



Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

DESENVOLVIMENTO DE LIGAS DE ALTA ENTROPIA A BASE DE Ti-Zr-Nb PARA APLICAÇÃO BIOMÉDICA

Tayná Cristina Germano da Silva

Projeto de Graduação apresentado ao curso de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheira Metalúrgica.

Orientadora: Rafaella Martins Ribeiro

Rio de Janeiro

Março 2018

DESENVOLVIMENTO DE LIGAS DE ALTA ENTROPIA A BASE DE Ti-Zr-Nb PARA APLICAÇÃO BIOMÉDICA

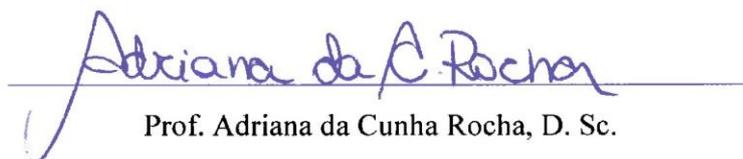
Tayná Cristina Germano da Silva

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRA METALÚRGICA.

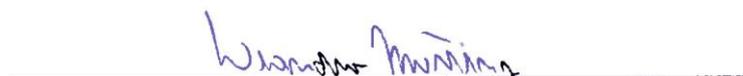
Examinada por:



Prof. Rafaella Martins Ribeiro, D. Sc.



Prof. Adriana da Cunha Rocha, D. Sc.



Eng. Leandro Martins de Oliveira, M. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
MARÇO DE 2018

Silva, Tayná Cristina Germano da

Desenvolvimento de Ligas de Alta Entropia a base de Ti-Zr-Nb para aplicação biomédica/ Tayná Cristina Germano da Silva. – Rio de Janeiro: UFRJ/Escola Politécnica, 2018.

ix, 89 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadora: Rafaella Martins Ribeiro

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia Metalúrgica, 2018.

Referências Bibliográficas: p 85-89

1. Ligas de Alta Entropia. 2. Biomateriais. 3. Simulações Termodinâmicas. 4. Ligas Ti-Zr-Nb

I. Ribeiro, Rafaella Martins. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia Metalúrgicas. III Desenvolvimento de Ligas de Alta Entropia a base de Ti-Zr-Nb para aplicação biomédica

Em memória da minha amada avó Maria Sales

Agradecimentos

Meu primeiro agradecimento é a Deus, por minha vida e minhas vitórias, família e amigos. Por ter me mantido forte em todos os desafios.

Agradeço aos meus pais por me educarem e incentivarem, não medindo esforços para meu sucesso e felicidade, principalmente minha mãe que nunca deixou com