E1876-15, 2015).

Para realizar esse ensaio, foram utilizadas lâminas em formato regular, com faces paralelas (de aproximadamente  $26 \times 4 \times 1 \text{ mm}^3$ ) e para cada amostra foram realizadas 10 medidas para que fosse possível calcular a média dos valores obtidos em cada composição estudada. O módulo de elasticidade foi obtido utilizando o equipamento Sonelastic® (Figura 9), pertencente ao Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da UNESP em Bauru (SP).



**Figura 9** - Fotografia do equipamento Sonelastic® da ATCP Engenharia Física, utilizado para as medidas de módulo de elasticidade.

### **3.7. Citotoxicidade**

#### **3.7.1. Cultivo celular**

As células pré-osteoblásticas (MC3T3-E1, subclone 4) foram cultivadas em meio *alpha-minimum essential médium* (DEVAVID; GOMES; MACHADO) suplementado com 10% de soro bovino fetal (SBF) e antibiótico (penicilina 100 U/mL e estreptomicina 100 mg/mL) (Nutricell, Campinas, SP, Brasil) e mantidas em estufa a 37°C e 5% de CO<sub>2</sub>, até atingirem a confluência da placa (quando as células se expandem pela placa). Este cultivo celular foi usado tanto para o grupo de controle quanto para o meio de cultura que entrou em contato com as ligas de Ti.

### **3.7.2. Meio de cultura**

Para avaliar o potencial citotóxico das ligas em estudo, foram confeccionadas pequenas medalhas com dimensões de 10 x 10 x 3 mm<sup>3</sup>. Para cada liga, foram utilizadas três amostras, de modo a realizar os testes em triplicata. Inicialmente, as amostras foram submetidas à autoclavagem por 15 minutos, a uma temperatura de 120 °C e pressão de 1 atm, a fim de esterilizá-las. Em seguida, foram removidas da autoclave e colocadas em uma estufa para secagem, permanecendo durante o período de um dia. Após essa etapa, as amostras foram imersas em meio de cultura (meio condicionado) por 24 horas, seguindo as normas estabelecidas pela ISO10993-5.

### **3.7.3. Teste de viabilidade celular**

Após o período de condicionamento, o meio foi coletado e suplementado com 10% de SBF e utilizado para tratar os pré-osteoblastos pelo período de 24 horas. As células foram plaqueadas 24 horas antes do tratamento, em placa de 96 poços e na densidade de  $5 \times 10^4$  células/mL. Após o tempo determinado de exposição ao meio condicionado, a viabilidade destas células foi medida por meio do ensaio de viabilidade indireto, onde o meio de cultura foi removido, e então adicionado 1 mg/mL de sal brometo de 3-4,5-dimetil-tiazol-2-il-2,5-difeniltetrazólio (MTT) (Sigma Aldrich #M5455-1G) e levado em estufa por 3 horas adicionais. Após esse período, o meio foi removido e adicionado 0,1 mL de dimetilsulfóxido (DMSO) para que o corante formado por células viáveis pudesse ser solubilizado. Na sequência, a absorbância foi medida a 570 nm utilizando um leitor de microplacas (leitor multimodo SYNERGY-HTX, Biotek, USA).

#### 3.7.4. Ensaio de adesão celular

Os pré-osteoblastos foram tratados e plaqueados com meio condicionado pelas ligas por 24 horas iniciais. Após, as células foram tripsinizadas (quando elas são soltas da placa), contadas, e semeadas novamente em placas de 96 poços a uma densidade de  $5 \times 10^4$  células/mL. Após 24 horas de tratamento, as células aderentes foram lavadas em tampão de fosfato e cloreto de sódio (PBS) a 37°C e fixadas em etanol-ácido acético glacial absoluto (3:1, v/v) durante 10 minutos, em temperatura ambiente. As células aderentes foram coradas com 0,1% de cristal violeta (w/v) por 10 minutos. O excesso de corante foi removido por decantação e lavado duas vezes com água destilada. A extração do corante foi feita com ácido acético a 10% (v/v). A absorbância foi medida a 540 nm em um leitor de microplacas (leitor multimodo SYNERGY-HTX, Biotek, EUA). O ensaio de adesão celular foi utilizado para mostrar se a célula está aderida na placa ou não, depois de passar por diversos processos de lavagem que poderiam fazer com que a célula perdesse essa aderência. Dessa forma, se a célula apresentar citotoxicidade, não será capaz de se manter aderida na placa (TORRENTO; SOUSA; CRISTINO DA CRUZ; SANTOS DE ALMEIDA *et al.*, 2022)

Os ensaios de citotoxicidade foram realizados no Instituto de Biociências da UNESP, Câmpus de Botucatu, com a colaboração do doutorando Gerson Santos de Almeida e o Prof. Dr. Willian Fernando Zambuzzi.

#### 3.7.5. Análise Estatística

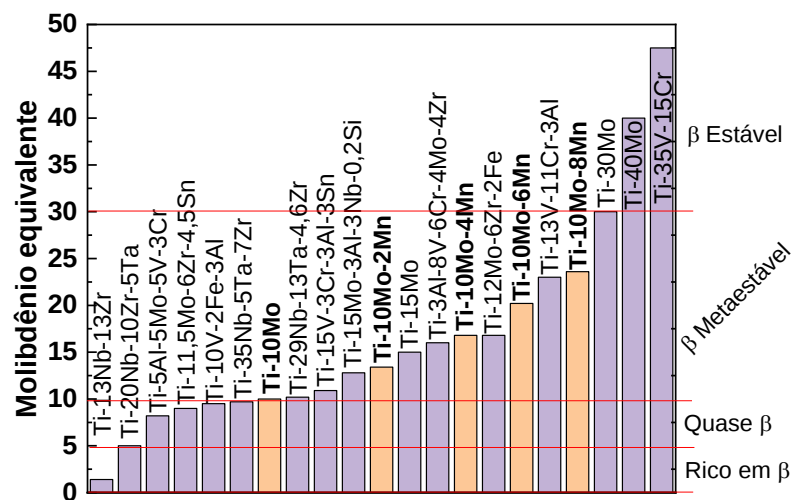
Os resultados foram representados como média  $\pm$  desvio padrão (DP). Eles foram verificados utilizando o teste *One-Way* ANOVA (paramétrico) com pós teste de Tukey, foi feita uma comparação entre todos os pares de grupos. Neste caso, as diferenças entre as médias foram consideradas estatisticamente significante quando  $p < 0,05$  e considerado altamente significativo quando  $p < 0,0001$ . O software utilizado foi GraphPad Prism 7.

## 4. Resultados e discussões

### 4.1. Previsões teóricas

Nesse trabalho foi realizado um estudo prévio do *design* das ligas, utilizando duas as previsões teóricas apresentadas acima.

Primeiro, utilizando a teoria do Mo equivalente, substituindo na Equação 1 os valores dos elementos das ligas estudadas, encontramos valores de  $Mo_{eq}$  variando de 10 até 23,6 % p. sendo elas classificadas como ligas do tipo  $\beta$ -metaestáveis, como podemos observar na figura 10.



**Figura 10** - Classificação das ligas comerciais pela teoria do Mo equivalente (ligas em roxo) com as ligas estudadas neste trabalho (ligas em laranja). Fonte: Adaptado de (KOLLI; DEVARAJ, 2018).

Agora, utilizando a Teoria do Orbital Molecular. Para o cálculo dos parâmetros  $B_0$  e  $M_d$  foram utilizadas as porcentagens atômicas de cada liga e estão indicadas na tabela 3. E na Tabela 4 é apresentado o valor encontrado dos parâmetros calculados

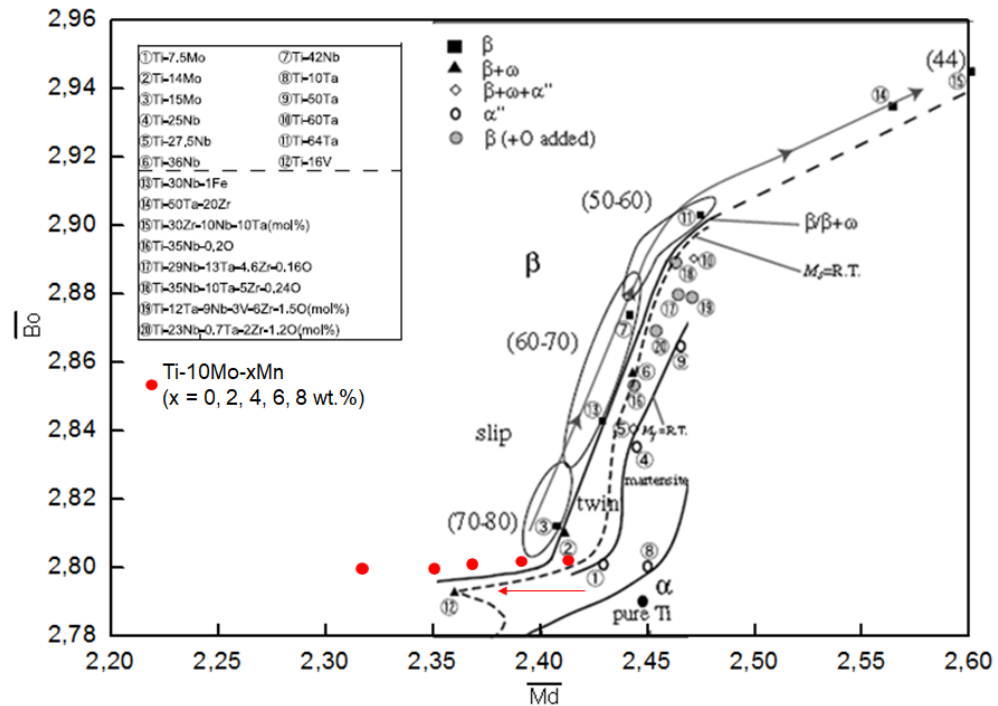
para as ligas deste estudo. Em seguida, esses valores encontrados foram colocados em um diagrama  $B_o$ - $M_d$ . (ABDEL-HADY; HINOSHITA; MORINAGA, 2006). A Figura 11 mostra o diagrama  $B_o$ - $M_d$  com a previsão de localização das ligas do sistema Ti-10Mo-xMn, que se encontram na região de fase  $\beta$  onde os pontos atravessam a linha de existência com a fase  $\omega$  conforme vai sendo adicionado Mn no sistema e essa crescente acontece na direção do vetor em vermelho, representado no gráfico, da direita para a esquerda. O módulo de elasticidade é previsto para ser maior que 70-80 GPa conforme mostra a figura.

**Tabela 3** - Porcentagem atômica utilizado para cálculo de  $B_o$  e  $M_d$ .

| Liga        | Ti %at. | Mo %at. | Mn %at. |
|-------------|---------|---------|---------|
| Ti-10Mo     | 94,75   | 5,25    | 0       |
| Ti-10Mo-2Mn | 92,89   | 5,27    | 1,84    |
| Ti-10Mo-4Mn | 91,03   | 5,28    | 3,69    |
| Ti-10Mo-6Mn | 89,15   | 5,30    | 5,55    |
| Ti-10Mo-8Mn | 87,27   | 5,31    | 7,42    |

**Tabela 4** - Média dos parâmetros  $B_o$ - $M_d$ .

| Liga               | $B_o$ | $M_d$ (eV) |
|--------------------|-------|------------|
| <b>Ti-10Mo</b>     | 2,804 | 2,421      |
| <b>Ti-10Mo-2Mn</b> | 2,803 | 2,398      |
| <b>Ti-10Mo-4Mn</b> | 2,802 | 2,375      |
| <b>Ti-10Mo-6Mn</b> | 2,801 | 2,352      |
| <b>Ti-10Mo-8Mn</b> | 2,800 | 2,328      |



**Figura 11** - Diagrama Bo-Md, com diversas ligas de Ti e as ligas Ti-10Mo-xMn utilizadas neste trabalho, a quantidade de concentração de Mn nas ligas aumenta no sentido do vetor em vermelho, da direita para a esquerda (Adaptado de (ABDEL-HADY; HINOSHITA; MORINAGA, 2006)).

#### 4.2. Preparação e caracterização das ligas

No decorrer do processo de fusão, foi observado a presença de uma fumaça escura oriunda da ebulição do Mn, fazendo com que a câmara ficasse totalmente suja, como mostra a Figura 12, e obstruísse a visão de seu interior. Assim, a câmara precisou ser aberta para limpeza durante a fusão. Cada vez que foi aberta, foi repetido todo o processo de limpeza do sistema, como descrito anteriormente.

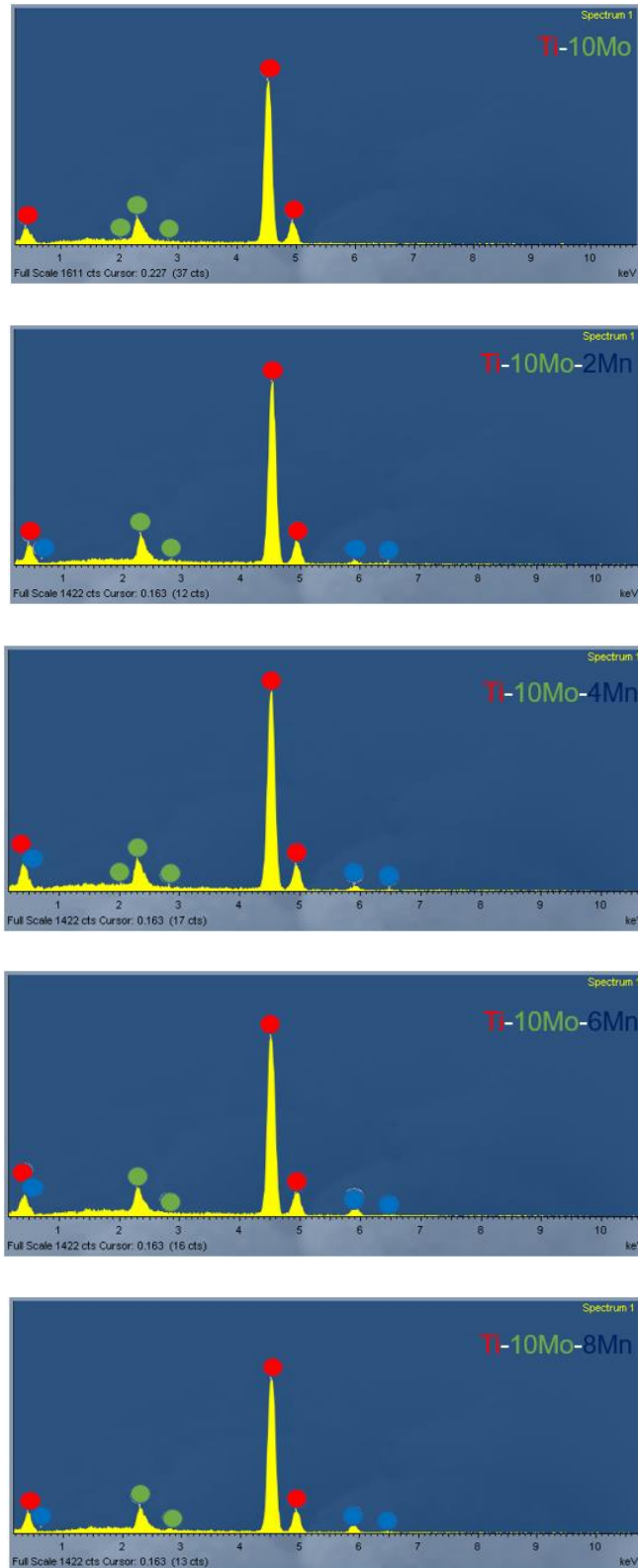


**Figura 12** - Forno de fusão sujo com a fumaça de Mn.

Na Figura 13 são mostrados os lingotes após saírem do forno de fusão. Eles apresentam uma coloração prateada sugerindo baixa concentração de impurezas, indicando que não houve contaminação com elementos intersticiais, o que corrobora com os espectros de EDS mostrados na Figura 14, que apresentaram apenas picos dos elementos de liga, também demonstrando que não houve contaminação com outros elementos. Os picos estão identificados pela cor azul para o Ti, em verde para o Mo e em azul para o Mn.



**Figura 13** - Lingotes obtidos após a fusão.



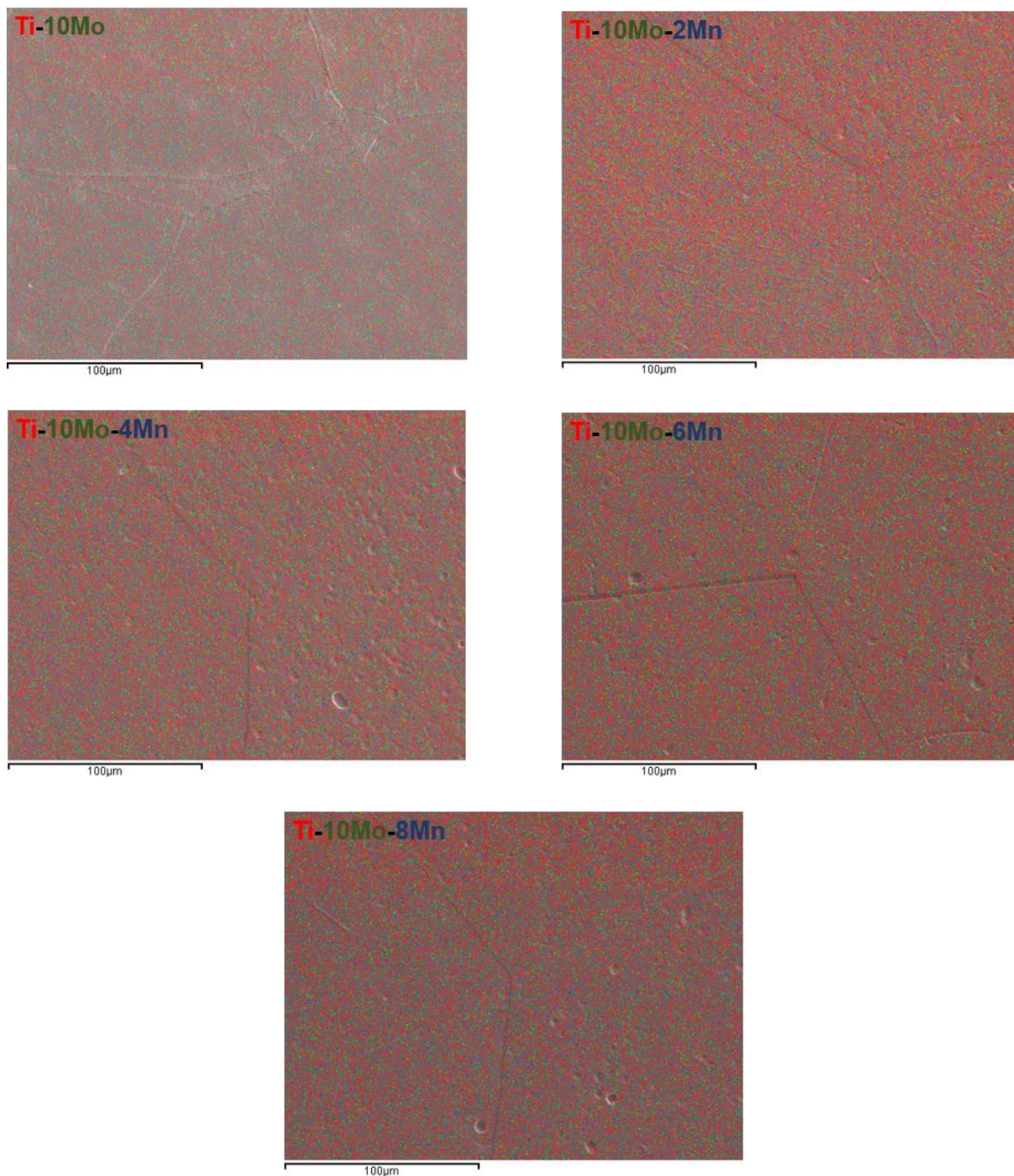
**Figura 14** - Espectros de EDS para as ligas Ti-10Mo-xMn. Em vermelho são os picos do elemento Ti, em verde, picos do elemento Mo, e em azul picos, do elemento Mn.

Na Tabela 5 são exibidas as composições químicas semiquantitativa obtidas por EDS. Os valores das concentrações dos elementos estão próximos dos valores nominais desejados inicialmente para cada liga. A norma ASTM F 2066-13 (F2066-13, 2013) que rege a liga comercial Ti-15Mo, estabelece que a concentração dos elementos precisa estar entre  $\pm 1,0$  %p da concentração nominal. Estendendo essa norma para as ligas desse trabalho, as concentrações obtidas estão dentro do limite estabelecido.

**Tabela 5** - Composição química por EDS das ligas Ti-10Mo-xMn (%p) com desvio das medidas em  $\pm 0,1$ .

| Elemento | Ti-10Mo | Ti-10Mo-2Mn | Ti-10Mo-4Mn | Ti-10Mo-6Mn | Ti-10Mo-8Mn |
|----------|---------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Ti       | 89      | 87          | 85          | 83          | 81          |
| Mo       | 11      | 10          | 11          | 10          | 11          |
| Mn       | -       | 3           | 4           | 7,0         | 8           |

O mapeamento químico foi efetuado com o objetivo de verificar a distribuição dos elementos nas ligas, cujos resultados são apresentados na Figura 15. Os pontos em vermelho representam o Ti, os pontos em verde o Mo e em azul o Mn. Observa-se pelas imagens que os elementos estão bem distribuídos, não apresentando aglomerados ou segregados, demonstrando a homogeneidade das amostras. Observando as imagens de mapeamento conseguimos notar um leve aumento na coloração azul, o que era esperado, já que a concentração de Mn foi aumentando.



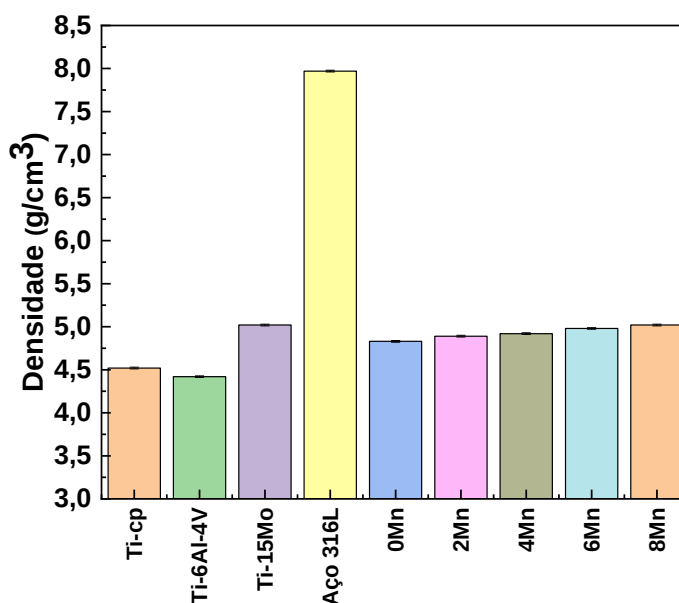
**Figura 15** - Mapeamento químico das ligas Ti-10Mo-xMn. Ti em vermelho, Mo em verde, e Mn em azul.

As densidades experimentais e teóricas das ligas são apresentadas na Tabela 6. Os valores experimentais permaneceram bem próximos dos valores teóricos, que foram calculados a partir dos valores nominais das ligas, demonstrando assim que as

estequiometrias das amostras foram respeitadas. Com a adição do Mn a densidade foi aumentando devido a densidade do Mn (7,40 g/cm<sup>3</sup>) (LIDE, 2007) ser maior comparado com a densidade do Ti (4,5 g/cm<sup>3</sup>) (CORREA; VICENTE; ARAÚJO; LOURENÇO *et al.*, 2015), o Mo (10,22 g/cm<sup>3</sup>) (CORREA; VICENTE; ARAÚJO; LOURENÇO *et al.*, 2015) foi mantido constante. A Figura 16 nos mostra que as ligas estudadas ficaram com valores de densidade próximos aos valores das ligas usadas comercialmente. A baixa densidade é importante, pois ligas com densidade alta quando implantadas podem causar uma tensão maior na região causando assim desconforto e dor ao paciente (CORREA; VICENTE; ARAÚJO; LOURENÇO *et al.*, 2015).

**Tabela 6** - Densidade das ligas Ti-10Mo-xMn.

| Amostra     | Densidade experimental (g/cm <sup>3</sup> ) | Densidade teórica (g/cm <sup>3</sup> ) |
|-------------|---------------------------------------------|----------------------------------------|
| Ti-10Mo     | 4,83 ± 0,01                                 | 4,84                                   |
| Ti-10Mo-2Mn | 4,89 ± 0,01                                 | 4,89                                   |
| Ti-10Mo-4Mn | 4,92 ± 0,01                                 | 4,94                                   |
| Ti-10Mo-6Mn | 4,98 ± 0,01                                 | 5,00                                   |
| Ti-10Mo-8Mn | 5,02 ± 0,01                                 | 5,06                                   |



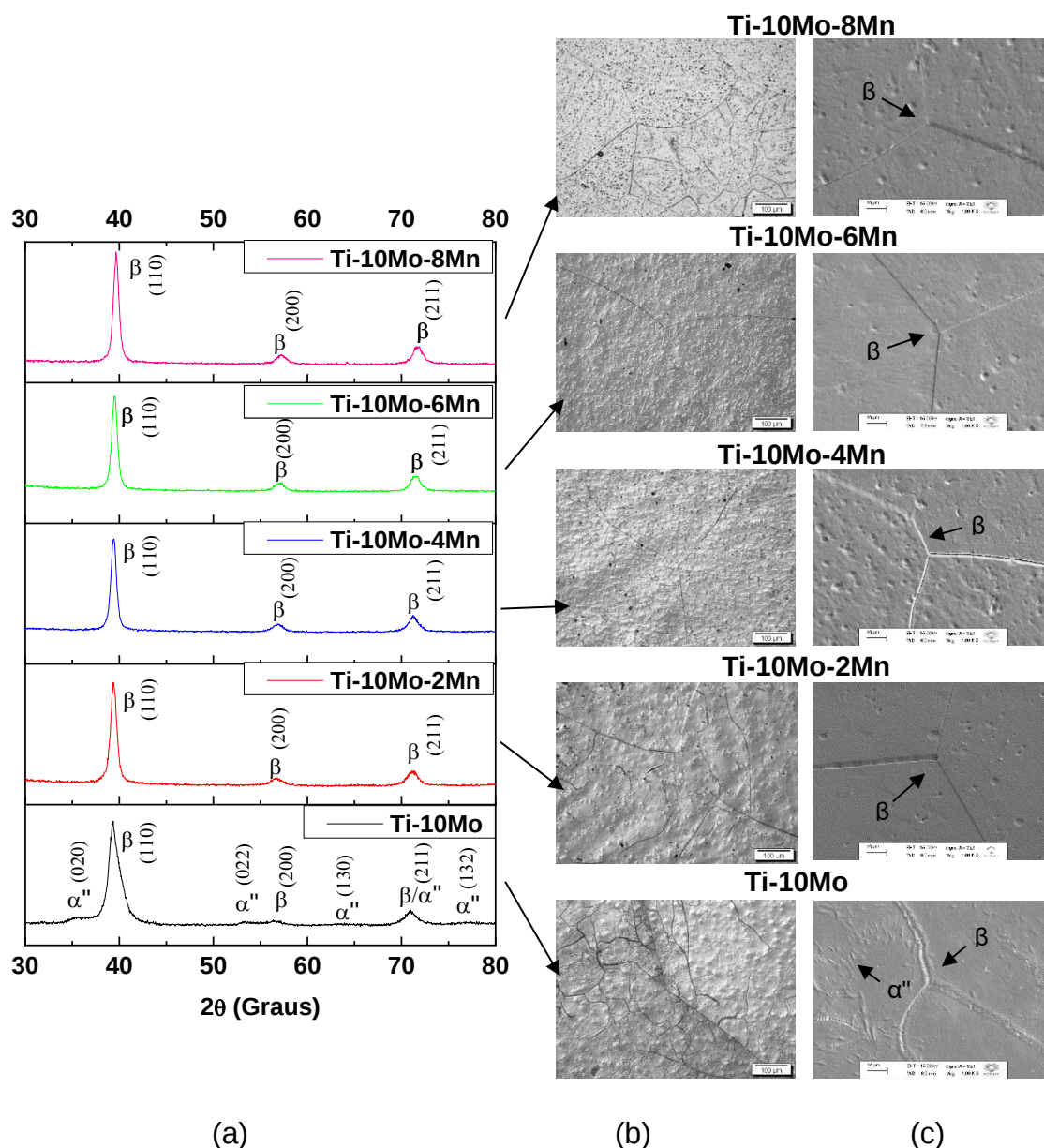
**Figura 16** - Comparação da densidade das ligas de estudo com as ligas comerciais.

A caracterização química das amostras apresentou uma boa qualidade em relação à estequiometria, com valores experimentais próximos aos esperados teoricamente. Indicando que os lingotes foram bem-preparados, aptos para dar continuidade ao trabalho.

A Figura 17 apresenta os difratogramas de raios X (a) e as micrografias obtidas por MO (b) e MEV (c) das amostras na condição bruta de fusão (#0).

No gráfico de DRX da liga Ti-10Mo foi observado picos da fase  $\alpha''$  ortorrômbica com predominância da fase  $\beta$ , pelo refinamento de Rietveld obtemos aproximadamente 89 % de fase  $\beta$  e aproximadamente 11 % de fase  $\alpha''$ . O estudo de Oliveira e colaboradores (OLIVEIRA; ALEIXO; CARAM; GUASTALDI, 2007) também observou a presença dessas duas fases na liga fundida, corroborando com o presente trabalho. E para as outras ligas, com a adição do Mn (Ti-10Mo-(2, 4, 6 e 8)Mn), são observados apenas picos característicos da fase  $\beta$  que confirma a teoria do orbital molecular, conforme aumenta a quantidade de Mn estabiliza a fase  $\beta$  presente no sistema. (CORREA; VICENTE; ARAÚJO; LOURENÇO *et al.*, 2015).

Nas imagens de MO e MEV, aparecem apenas contornos de grãos provenientes da fase  $\beta$ , característico de ligas de Ti com predominância dessa fase (CORREA; VICENTE; ARAÚJO; LOURENÇO *et al.*, 2015). Os grãos apresentam formatos irregulares e contornos parcialmente curvos, característica de um sistema que ainda não passou pelo processo de homogeneização. No interior dos grãos é visto concavidades e corrosão por pites, frutos do ataque químico irregular, indicando a presença de tensão interna causada pelo gradiente de resfriamento do processo de fusão (ARAÚJO; BUZALAF; GRANDINI, 2016). As micrografias corroboram os resultados de DRX e com os estudos teóricos iniciais, que previam que as ligas seriam  $\beta$ .

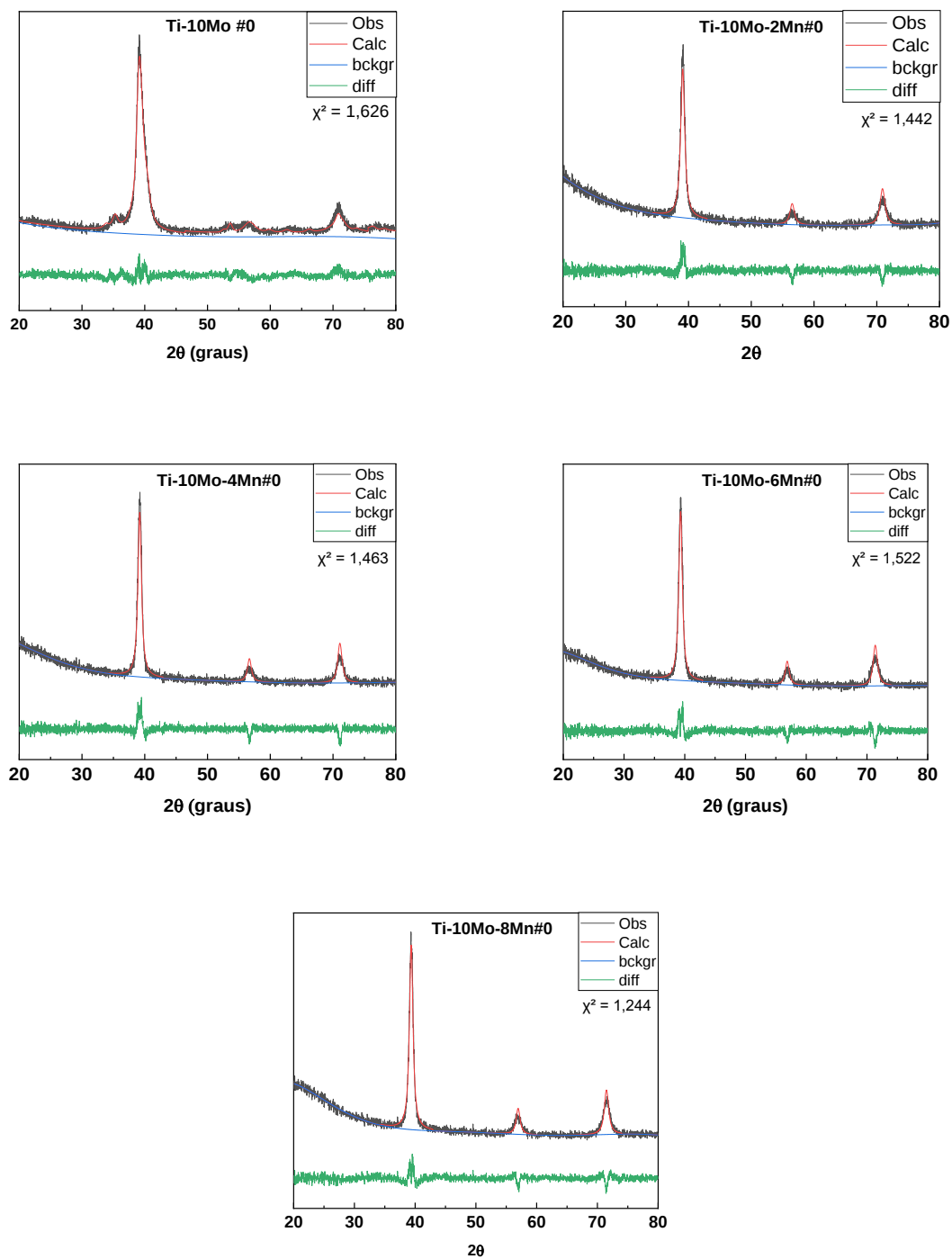


**Figura 17** – (a) Difratomogramas de raios X, (b) MO com ampliação de 200x e (c) MEV com ampliação de 1000x, para as ligas Ti-10Mo-xMn na condição bruta de fusão.

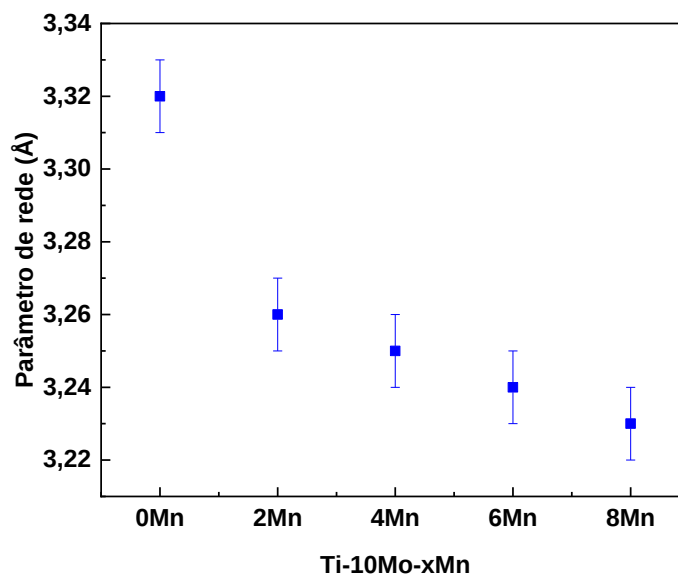
Na Figura 18 são apresentados os resultados do refinamento de Rietveld para os difratogramas das ligas. A linha em preto indica os dados experimentais em cada difratograma, a linha vermelha indica a intensidade calculada pelo refinamento, a linha azul mostra o *background* e a linha verde mostra o resíduo, que é a diferença entre a intensidade experimental e a calculada, e quanto mais reta essa linha está, melhor o refinamento (QUADROS; KURODA; SOUSA; DONATO *et al.*, 2019). Nos gráficos as linhas em preto e em vermelho ficaram próximas uma da outra, sendo uma boa

aproximação entre as intensidades experimentais e calculadas, o que indica um bom refinamento dos dados. Nos gráficos da figura 18 também estão apresentados os valores do parâmetro estatístico  $\chi^2$  ou "*goodness of fit*", sendo o quociente entre a intensidade experimental e o calculado, que verifica a convergência do refinamento, esse valor deve ficar abaixo de 2 indicando que o refinamento realizado foi eficiente (LARSON; VON DREELE, 1994; QUADROS; KURODA; SOUSA; DONATO *et al.*, 2019; TOBY, 2012).

Na Figura 19 está apresentado o parâmetro de rede da fase  $\beta$  encontrado com o refinamento de Rietveld. O parâmetro de rede diminuiu com o aumento da concentração de Mn nas ligas. Isso se deu pois o raio atômico do Ti (1,45 Å) é maior que o raio atômico do Mn (1,12 Å) (CALLISTER JR., 2016). Nas cinco concentrações a quantidade de Mo (raio atômico 1,36 Å) foi mantida fixa, substituindo então átomos de raio maior (átomos de Ti) por átomos de raio menor (átomos de Mn), tornando assim o parâmetro de rede inversamente proporcional à quantidade de Mn. O que corrobora com o trabalho do YANG e colaboradores, que diz que o parâmetro de rede diminui quase linearmente com o aumento dos teores de Mn, Ni e W (YANG; ZHANG; SUN; HU *et al.*, 2020). O parâmetro de rede da liga Ti-10Mo ficou aproximadamente com o mesmo valor do parâmetro de rede do Ti (CCC = 3,32 Å), conforme apresentado na Tabela 1. Isso ocorreu pois provavelmente a segunda fase ( $\alpha''$ ) está interferindo no parâmetro de rede e não permitindo que ele diminua, o que se era esperado pelo raio atômico do Mo ser menor que do Ti.



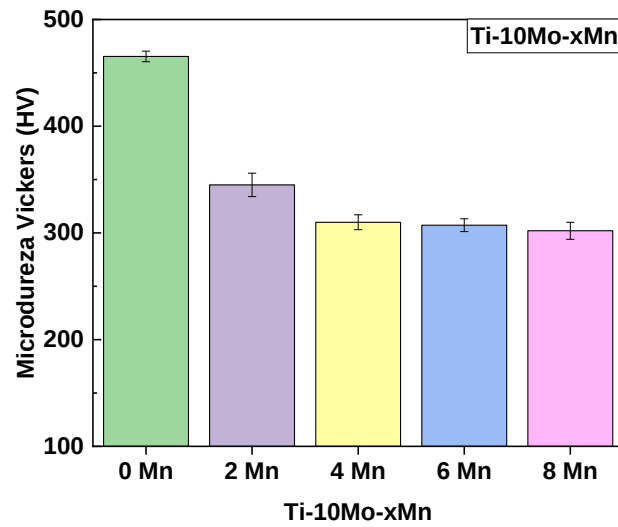
**Figura 18** - Refinamento de Rietveld para os difratogramas de raios X das amostras das ligas Ti-10Mo-xMn na condição bruta de fusão (#0) com o parâmetro de mérito do refinamento.



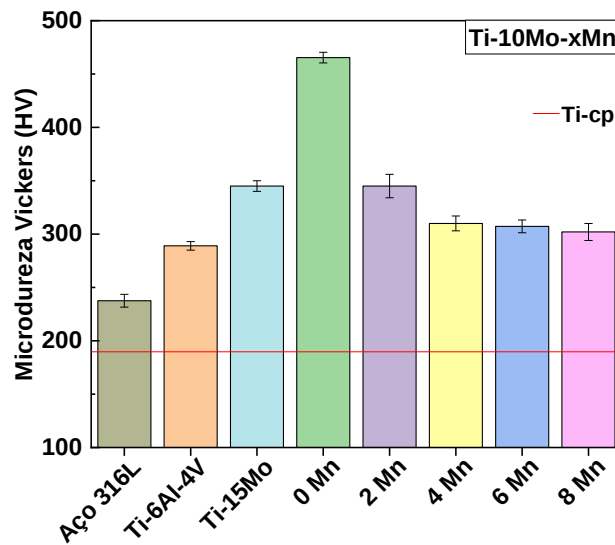
**Figura 19** - Parâmetro de rede da fase  $\beta$  das ligas Ti-10Mo-xMn na condição bruta de fusão (#0).

Na Figura 20 são apresentados os resultados de dureza das ligas Ti-10Mo-xMn. Em ligas de Ti, é conhecido que ligas do tipo  $\beta$  apresentam baixo valor de dureza (KURODA; QUADROS; ARAÚJO; AFONSO *et al.*, 2019). Na liga Ti-10Mo houve endurecimento por precipitação de fase. Outro motivo da dureza ser maior é que esta liga se apresentou bifásica, as demais apresentou apenas fase  $\beta$ . Fases distintas podem ser barreiras para os movimentos das discordâncias, portanto a liga com apenas uma fase tende a ter uma dureza menor (KURODA; QUADROS; AFONSO; GRANDINI, 2021).

A figura 21 compara o valor de dureza das ligas estudadas com as ligas utilizadas comercialmente. As ligas ficaram com valores próximos das comerciais e todas elas ficam com valores acima do Ti-cp, por conterem outros elementos de liga adicionados ao Ti e esse aumento se dá pelo endurecimento por solução sólida.



**Figura 20** - Dureza das ligas Ti-10Mo-xMn na forma bruta de fusão.

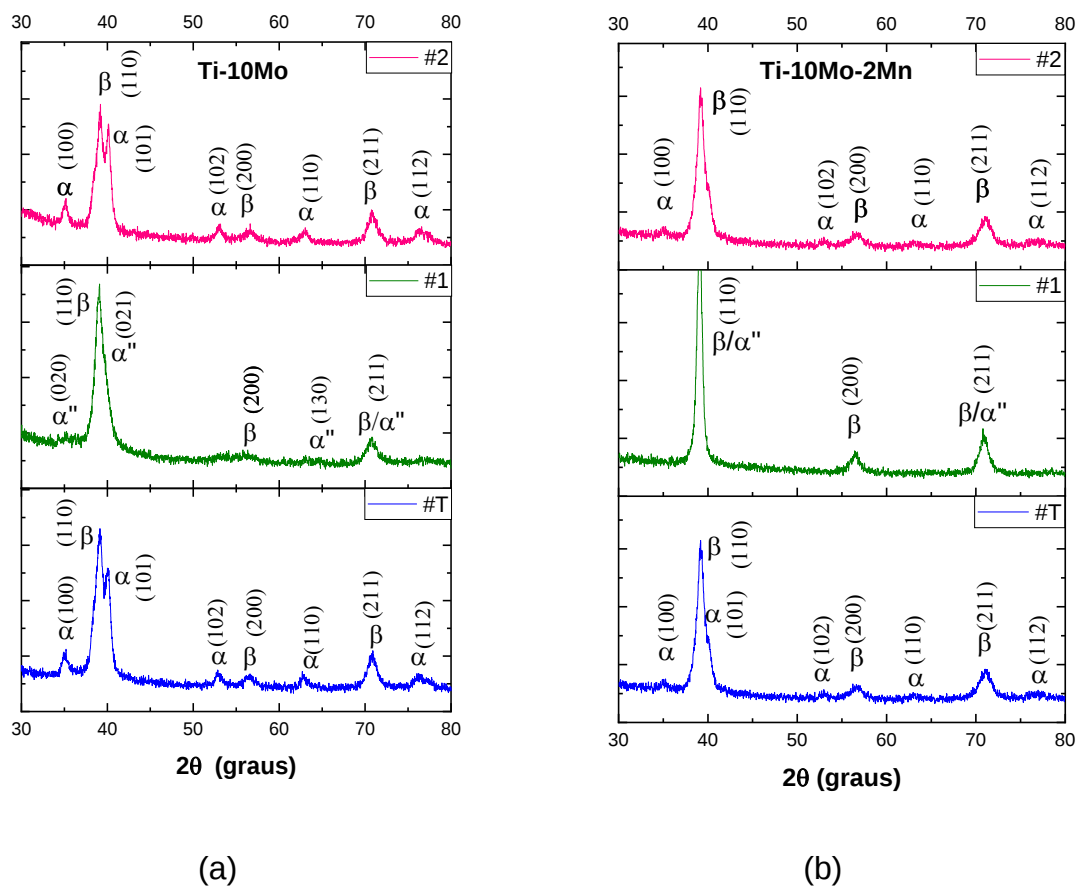


**Figura 21** - Dureza das ligas Ti-10Mo-xMn na forma bruta de fusão em comparação com algumas ligas usadas comercialmente (CARDOSO; DE ALMEIDA; CORRÊA; ZAMBUZZI *et al.*, 2022).

### 4.3. Tratamentos Térmicos de homogeneização, laminação e recozimento

Com base na nomenclatura estabelecida para as condições de processamento, lembra-se: o termo #T refere-se ao tratamento térmico de homogeneização, #1 ao processo de laminação a quente e #2 tratamento térmico de recozimento (alívio de tensões).

Nas Figuras de 22 a 24 e de 26 a 30, são apresentados os difratogramas de raios X e as micrografias obtidas por MO e MEV para as amostras: Ti-10Mo, Ti-10Mo-2Mn, Ti-10Mo-4Mn, Ti-10Mo-6Mn e Ti-10Mo-8Mn, variando as condições de processamento.



**Figura 22** - Difratogramas de raios X das ligas Ti-10Mo (a) e Ti-10Mo-2Mn (b), em todas as condições de processamento.

Os gráficos de DRX apresentados na Figura 22 mostram que as ligas tiveram um comportamento semelhante em relação aos tratamentos termomecânicos, se comportando como  $\beta$  metaestáveis. Na condição #T, picos das fases  $\beta$  e  $\alpha$  foram observados, já na condição #1 os picos ficaram mais intensos, observando-se o aumento da quantidade de fase  $\beta$  e com o resfriamento rápido teve uma possível transformação de  $\beta \rightarrow \alpha''$ . Essa fase se forma em duas condições: quando se tem taxas de resfriamento rápido ou quando há aplicação de forças mecânicas externas (YUMAK; ASLANTAŞ, 2020). No processo de laminação encontramos essas duas condições.

Kuroda e colaboradores também observaram a formação da fase  $\alpha''$  após um tratamento térmico seguido de resfriamento rápido. Sabe-se da literatura que em ligas de Ti quando se realiza um tratamento térmico com resfriamento rápido a partir do campo  $\beta$  pode estimular a formação da fase martensita  $\alpha''$ . Essa fase se forma pela falta de tempo hábil durante o resfriamento, o que dificulta o rearranjo dos átomos em formarem a fase  $\beta$ , produzindo distorções na estrutura cristalina (COLLINGS, 1984; KURODA; QUADROS; ARAÚJO; AFONSO *et al.*, 2019).

Na condição #2, o TT retirou as tensões internas provenientes do processo mecânico da laminação a quente e a taxa de resfriamento foi lenta e controlada, permitindo que ocorresse as seguintes transformações de fase:  $\beta \rightarrow \alpha$  e  $\alpha'' \rightarrow \alpha$  (KURODA; QUADROS; ARAÚJO; AFONSO *et al.*, 2019).

As Tabelas 7 e 8 apresentam os resultados do refinamento de Rietveld com as porcentagens de fase para as ligas Ti-10Mo e Ti-10Mo-2Mn, em todas as condições de processamento estudadas. Observa-se a presença da fase  $\alpha$  na condição #T e #2, e a fase  $\alpha''$  na condição #1, mas que não foram detectados nos difratogramas de raios X, possivelmente podendo estar em quantidades abaixo do limite de detecção do equipamento.

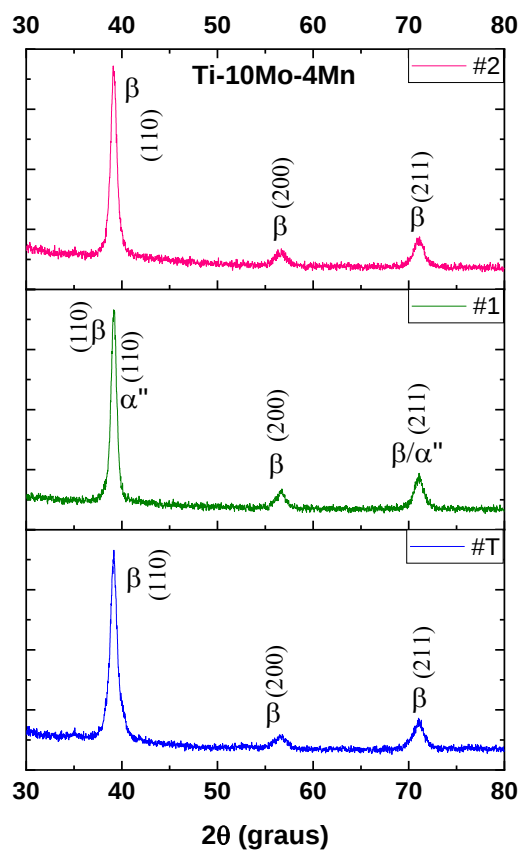
**Tabela 7** – Análise quantitativa de fases e parâmetro de mérito do refinamento de Rietveld para a liga Ti-10Mo-0Mn, em todas as condições de processamento.

| 0Mn | $\chi^2$ | $\beta$ | $\alpha$ | $\alpha''$ |
|-----|----------|---------|----------|------------|
|     |          | % fase  | % fase   | % fase     |
| #T  | 1,279    | 68      | 32       | -          |
| #1  | 1,125    | 74      | -        | 26         |
| #2  | 1,337    | 67      | 33       | -          |

**Tabela 8** - Análise quantitativa de fases e parâmetro de mérito do refinamento de Rietveld para a liga Ti-10Mo-2Mn, em todas as condições de processamento.

| 2Mn | $\chi^2$ | $\beta$ | $\alpha$ | $\alpha''$ |
|-----|----------|---------|----------|------------|
|     |          | % fase  | % fase   | % fase     |
| #T  | 1,203    | 88      | 12       | -          |
| #1  | 1,540    | 92      | -        | 8          |
| #2  | 1,278    | 77      | 23       | -          |

Na Figura 23 estão os difratogramas para a liga Ti-10Mo-4Mn nas três condições de processamento, onde se observa apenas picos referentes à fase  $\beta$ . A Tabela 9 apresenta os resultados do refinamento de Rietveld com as porcentagens de fase para a liga Ti-10Mo-4Mn, em todas as condições de processamento estudadas. Também se observa a presença da fase  $\alpha$  na condição #T e #2 e a fase  $\alpha''$  na condição #1, mas que não foram detectados nos difratogramas de raios X.



**Figura 23** – Difratogramas de raios X para a ligas Ti-10Mo-4Mn em todas as condições de processamento.

**Tabela 9** - Análise quantitativa de fases e parâmetro de mérito do refinamento de Rietveld para a liga Ti-10Mo-4Mn, em todas as condições de processamento.

| 4Mn | $\chi^2$ | $\beta$ | $\alpha$ | $\alpha''$ |
|-----|----------|---------|----------|------------|
|     |          | % fase  | % fase   | % fase     |
| #T  | 1,272    | 94      | 6        | -          |
| #1  | 1,255    | 95      | -        | 5          |
| #2  | 1,354    | 89      | 11       | -          |

Na Figura 24 são apresentados os difratogramas de raios X para as ligas Ti-10Mo-6Mn e Ti-10Mo-8Mn nos diferentes tratamentos termomecânicos. Os resultados de raios X acusaram apenas picos da fase  $\beta$ , sendo visível apenas um pico da fase

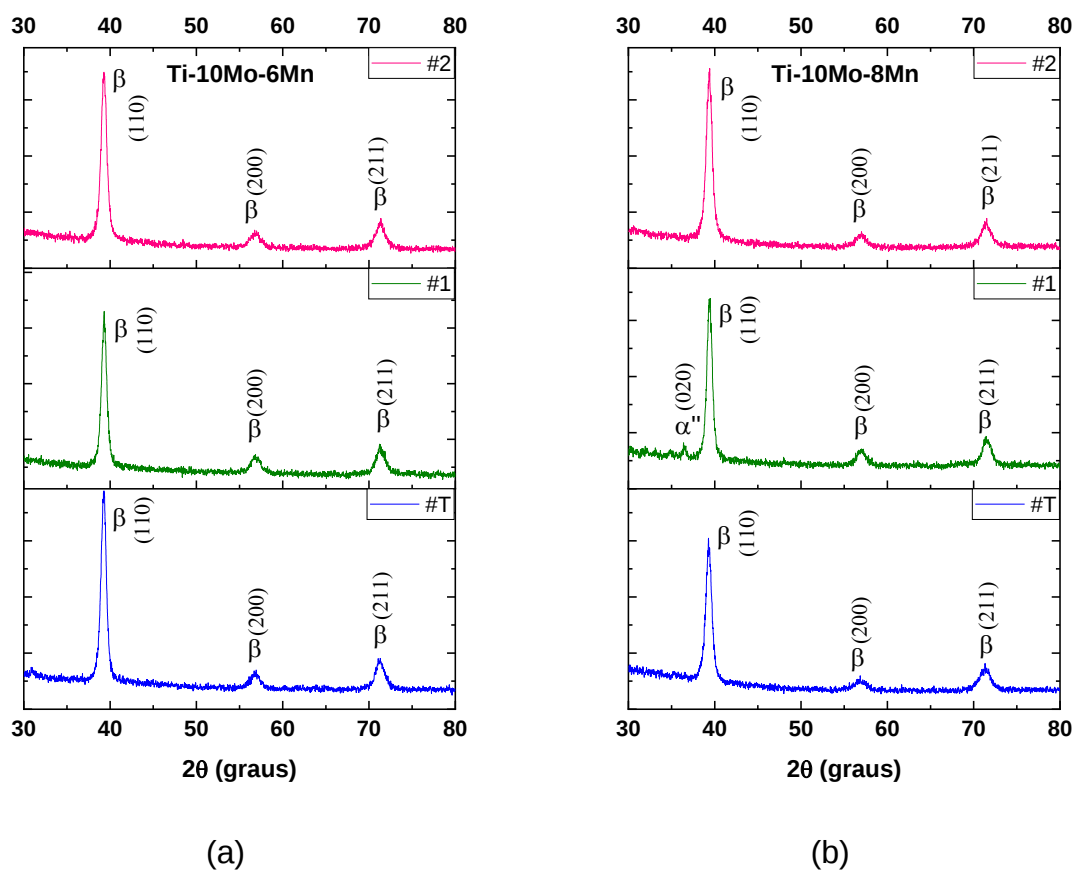
$\alpha''$  na liga laminada com aproximadamente 8% de concentração de Mn. Nas Tabelas 10 e 11 são apresentados os resultados do refinamento de Rietveld com as porcentagens de fase para as ligas Ti-10Mo-6Mn e Ti-10Mo-8Mn, em todas as condições de processamento estudadas. Observa-se a presença da fase  $\alpha$  na condição #2 e a fase  $\alpha''$  na condição #1, mas que não foram detectados nos difratogramas de raios X.

**Tabela 10** - Análise quantitativa de fases e parâmetro de mérito do refinamento de Rietveld para a liga Ti-10Mo-6Mn, em todas as condições de processamento.

| 6Mn | $\chi^2$ | $\beta$ | $\alpha$ | $\alpha''$ |
|-----|----------|---------|----------|------------|
|     |          | % fase  | % fase   | % fase     |
| #T  | 1,094    | 100     | -        | -          |
| #1  | 1,233    | 96      | -        | 4          |
| #2  | 1,024    | 92      | 8        | -          |

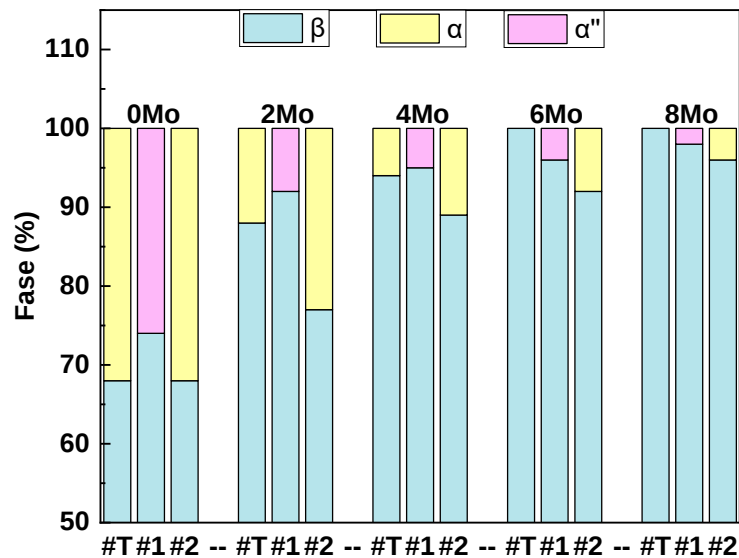
**Tabela 11** - Análise quantitativa de fases e parâmetro de mérito do refinamento de Rietveld para a liga Ti-10Mo-8Mn, em todas as condições de processamento.

| 8Mn | $\chi^2$ | $\beta$ | $\alpha$ | $\alpha''$ |
|-----|----------|---------|----------|------------|
|     |          | % fase  | % fase   | % fase     |
| #T  | 1,324    | 100     | -        | -          |
| #1  | 1,336    | 98      | -        | 2          |
| #2  | 1,424    | 96      | 4        | -          |



**Figura 24** - Difratomogramas de raios X para as ligas Ti-10Mo-6Mn (a) e Ti-10Mo-8Mn (b), em todas as condições de processamento.

Analisando a Figura 25 pode-se observar que a quantidade de fase  $\beta$  foi aumentando com o aumento da porcentagem de Mn, as ligas com mais quantidade de fase  $\beta$  foram se tornando menos sensíveis aos tratamentos térmicos.



**Figura 25** - Análise quantitativa de fases para as ligas do sistema Ti-10Mo-xMn, na condições de processamento.

Nas Figuras de 26 a 30, são apresentadas as MO (à esquerda) com uma ampliação de 500x e as MEV (à direita) com ampliação de 3000x, para as ligas Ti-10Mo, Ti-10Mo-2Mn, Ti-10Mo-4Mn, Ti-10Mo-6M e Ti-10Mo-8M, em todas as condições de processamento.

Nas amostras na condição homogeneizada (#T), observa-se contornos de grãos de fase  $\beta$  e estruturas aciculares da fase  $\alpha$  no interior do grão e nos contornos. É possível observar o encontro de três grãos com ângulos de aproximadamente  $120^\circ$  entre eles, valor que nos indica uma estabilidade energética entre os contornos adjacentes. Indicando que o tratamento térmico, deu condição necessária para que se homogeneizasse o material de forma eficaz (ABBASCHIAN; REED-HILL, 2009).

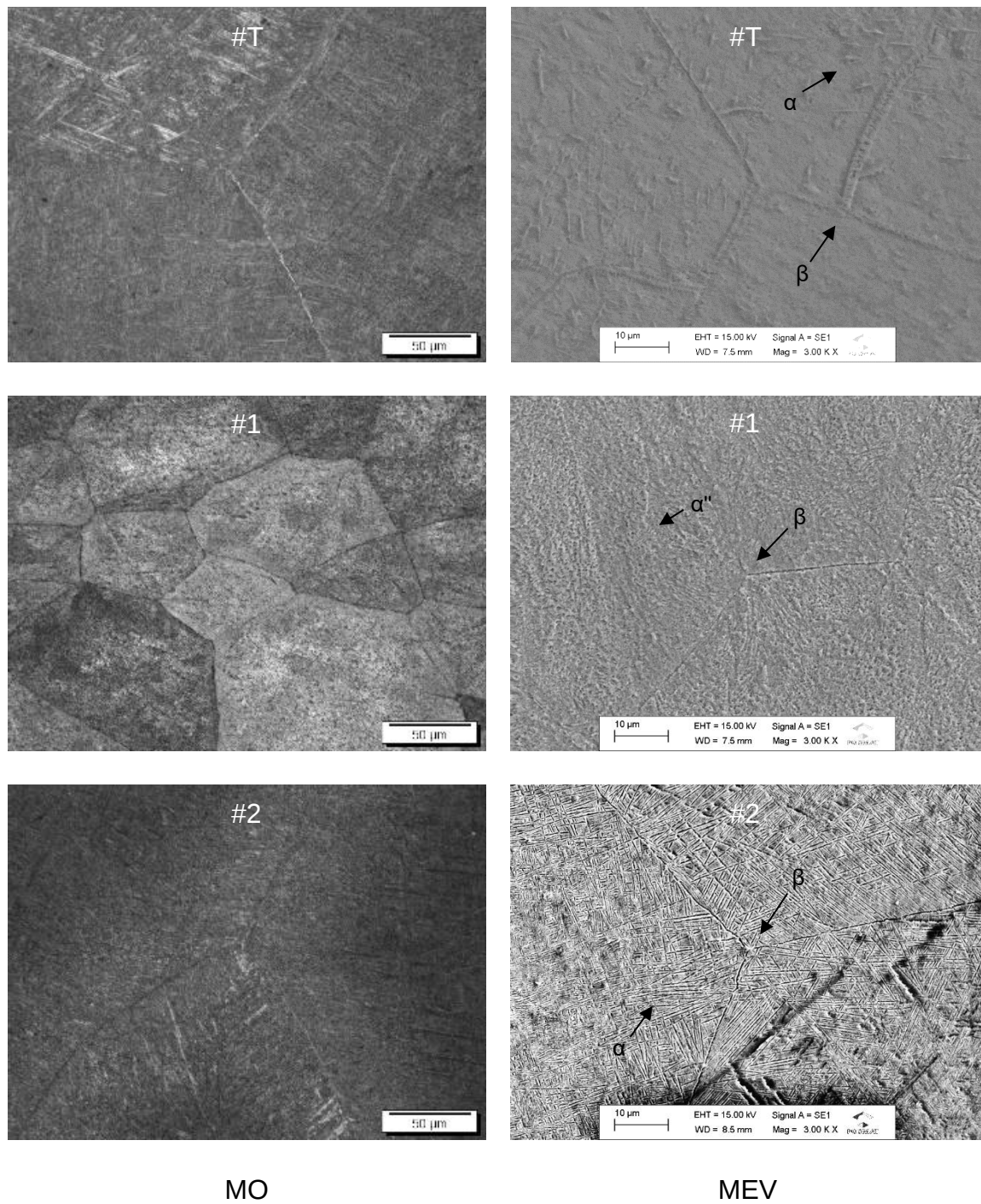
Na condição laminada as micrografias apresentam contornos de grãos oriundos da fase  $\beta$  e estruturas aciculares mais finas, indicando a presença da fase martensítica  $\alpha''$ . Nessa condição, as amostras passaram por um processo mecânico sofrendo uma força externa, quebrando os grãos e os deixando com formatos irregulares, tamanhos variados e com uma orientação preferencial no sentido da deformação mecânica,

aumentando a tensão interna nas amostras (LOURENÇO; PONTES; GRANDINI, 2022).

Na condição recozida, tem-se grãos indicativos de fase  $\beta$  e estruturas aciculares da fase  $\alpha$ . O tratamento térmico de recozimento promoveu a recristalização dos materiais (LOURENÇO; PONTES; GRANDINI, 2022).

Tais resultados vem corroborar os resultados obtidos por difração de raios X.

## Ti-10Mo

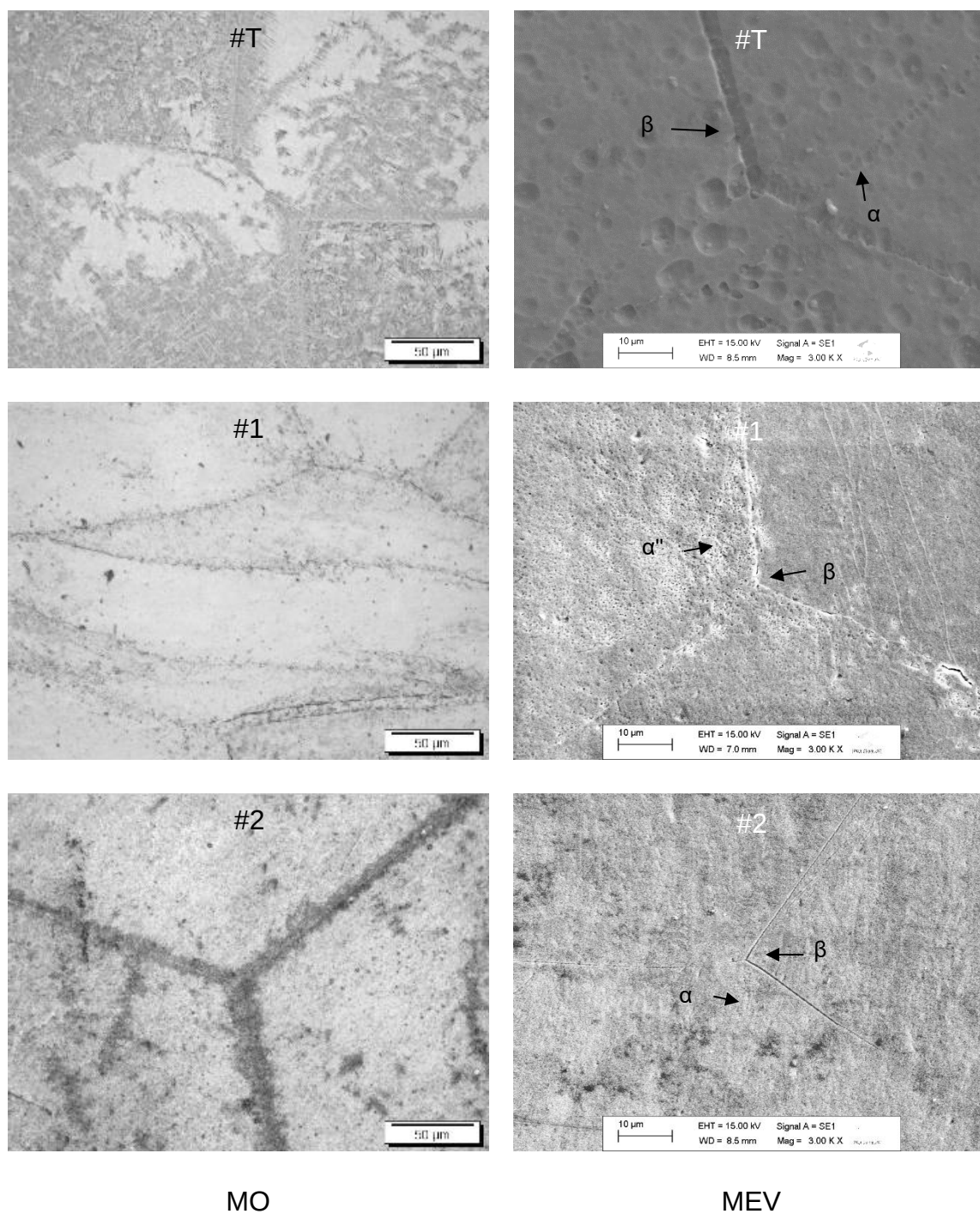


MO

MEV

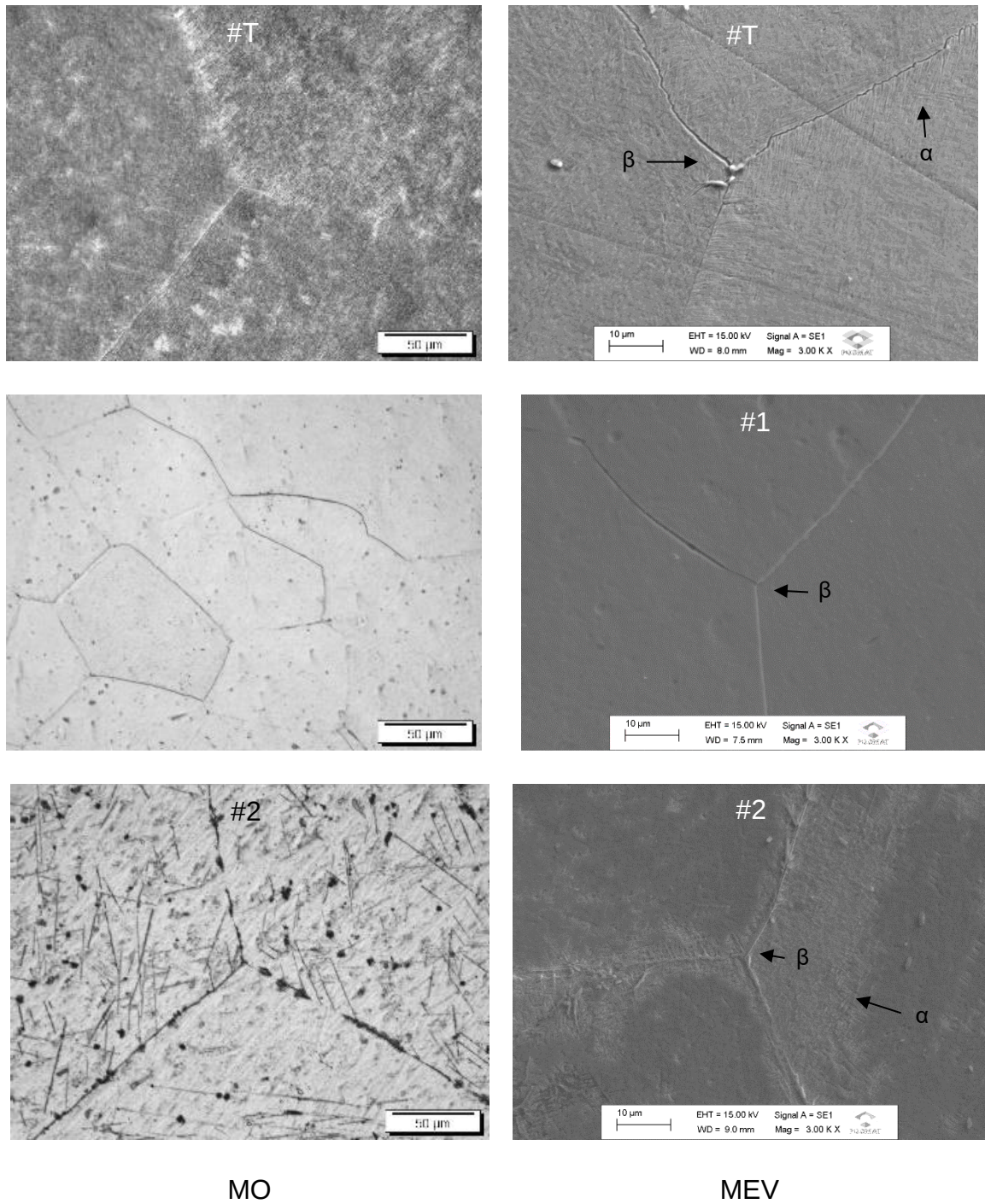
**Figura 26** – Micrografias das ligas Ti-10Mo nas condições: #T, #1 e #2. À esquerda MO e à direita MEV.

## Ti-10Mo-2Mn



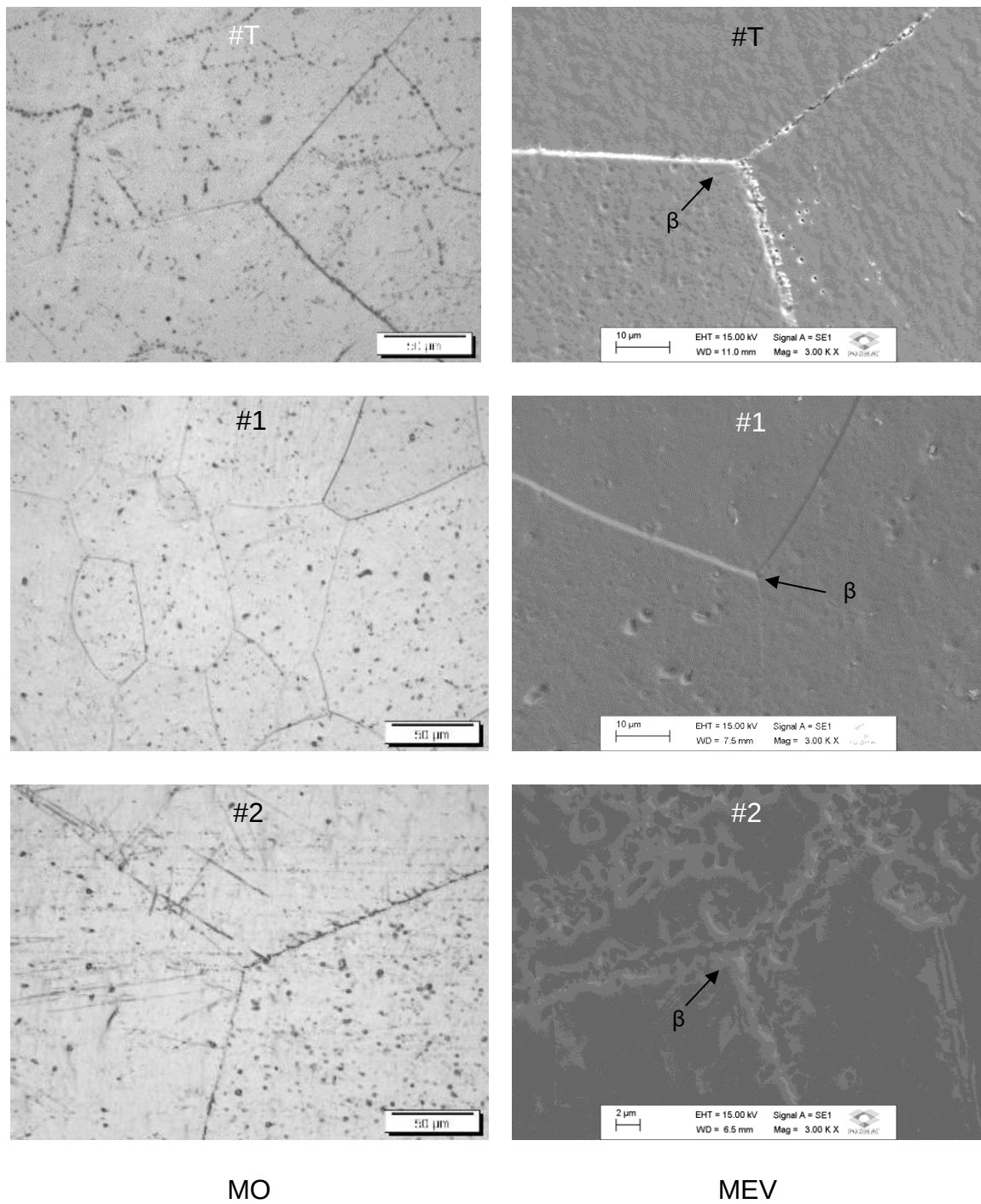
**Figura 27** - Micrografias das ligas Ti-10Mo-2Mn nas condições: #T, #1 e #2. À esquerda MO e à direita MEV.

## Ti-10Mo-4Mn



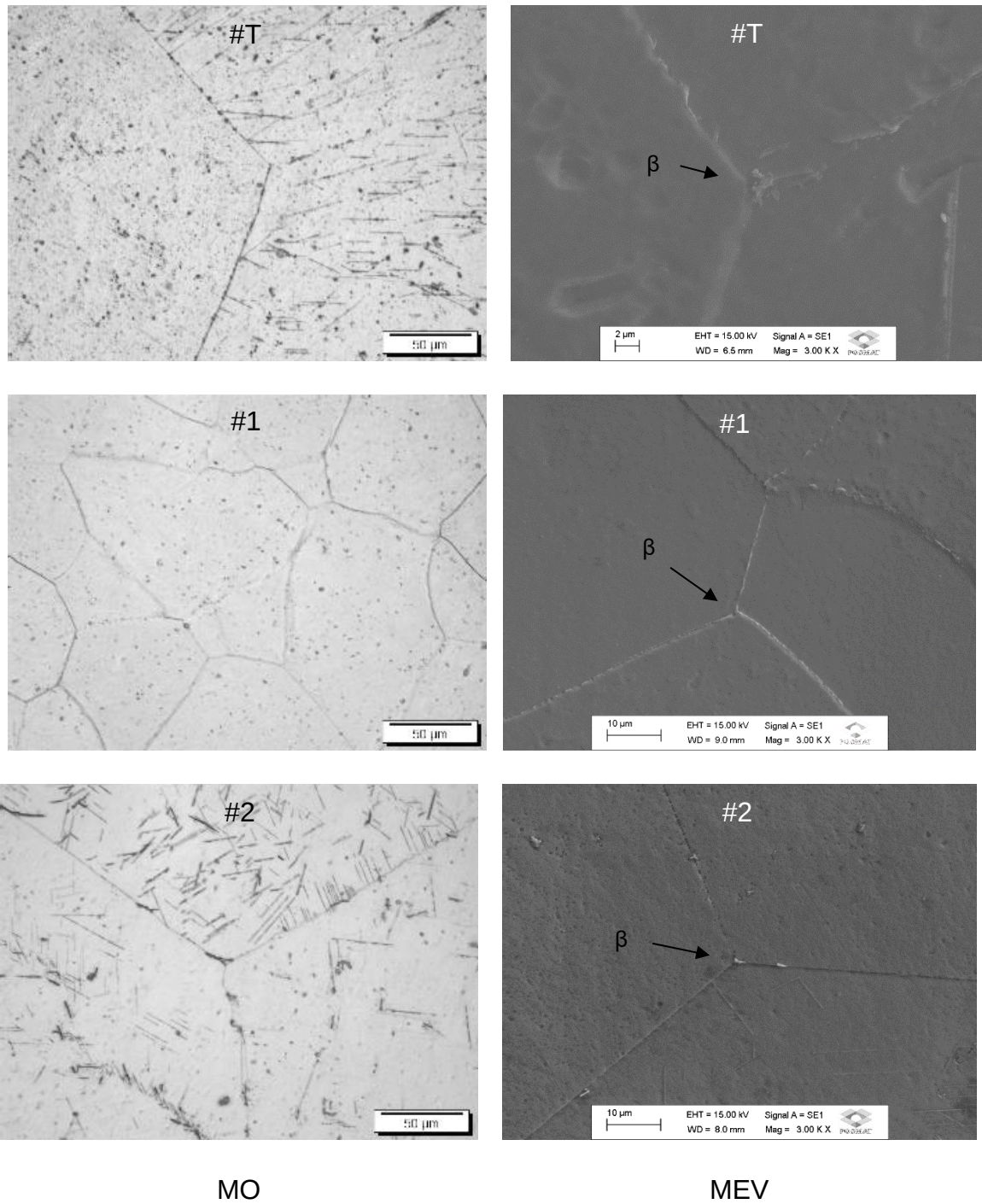
**Figura 28** - Micrografias das ligas Ti-10Mo-4Mn nas condições: #T, #1 e #2. À esquerda MO e à direita MEV.

## Ti-10Mo-6Mn



**Figura 29** - Micrografias das ligas Ti-10Mo-6Mn nas condições: #T, #1 e #2. À esquerda MO e à direita MEV.

# Ti-10Mo-8Mn



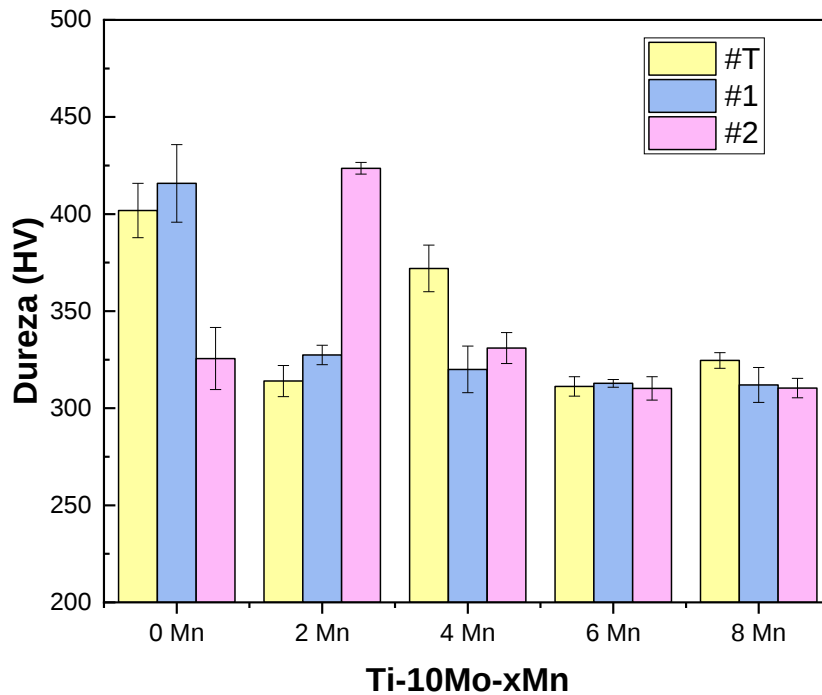
**Figura 30** - Micrografias das ligas Ti-10Mo-8Mn nas condições: #T, #1 e #2. À esquerda MO e à direita MEV.

Materiais biomédicos devem apresentar valores de dureza adequados para a finalidade de sua aplicação. Se tiverem valores altos em relação ao tecido implantado, pode ocasionar desgaste no tecido. Outro ponto importante no estudo de dureza, é que o material deve ser de fácil manuseio, para que assim possa ser moldado na geometria necessária. Com valores altos de dureza, esse material se torna duro e quebradiço, dificultando a fabricação de implantes (KURODA; QUADROS; ARAÚJO; AFONSO *et al.*, 2019).

A dureza das ligas do sistema Ti-10Mo-Mn, em todas as condições de processamento é apresentada na Figura 31. Conforme foi aumentando a quantidade de Mn nas ligas, também foi aumentando a quantidade de fase  $\beta$  presente. Observa-se que o valor de dureza experimenta uma queda conforme foi aumentando a porcentagem de fase  $\beta$  nas ligas. De acordo com Kuroda e colaboradores (KURODA; QUADROS; AFONSO; GRANDINI, 2021), a estrutura cristalina com maior valor de dureza é a fase  $\omega$ , seguida da  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$  e por fim, com menor valor, é a fase  $\beta$ .

Para a liga Ti-10Mo, as condições #T e #1 apresentaram valores de dureza bem próximos, levando em consideração a barra de erros. Já na condição #2, houve a diminuição do valor de dureza, o TT de recozimento aliviou a tensão interna adquirida no processo mecânico de laminação, diminuindo sua dureza. A liga Ti-10Mo-2Mn apresentou o mesmo comportamento da liga anterior, salvo a condição recozida que teve um aumento brusco no seu valor, aumento esse que pode indicar a presença da fase  $\omega$  (KURODA; PEDROSO; PONTES; GRANDINI, 2021; KURODA; QUADROS; ARAÚJO; AFONSO *et al.*, 2019), sendo indicado fazer uma investigação posterior para confirmar a aparição desta fase. Na liga Ti-10Mo-4Mn o valor da dureza experimenta uma queda da condição homogeneizada para a laminada, pois a concentração de fase  $\beta$  aumentou, essa fase apresenta menor valor de dureza. Para a condição #2, o recozimento com resfriamento lento aliviou as tensões internas da laminação e transformou a fase  $\alpha''$  em fase  $\alpha$ , fazendo com que o valor da dureza tivesse um pequeno aumento. Para as ligas 6Mn e 8Mn não houve uma variação significativa no valor da dureza, mostrando que para essa propriedade mecânica, essas duas ligas não foram tão sensíveis aos tratamentos termomecânicos, pois possuem predominância de fase  $\beta$  em todas as condições de processamento.

Observa-se, portanto, que a dureza geral das ligas em termos de fases apresentou a seguinte configuração:  $\beta + \alpha'' + (\omega) > \beta + \alpha > \beta$ .

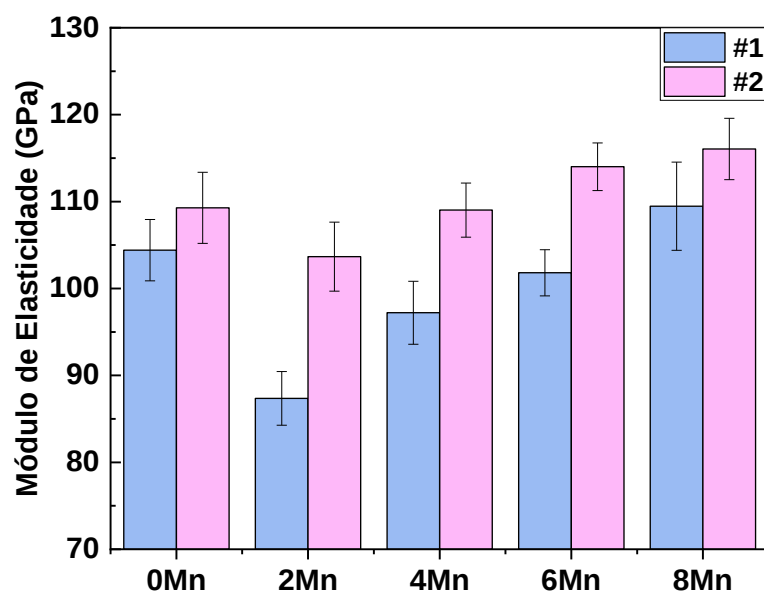


**Figura 31** - Dureza para as ligas Ti-10Mo-xMn, nas condições #T, #1 e #2 em todas as condições de processamento.

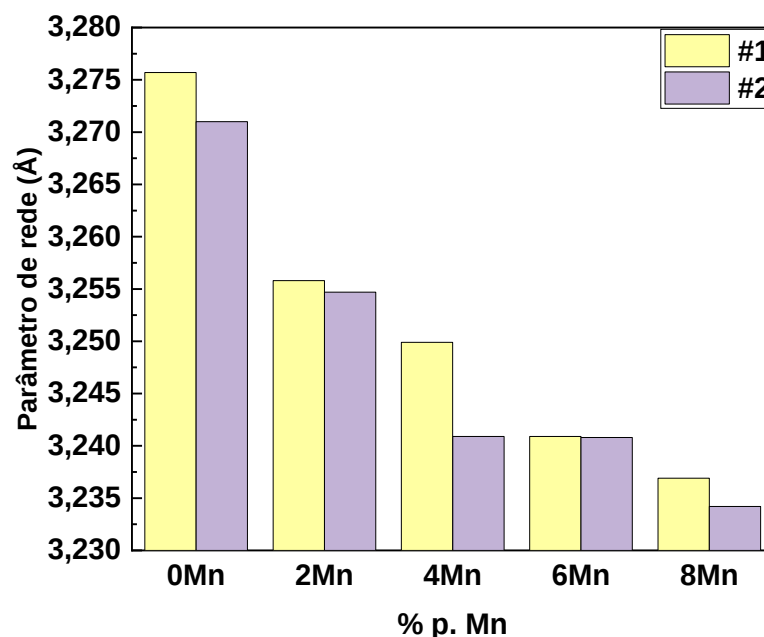
A relação entre a distância entre os átomos e o módulo de elasticidade é conhecida como Lei de Hooke. De acordo com essa lei, o módulo de elasticidade de um material está relacionado à sua rigidez e à distância média entre seus átomos (CALLISTER JR., 2016). Quanto mais rígido, maior é o módulo, portanto menor a deformação elástica que o material irá sofrer (LOURENÇO; PONTES; GRANDINI, 2022). A Figura 32 apresenta o módulo de elasticidade das ligas na condição #1 e #2. Não foi realizado o cálculo do módulo de elasticidade na condição #T devido à inadequação de sua geometria. Para essa análise, é necessário que a amostra apresente um formato regular com faces paralelas.

Observa-se que em todas as concentrações o módulo aumentou da condição #1 para #2. Analisando os parâmetros de rede, que estão apresentados na Figura 33,

observa-se uma diminuição em seu valor, entre as duas condições de processamento. Com o parâmetro de rede diminuindo, há um aumento na energia de ligação atômica, fazendo com que o módulo de elasticidade seja aumentado. Portanto, conclui-se que o módulo de elasticidade é inversamente proporcional ao parâmetro de rede. A condição laminada, para todas as concentrações de Mn, apresenta maior quantidade de fase  $\beta$  em comparação com a condição recozida. É conhecido na literatura, que em ligas de Ti a fase que apresenta maior módulo de elasticidade é a fase  $\omega$ , seguida pelas fases  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$  e por fim com menor módulo, a fase  $\beta$  (KURODA; QUADROS; ARAÚJO; AFONSO *et al.*, 2019). A liga Ti-10Mo-2Mn #2 apresentou valor de módulo aproximado de 87 GPa, menor valor entre as ligas estudadas, sendo propícia para ser utilizada como biomaterial.



**Figura 32** - Módulo de elasticidade para as ligas Ti-10Mo-Mn, variando as condições de processamento.



**Figura 33** - Parâmetro de rede da fase  $\beta$  para as ligas Ti-10Mo-Mn, nas condições laminada e recozida.

#### 4.4. Influência do Elemento Substitucional

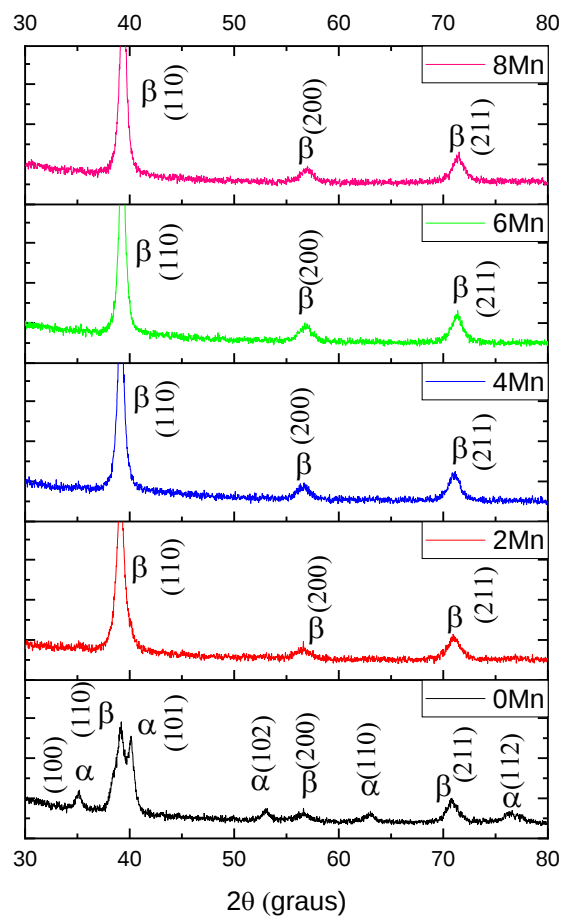
A fim de investigar a influência da adição do elemento Mn no sistema binário Ti-10Mo foi utilizado as ligas na condição recozida, pois nessa condição as amostras estão livres das tensões internas adquiridas no processamento mecânico de laminação a quente.

A Figura 34 apresenta os difratogramas de raios X das ligas na condição recozida, variando a concentração do Mn. O difratograma de raios X da liga Ti-10Mo indica a presença da fase  $\beta$  e da fase  $\alpha$ , que foi retida no resfriamento lento durante o tratamento térmico de recozimento. Para as ligas contendo 2, 4, 6 e 8 % em peso de Mn, os difratogramas de raios X detectaram apenas picos provenientes da fase  $\beta$ . Conforme o Mn foi sendo acrescentado na composição das ligas, os picos foram ficando mais intensos e a porcentagem de fase  $\beta$  foi aumentando e a fase  $\alpha$  foi sendo

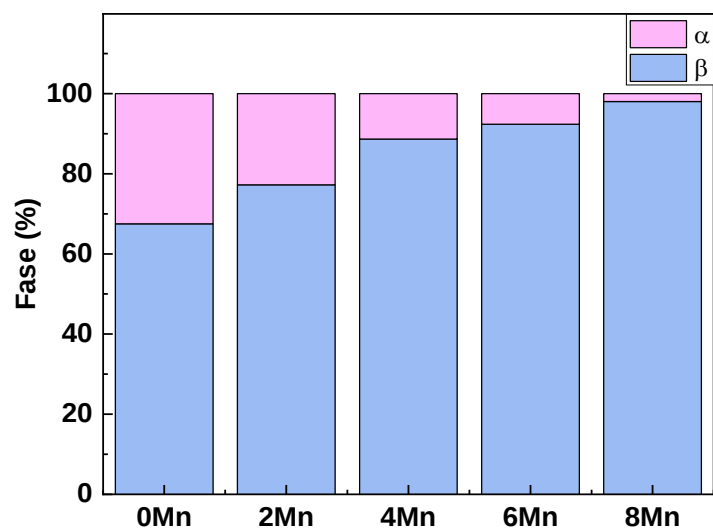
suprimida, como pode ser observado na Figura 35 e na Tabela 12, que apresentam a análise quantitativa de fase das ligas, utilizando o método de Rietveld.

Na Figura 36, são apresentadas as micrografias obtidas por MO (à esquerda) na ampliação de 500x e as micrografias obtidas por MEV (à direita) com uma ampliação de 3000x.

Pode ser observado nas micrografias ópticas, contornos de grãos com formatos mais regulares com ângulos de aproximadamente 120° e estruturas aciculares formadas nos contornos de grãos e em seus interiores, que observando as imagens de MEV foram diminuindo e ficando majoritariamente matriz  $\beta$ , corroborando com a análise quantitativa de fase, obtida a partir do refinamento de Rietveld que está apresentado na Tabela 12. Os baixos valores para  $\chi^2$ , mantendo-se abaixo de 2, indicam um bom refinamento. Também podem ser observadas regiões escuras com pontos, riscos, e manchas semelhantes à corrosão por pites (ARAÚJO; BUZALAF; GRANDINI, 2016). A corrosão desse tipo ocorre após o ataque químico de superfícies polidas, favorecido por tensões internas na superfície, criando regiões onde a cinética química da reação é acelerada.



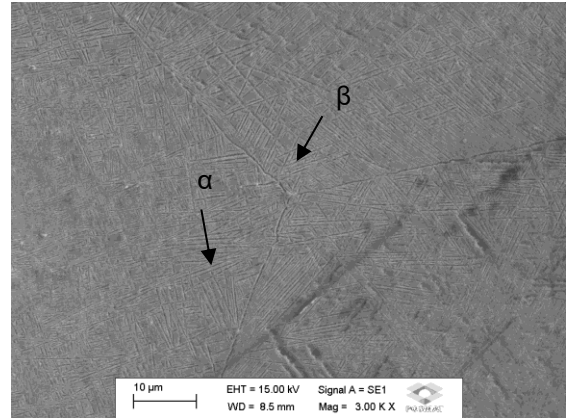
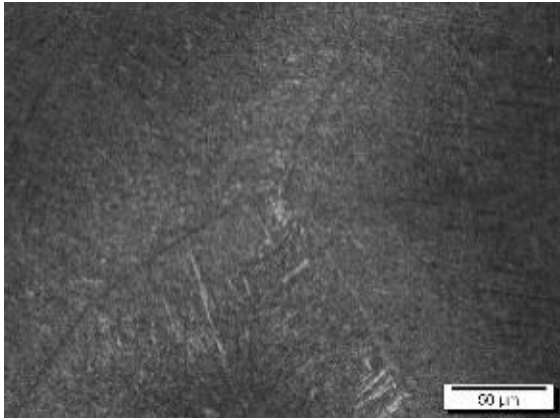
**Figura 34** – Difrátogramas de raios X para as ligas Ti-10Mo-Mn, na condição recozida.



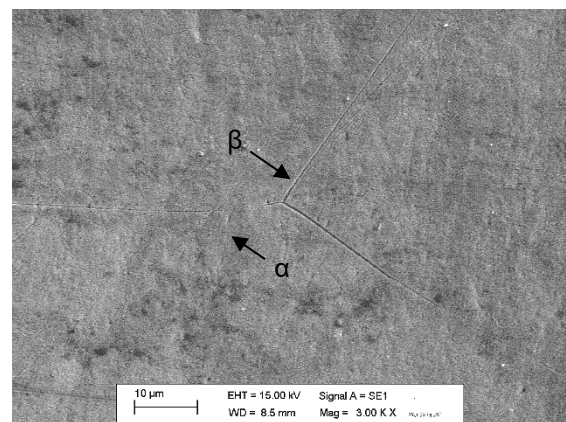
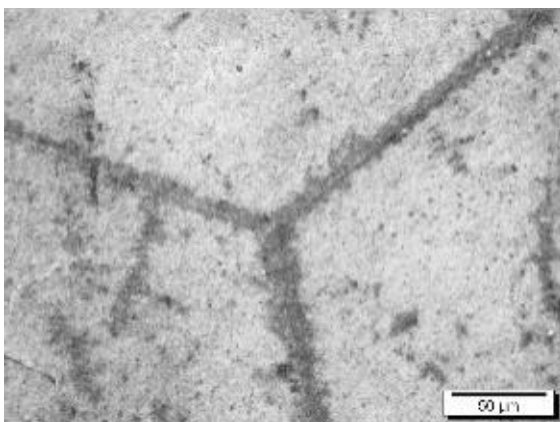
**Figura 35** - Análise quantitativa de fases para as ligas do sistema Ti-10Mo-xMn, na condição recozida.

**Tabela 12** - Análise quantitativa de fase e parâmetros de rede para as ligas do sistema Ti10Mo-Mn, na condição recozida.

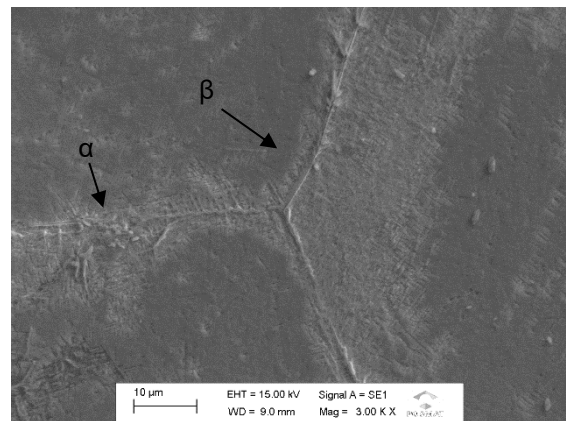
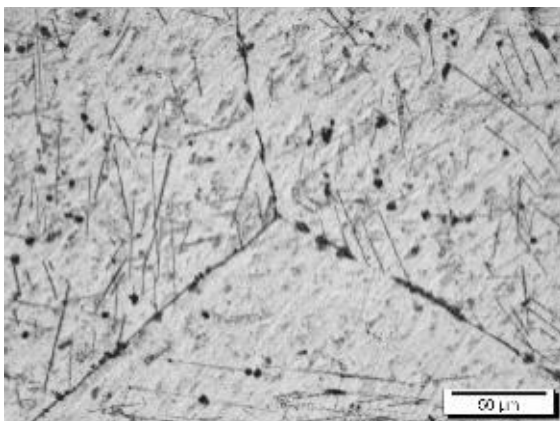
| Concentração | β      |           | α      |
|--------------|--------|-----------|--------|
|              | % fase | a=b=c (Å) | % fase |
| 0Mn          | 67     | 3,2710    | 33     |
| 2Mn          | 77     | 3,2547    | 23     |
| 4Mn          | 89     | 3,2509    | 11     |
| 6Mn          | 92     | 3,2408    | 8      |
| 8Mn          | 98     | 3.2369    | 2      |



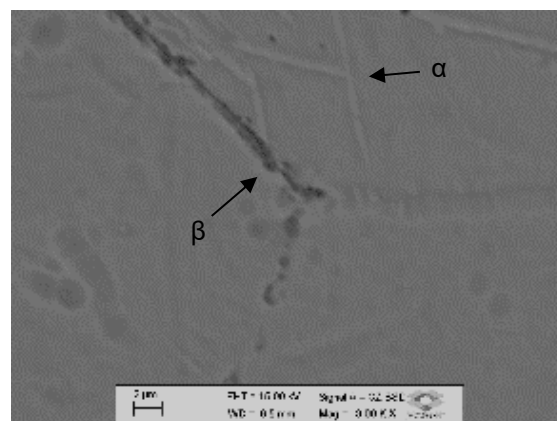
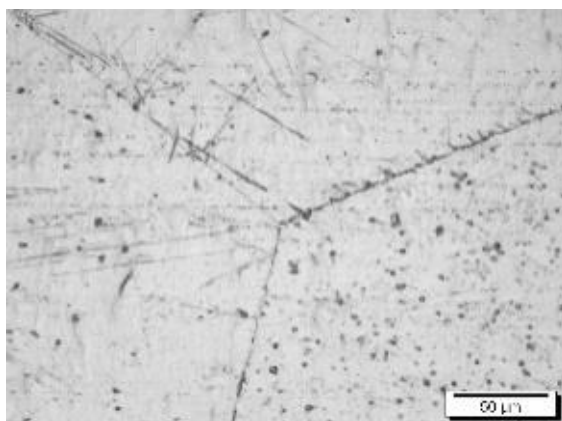
Ti-10Mo



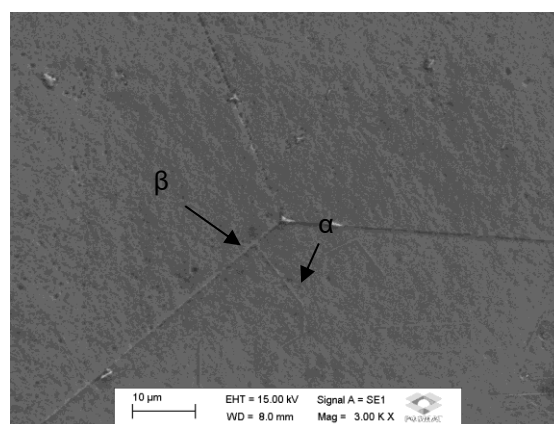
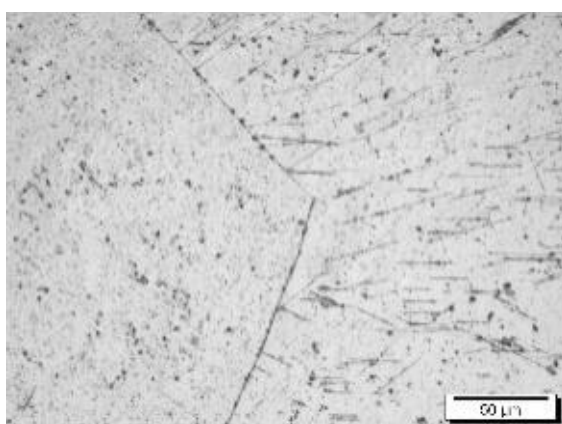
Ti-10Mo-2Mn



Ti-10Mo-4Mn



Ti-10Mo-6Mn



Ti-10Mo-8Mn

(a)

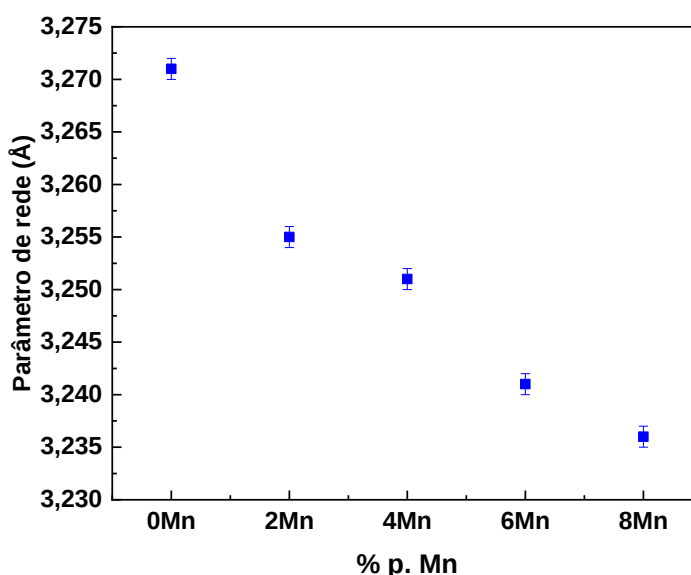
(b)

**Figura 36** – Micrografias para as ligas do sistema Ti-10Mo-Mn, obtidas por MO, com ampliação de 500x (a) e por MEV, com ampliação de 3000x (b).

O raio atômico do Ti tem 1,45 Å e o do Mn 1,12 Å (CALLISTER JR., 2016). Com o aumento da concentração de Mn nas ligas, aconteceu a troca dos átomos de Ti por átomos de Mn e essa diferença ocasionou a diminuição do parâmetro de rede das ligas, como pode ser observado na Figura 37, concordando com o trabalho de Dobromyslov (2003) onde observou que o parâmetro de rede da fase  $\beta$  em ligas binárias Ti-V, Ti-Cr Ti-Mn e Ti-Fe, diminui regularmente com o aumento da concentração do elemento  $\beta$ -estabilizador (DOBROMYSLOV; ELKIN, 2003).

Ashkani e colaboradores usando um aplicativo de software para análise e projeto de materiais de engenharia, JMatPro 7.0 desenvolvido pela empresa britânica Thermotech, Louth, Reino Unido, estudaram a adição de Cu e Al à composição de

ligas de Ti e observou que em ligas metálicas, o módulo de elasticidade está diretamente relacionado à distância interatômica de equilíbrio e a distância interatômica de equilíbrio ao parâmetro de rede. A adição de certos elementos metálicos, como o Mn, pode diminuir a distância interatômica reduzindo o parâmetro de rede. Consequentemente, o módulo de elasticidade aumenta com a diminuição da distância interatômica (ASHKANI; TAVIGHI; KARAMIMOGHADAM; MORADI *et al.*, 2023).



**Figura 37** - Parâmetro de rede da fase  $\beta$  em função da concentração do Mn, para as ligas Ti-10Mo-xMn, após o tratamento térmico de recozimento.

Com o aumento da concentração do Mn, a liga foi aumentando a porcentagem de fase  $\beta$  e diminuindo a quantidade de fase  $\alpha$ . Isso confirma a propriedade do Mn ser um elemento  $\beta$ -estabilizador, quanto maior a quantidade de Mn presente no sistema, mais  $\beta$  a liga foi se tornando, corroborando com as previsões teóricas.

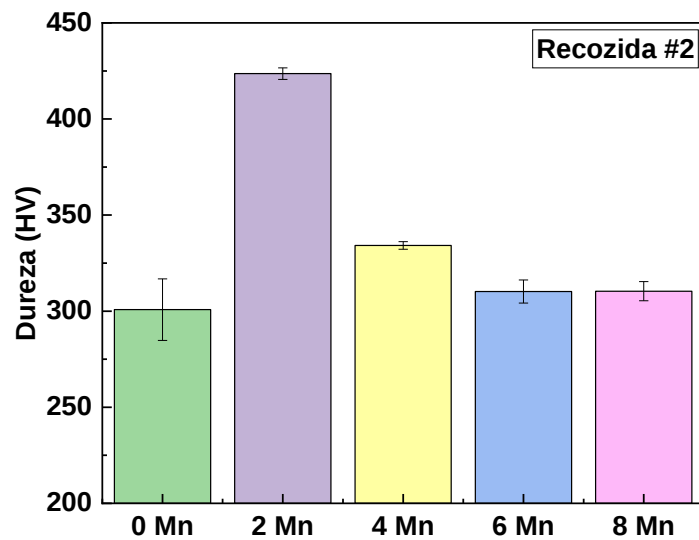
Em ligas de Ti é conhecido que ligas do tipo  $\beta$  tendem a possuir menor valor de dureza comparado com ligas do tipo  $\alpha$  (KURODA; QUADROS; ARAÚJO; AFONSO *et al.*, 2019). Pode-se observar na Figura 38, onde a dureza das ligas é apresentada.

Com o aumento do elemento  $\beta$ -estabilizador houve o aumento na quantidade de fase  $\beta$  presente nas amostras fazendo com que diminuísse o valor da dureza.

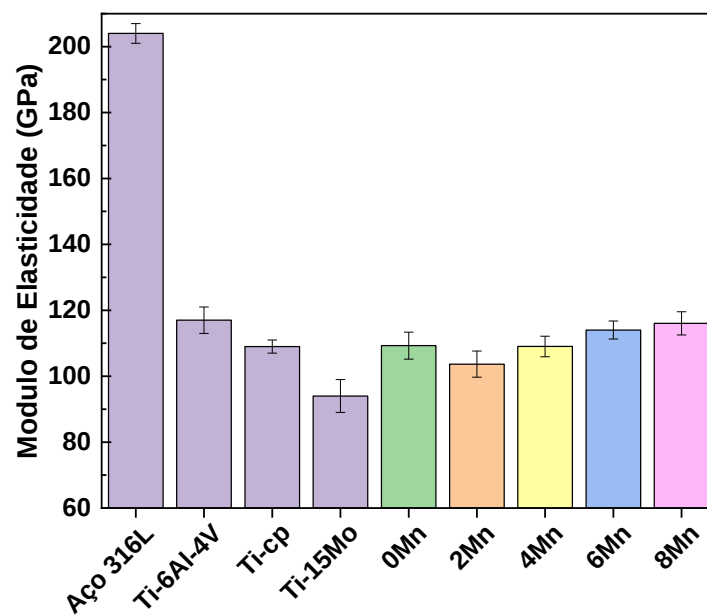
A nível de comparação, as ligas deste estudo apresentaram valores de módulo de elasticidade bem próximo aos valores das ligas já usadas comercialmente, como pode ser visto na Figura 37.

Na figura 40 é apresentado a tendência da variação do módulo de elasticidade em ligas de Ti em função do Mo. A Figura 38 apresenta o que cada fase causa no valor do módulo e o que acontece quando aumenta a quantidade deste elemento substitucional  $\beta$  estabilizador (NIINOMI, 2017). Em roxo é estimado a região onde as ligas deste estudo se encontram, como a liga é predominante  $\beta$ , ela se encontra no campo  $\beta$  ( $\omega$ ) e segue para a direita conforme vai aumentando a quantidade de Mo nas ligas.

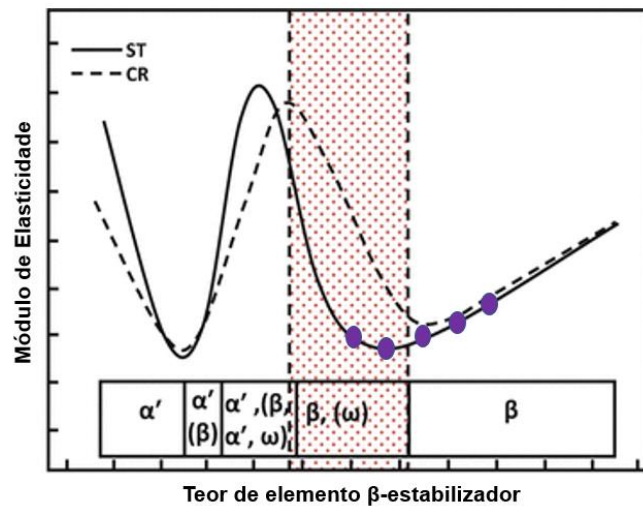
A Figura 41 apresenta o valor de módulo de elasticidade em função do  $Mo_{equivalente}$ , como ainda não se sabe o que a adição do Mn causa no sistema binário Ti-10Mo foi utilizado o  $Mo_{equivalente}$  para que assim pudesse ser feita uma comparação mais próxima do real com o gráfico de módulo de elasticidade x Quantidade de Mo (NIINOMI, 2017). Portanto a adição do Mn seguiu o comportamento de aumento de módulo de elasticidade conforme apresentado na Figura 39, devido à estabilidade da fase  $\beta$ . Almeida (2009) estudou ligas de Ti-xMo, com composições na faixa de 0-19 %p. de Mo e observou a mesma tendência apresentada na Figura 38 (ALMEIDA; GUPTA; VILAR, 2009).



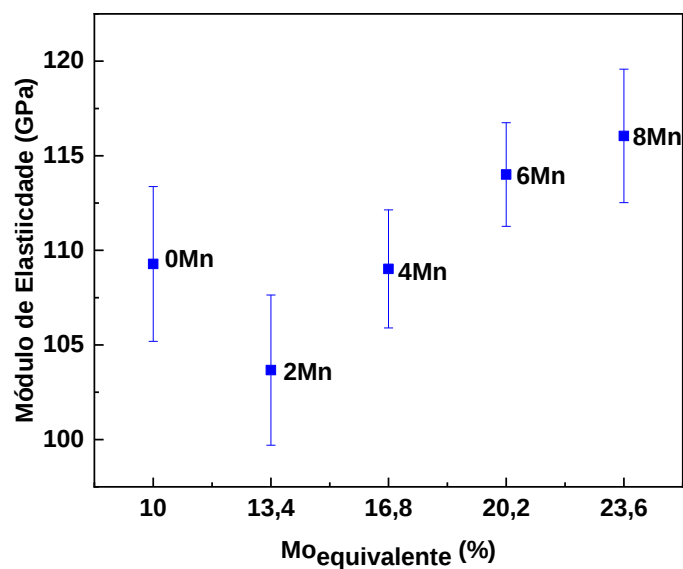
**Figura 38** - Dureza das ligas do sistema Ti-10Mo-Mn, na condição recozida.



**Figura 39** - Comparação do módulo de elasticidade das ligas do sistema Ti-10Mo-Mn com algumas ligas comerciais.



**Figura 40** – Variação esquemática do módulo de elasticidade em ligas de Ti em função do Mo elemento  $\beta$  estabilizador. Em roxo está representado as ligas deste estudo. ST e CR indicam tratamento de solubilização e laminação a frio, respectivamente. Adaptado de (NIINOMI, 2017).



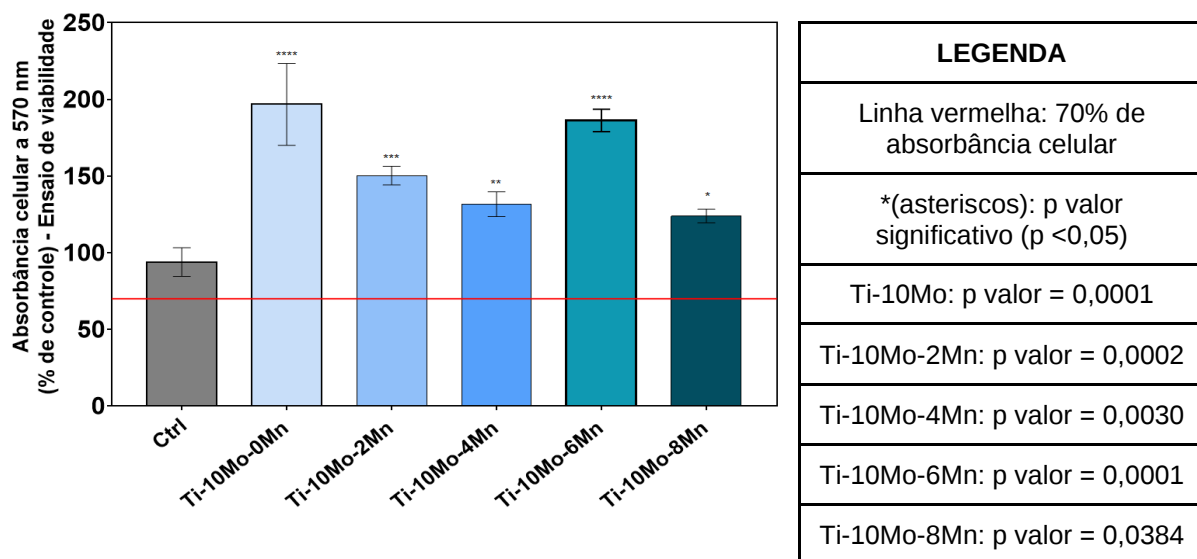
**Figura 41** - Módulo de elasticidade em função do  $Mo_{eq}$  para as ligas de estudo.

#### 4.5. Citotoxicidade

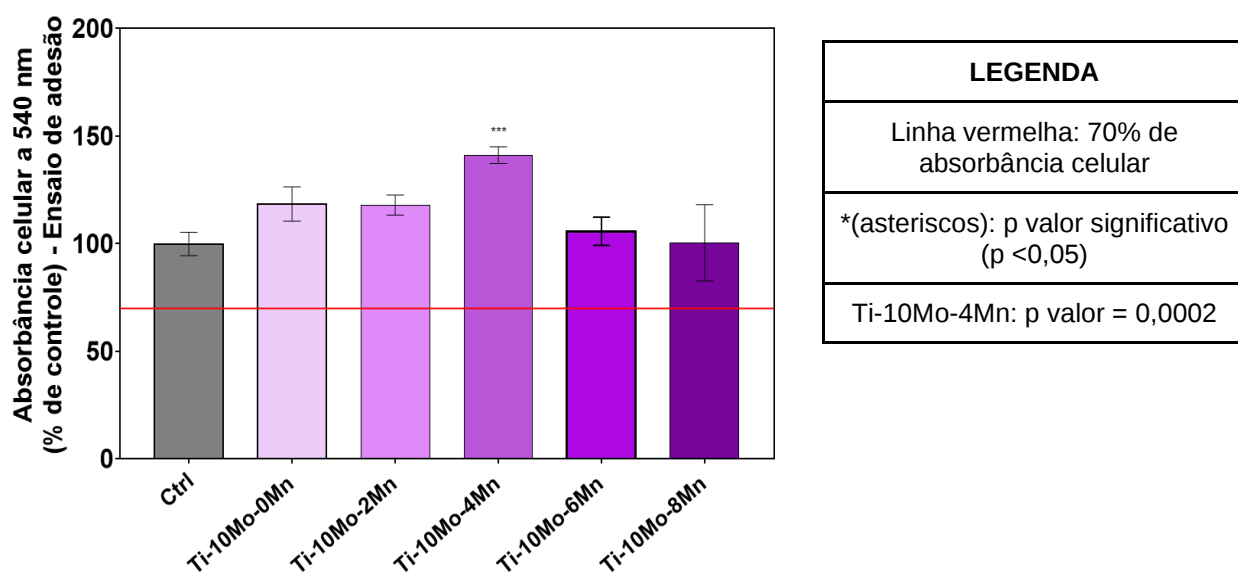
A viabilidade celular refere-se à capacidade das células de manterem suas funções vitais e de sobreviverem em determinadas condições experimentais ou ambientais. É uma medida que indica a porcentagem de células vivas ou funcionais em uma população celular (STROBER, 2015). Na Figura 42, todas as ligas do sistema estudado tiveram absorbância celular acima de 70% como também se mantiveram superiores ao grupo de controle, demonstrando que as células permaneceram viáveis após contato com os materiais.

A Figura 43 apresenta resultados da adesão celular, que se refere ao processo pelo qual as células se ligam e interagem com uma superfície sólida ou com outras células. A adesão celular envolve a interação entre moléculas na superfície celular e no substrato ou em outras células. É observado que todas as ligas tiveram absorbância celular acima de 70% e maior absorbância quando comparado com o grupo de controle, embora apenas a liga Ti-10Mo-4Mn tenha tido um resultado estatisticamente relevante.

Como pode ser observado nas Figuras 42 e 43, nenhuma das novas ligas de Ti apresentou ação citotóxica para os ensaios de 24h realizados, com sua absorbância celular ficando superior a 70%, seguindo as normas propostas pela ISO:10993-5 (ISO10993-5, 1999) para ensaios de citotoxicidade. Também é notável que grande parte dos resultados foi estatisticamente relevante com base em seu p valor. Portanto, com base nesses resultados, pode-se inferir que as novas ligas do sistema Ti-10Mo-xMn (0, 2, 4, 6 e 8 %p.) têm potencial primário para serem utilizadas como biomateriais por não terem demonstrado citotoxicidade. No entanto, é necessário conduzir outros testes para complementar os dados obtidos, bem como realizar testes in vivo, a fim de dar continuidade à pesquisa.



**Figura 42** – Comparação do ensaio de viabilidade celular entre o grupo de controle e as ligas utilizadas neste estudo.



**Figura 43** - Comparação do ensaio de adesão celular entre o grupo de controle e as ligas estudadas neste trabalho.

## 5. Conclusões

Em função dos resultados obtidos, é possível concluir que:

- A caracterização inicial das ligas indicou uma boa qualidade e homogeneidade mostrando que os lingotes foram bem-preparados, aptos para serem utilizados no estudo;
- A condição bruta de fusão: na liga Ti-10Mo foi observado picos de fase  $\alpha$  e  $\beta$  e a partir da adição do elemento Mn os difratogramas de raios x apresentaram apenas picos provenientes da fase  $\beta$ .
- Com os tratamentos térmicos realizados as ligas mostraram um comportamento  $\beta$ -metaestável. Apresentando fase  $\alpha$  e a fase martensítica  $\alpha''$  além da fase  $\beta$  nas condições homogeneizada, laminada e recozida.
- As ligas apresentaram boa caracterização mecânica. Dureza e módulo de elasticidade apresentaram valores próximos aos valores de ligas comerciais. A dureza não tornou os materiais rígidos ou quebradiços e o módulo de elasticidade foi sensível a adição do elemento substitucional Mn.
- O elemento substitucional, Mn, teve sua propriedade  $\beta$  estabilizadora confirmada, conforme aumentou a concentração de Mn as ligas foram ficando predominantemente  $\beta$ .
- O teste de MTT indireto, indicou que nenhuma das ligas utilizadas neste trabalho ocasionou morte celular, logo não demonstram caráter citotóxico.

Deste trabalho a liga Ti-10Mo-2Mn #2 apresentou o melhor conjunto de resultados dentre as ligas estudadas, como módulo de elasticidade no valor aproximado de 87 GPa, valor abaixo da liga comercial Ti-15Mo (94,00 GPa) e caráter não citotóxico, a tornando promissora para ser utilizada como biomaterial.

## 6. Referências

- 10993, I. Biological evaluation of medical devices. Part 5: Test for cytotoxicity: in vitro methods, International Organization for Standardization. Genebra (Sweden) 2005.
- ABBASCHIAN, R.; REED-HILL, R. E. **Physical Metallurgy Principles-SI Version**. Cengage Learning, 2009. 1111805032.
- ABDEL-HADY, M.; HINOSHITA, K.; MORINAGA, M. General approach to phase stability and elastic properties of  $\beta$ -type Ti-alloys using electronic parameters. **Scripta Materialia**, 55, n. 5, p. 477-480, 2006.
- ABDELRHMAN, Y.; GEPREEL, M. A. H.; KOBAYASHI, S.; OKANO, S. *et al.* Biocompatibility of new low-cost ( $\alpha + \beta$ )-type Ti-Mo-Fe alloys for long-term implantation. **Materials Science and Engineering: C**, 99, p. 552-562, 2019/06/01/ 2019.
- AHN, A. C.; GRODZINSKY, A. J. Relevance of collagen piezoelectricity to “Wolff's Law”: A critical review. **Medical Engineering & Physics**, 31, n. 7, p. 733-741, 2009/09/01/ 2009.
- ALMEIDA, A.; GUPTA, D.; VILAR, R. **Laser-Assisted Development of Ti Alloys: The Search for New Biomedical Alloys**. 2009.
- ANNUR, D.; KARTIKA, I.; SUPRIADI, S.; SUHARNO, B. Titanium and titanium based alloy prepared by spark plasma sintering method for biomedical implant applications—A review. **Materials Research Express**, 8, n. 1, p. 012001, 2021.
- ARAÚJO, R. O.; BUZALAF, M. A. R.; GRANDINI, C. R. Preparation and Characterization of Ti-10Mo-xZr Alloys for Biomedical Applications. **Materials Science Forum**, 869, p. 940-945, 2016.
- ASHKANI, O.; TAVIGHI, M. R.; KARAMIMOGHADAM, M.; MORADI, M. *et al.* Influence of Aluminum and Copper on Mechanical Properties of Biocompatible Ti-Mo Alloys: A Simulation-Based Investigation. **Micromachines**, v.14, n. 5, DOI: 10.3390/mi14051081.
- BALTATU, M. S.; TUGUI, C. A.; PERJU, M. C.; BENCHEA, M. *et al.* Biocompatible titanium alloys used in medical applications. **Rev. Chim**, 70, n. 4, p. 1302-1306, 2019.
- BANERJEE, D.; WILLIAMS, J. Perspectives on titanium science and technology. **Acta Materialia**, 61, n. 3, p. 844-879, 2013.
- BHARADWAJ, A. An Overview on Biomaterials and Its Applications in Medical Science. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, 1116, n. 1, p. 012178, 2021/04/01 2021.
- CALLISTER JR., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 9ª ed ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

CARDOSO, G. C.; DE ALMEIDA, G. S.; CORRÊA, D. O. G.; ZAMBUZZI, W. F. *et al.* Preparation and characterization of novel as-cast Ti-Mo-Nb alloys for biomedical applications. **Scientific Reports**, 12, n. 1, p. 11874, 2022/07/13 2022.

CARDOSO, G. C.; KURODA, P. A. B.; GRANDINI, C. R. Influence of Nb Addition on the Structure, Microstructure, Vickers Microhardness, and Young's Modulus of new  $\beta$  Ti-xNb-5Mo alloys system. **Journal of Materials Research and Technology**, 2023/06/20/ 2023.

CHEN, Z.; LIU, Y.; JIANG, H.; LIU, M. *et al.* Microstructures and mechanical properties of Mn modified, Ti-Nb-based alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, 723, p. 1091-1097, 2017.

CHO, K.; NIINOMI, M.; NAKAI, M.; LIU, H. *et al.* Improvement in mechanical strength of low-cost  $\beta$ -type Ti-Mn alloys fabricated by metal injection molding through cold rolling. **Journal of Alloys and Compounds**, 664, p. 272-283, 2016/04/15/ 2016.

COLLINGS, E. W. **The Physical Metallurgy of Titanium Alloys**. ASM, Ohio: 1984.

CORREA, D. R. N.; VICENTE, F. B.; ARAÚJO, R. O.; LOURENÇO, M. L. *et al.* Effect of the substitutional elements on the microstructure of the Ti-15Mo-Zr and Ti-15Zr-Mo systems alloys. **Journal of Materials Research and Technology**, 4, n. 2, p. 180-185, 2015/04/01/ 2015.

DEVAVID, B.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA: Aplicações e preparação de amostras. **EDIPUCRS, Porto Alegre**, p. 9-11, 2007.

DOBROMYSLOV, A. V.; ELKIN, V. A. Martensitic transformation and metastable  $\beta$ -phase in binary titanium alloys with  $\beta$ -metals of 4-6 periods. **J. Phys. IV France**, 112, p. 723-726, 2003.

DONACHIE, M. J. **Titanium: a technical guide**. ASM international, 2000. 161503062X.

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.

EYLON, D.; BOYER, R. R.; KOSS, D. A. **Beta Titanium Alloys in the 1990's**. Warrendale, PA (United States); Minerals, Metals and Materials Society. 1993.

F2066-13, A. d. Standard Specification for Wrought Titanium-15 Molybdenum Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R58150). : 6 p. 2013.

FAN, J.; LU, M.; CHENG, H.; TIAN, J. *et al.* Effect of alloying elements Ti, Zr on the property and microstructure of molybdenum. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, 27, n. 1, p. 78-82, 2009/01/01/ 2009.

**Food and Drug Administration** Biocompatibility Assessment Resource Center, <https://www.fda.gov/>, 2022. Disponível em: <https://www.fda.gov/medical-devices/premarket-submissions-selecting-and-preparing-correct-submission/biocompatibility-assessment-resource-center>. Acesso em: 29/06/2022.

GEETHA, M.; SINGH, A. K.; ASOKAMANI, R.; GOGIA, A. K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. **Progress in Materials Science**, 54, n. 3, p. 397-425, 2009.

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

GHASEMI-MOBARAKEH, L.; KOLAHREEZ, D.; RAMAKRISHNA, S.; WILLIAMS, D. Key terminology in biomaterials and biocompatibility. **Current Opinion in Biomedical Engineering**, 10, p. 45-50, 2019/06/01/ 2019.

GUO, L.; ATAOLLAH NAGHAVI, S.; WANG, Z.; NATH VARMA, S. *et al.* On the design evolution of hip implants: A review. **Materials & Design**, 216, p. 110552, 2022/04/01/ 2022.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. Fundamentos de física II 10ª Edição. **LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, Rio de Janeiro**, 2016.

HAVARY-NASSAB, V.; HASSAN, S.; VALAEE, S., 2010, **Compressive detection for wide-band spectrum sensing**. IEEE. 3094-3097.

HEWITT, P. G. **Física conceitual**. Bookman Editora, 2023. 8582605897.

IBGE, M. d. E. F. DIÁRIO OFICIAL DA UNIÃO PORTARIA PR-3.746. **DIÁRIO OFICIAL DA UNIÃO**, 222, p. 183, 25/11/2022 2022.

ISO10993-5, I. O. f. S. Biological evaluation of medical devices. Part 5: Tests for cytotoxicity: in vitro methods. Genebra, Suíça. 1999.

KOLLI, R. P.; DEVARAJ, A. A review of metastable beta titanium alloys. **Metals**, 8, n. 7, p. 506, 2018.

KUDRYASHOVA, A.; SHEREMETIEV, V.; LUKASHEVICH, K.; CHEVERIKIN, V. *et al.* Effect of a combined thermomechanical treatment on the microstructure, texture and superelastic properties of Ti-18Zr-14Nb alloy for orthopedic implants. **Journal of Alloys and Compounds**, 843, p. 156066, 2020/11/30/ 2020.

KURODA, P. A. B.; PEDROSO, B. L. T.; PONTES, F. M. L.; GRANDINI, C. R. Effect of Titanium Addition on the Structure, Microstructure, and Selected Mechanical Properties of As-Cast Zr-25Ta-xTi Alloys. **Metals**, 11, n. 10, p. 1507, 2021.

KURODA, P. A. B.; QUADROS, F. d. F.; AFONSO, C. R. M.; GRANDINI, C. R. The Effect of Solution Heat Treatment Temperature on Phase Transformations, Microstructure and Properties of Ti-25Ta-xZr Alloys Used as a Biomaterial. **Journal of Materials Engineering and Performance**, 29, n. 4, p. 2410-2417, 2020/04/01 2020.

KURODA, P. A. B.; QUADROS, F. d. F.; AFONSO, C. R. M.; GRANDINI, C. R. The Effect of Solution Heat Treatment Time on the Phase Formation and Selected Mechanical Properties of Ti-25Ta-xZr Alloys for

Application as Biomaterials. **Journal of Materials Engineering and Performance**, 30, n. 8, p. 5905-5913, 2021/08/01 2021.

KURODA, P. A. B.; QUADROS, F. d. F.; ARAÚJO, R. O. d.; AFONSO, C. R. M. *et al.* Effect of Thermomechanical Treatments on the Phases, Microstructure, Microhardness and Young's Modulus of Ti-25Ta-Zr Alloys. **Materials**, 12, n. 19, p. 3210, 2019.

KURTIS, M. M.; RAJAH, T.; DELGADO, L. F.; DAFSARI, H. S. The effect of deep brain stimulation on the non-motor symptoms of Parkinson's disease: a critical review of the current evidence. **npj Parkinson's Disease**, 3, n. 1, p. 16024, 2017/01/12 2017.

LARSON, A. C.; DREELE, R. B. V. **General Structure Analysis System (GSAS)**. Los Alamos National Laboratory Report LAUR: 2004.

LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. Gsas. **Report IAUR**, p. 86-748, 1994.

LEYENS, C.; PETERS, M. **Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications**. John Wiley & Sons, 2003. 3527305343.

LI, M.; MIN, X. Origin of  $\omega$ -phase formation in metastable  $\beta$ -type Ti-Mo alloys: cluster structure and stacking fault. **Scientific Reports**, 10, n. 1, p. 8664, 2020/05/26 2020.

LIANG, S. Review of the Design of Titanium Alloys with Low Elastic Modulus as Implant Materials. **Advanced Engineering Materials**, 22, n. 11, p. 2000555, 2020.

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

LOURENÇO, M. L.; CARDOSO, G. C.; SOUSA, K. d. S. J.; DONATO, T. A. G. *et al.* Development of novel Ti-Mo-Mn alloys for biomedical applications. **Scientific Reports**, 10, n. 1, p. 6298, 2020/04/14 2020.

LOURENÇO, M. L.; PONTES, F. M. L.; GRANDINI, C. R. The Influence of Thermomechanical Treatments on the Structure, Microstructure, and Mechanical Properties of Ti-5Mn-Mo Alloys. **Metals**, 12, n. 3, p. 527, 2022.

MOHAN, P.; RAJAK, D. K.; PRUNCU, C. I.; BEHERA, A. *et al.* Influence of  $\beta$ -phase stability in elemental blended Ti-Mo and Ti-Mo-Zr alloys. **Micron**, 142, p. 102992, 2021/03/01/ 2021.

NAGHAVI, S. A.; LIN, C.; SUN, C.; TAMADDON, M. *et al.* Stress Shielding and Bone Resorption of Press-Fit Polyether&ndash;Ether&ndash;Ketone (PEEK) Hip Prosthesis: A Sawbone Model Study. **Polymers**, v.14, n. 21, DOI: 10.3390/polym14214600.

NIINOMI, M., 2017, Singapore. **Low-Modulus Ti Alloys Suitable for Rods in Spinal Fixation Devices**. Springer Singapore. 3-21.

OLIVEIRA, N. T. C.; ALEIXO, G.; CARAM, R.; GUASTALDI, A. C. Development of Ti-Mo alloys for biomedical applications: Microstructure and electrochemical characterization. **Materials Science and Engineering: A**, 452-453, p. 727-731, 2007.

PILLIAR, R. M. Metallic Biomaterials. *In*: NARAYAN, R. (Ed.). **Biomedical Materials**. Cham: Springer International Publishing, 2021. p. 1-47.

PINTO, B. O.; TORRENTO, J. E.; GRANDINI, C. R.; GALINDO, E. L. *et al.* Development of Ti–Al–V alloys for usage as single-axis knee prostheses: evaluation of mechanical, corrosion, and tribocorrosion behaviors. **Scientific Reports**, 13, n. 1, p. 4349, 2023/03/16 2023.

PIRES, A. L. R.; BIERHALZ, A. C.; MORAES, Â. M. Biomateriais: tipos, aplicações e mercado. **Química nova**, 38, p. 957-971, 2015.

QUADROS, F. d. F.; KURODA, P. A. B.; SOUSA, K. d. S. J.; DONATO, T. A. G. *et al.* Preparation, structural and microstructural characterization of Ti-25Ta-10Zr alloy for biomedical applications. **Journal of Materials Research and Technology**, 8, n. 5, p. 4108-4114, 2019/09/01/ 2019.

RIETVELD, H. M. The Rietveld method. **Physica Scripta**, 89, n. 9, p. 098002, 2014/08/01 2014.

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, 2015/10/15/ 2015.

SEMBOSHI, S.; MASAHASHI, N.; HANADA, S. Effect of composition on hydrogen absorbing properties in binary TiMn<sub>2</sub> based alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, 352, n. 1, p. 210-217, 2003/03/24/ 2003.

**Sonelastic® ATCP Physical Engineering**. Sonelastic® division of ATCP Physical Engineering, 2023. Disponível em: <https://sonelastic.com/en/about.html>. Acesso em: 23/05/2023.

STROBER, W. Trypan blue exclusion test of cell viability. **Current protocols in immunology**, 111, n. 1, p. A3. B. 1-A3. B. 3, 2015.

SUNG, B.-S.; PARK, T.-E.; YUN, Y.-H. Microstructures and Electrochemical Behavior of Ti–Mo Alloys for Biomaterials. **Advances in Materials Science and Engineering**, 2015, p. 872730, 2015/03/15 2015.

TOBY, B. H. EXPGUI, a Graphical User Interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, 34, p. 210-213, 2001.

TOBY, B. H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? **Powder Diffraction**, 21, n. 1, p. 67-70, 2012.

TODROS, S.; TODESCO, M.; BAGNO, A. Biomaterials and Their Biomedical Applications: From Replacement to Regeneration. **Processes**, 9, n. 11, p. 1949, 2021.

TORRENTO, J. E.; SOUSA, T. d. S. P. d.; CRISTINO DA CRUZ, N.; SANTOS DE ALMEIDA, G. *et al.* Development of non-equiatomic Bio-HEAs based on TiZrNbTa-(Mo and Mn). **APL Materials**, 10, n. 8, 2022.

VIZUREANU, P.; BĂLȚATU, M. S., 2020, **Titanium-based alloys for biomedical applications**. Materials Research Forum LLC.

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, 2020/03/03/ 2020.

WHO, W. H. O.-. Ageing and health. 1 October 2022 2022.

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, Dec 15 2017.

XIN, Y.; HUO, K.; TAO, H.; TANG, G. *et al.* Influence of aggressive ions on the degradation behavior of biomedical magnesium alloy in physiological environment. **Acta Biomaterialia**, 4, n. 6, p. 2008-2015, 2008/11/01/ 2008.

YANG, Y.; ZHANG, H.; SUN, Q.; HU, Q.-M. *et al.* Ab initio study of the elastic properties of body-centered cubic Ti-Mo-based alloys. **Computational Materials Science**, 172, p. 109320, 2020/02/01/ 2020.

YUMAK, N.; ASLANTAŞ, K. A review on heat treatment efficiency in metastable  $\beta$  titanium alloys: the role of treatment process and parameters. **Journal of Materials Research and Technology**, 9, n. 6, p. 15360-15380, 2020/11/01/ 2020.

ZHANG, X.; WILLIAMS, D. **Definitions of biomaterials for the twenty-first century**. Elsevier, 2019. 012818292X.

ZHAO, X.; NIINOMI, M.; NAKAI, M.; ISHIMOTO, T. *et al.* Development of high Zr-containing Ti-based alloys with low Young's modulus for use in removable implants. **Materials Science and Engineering: C**, 31, n. 7, p. 1436-1444, 2011/10/10/ 2011.

ZHENG, Y.; ALAM, T.; WILLIAMS, R. E. A.; NAG, S. *et al.* Structural and Compositional Characteristics of Isothermal Omega Phase in Beta Titanium Alloys. *In: Proceedings of the 13th World Conference on Titanium*, 2016. p. 559-562.

## 7. Sugestões de trabalhos futuros

- Algumas sugestões para trabalhos futuros:
- Realizar análises de Microscopia eletrônica de transmissão (KUDRYASHOVA; SHEREMETYEYEV; LUKASHEVICH; CHEVERIKIN *et al.*) para verificar se há presença da fase  $\omega$  nas ligas.
- Fazer ensaios de corrosão, pois implantes metálicos em contato com fluidos corpóreos estão sujeitos à corrosão, podendo assim diminuir a vida útil do implante.
- Realizar outros tipos de ensaios biológicos para verificar e garantir que os materiais não são citotóxico no organismo humano.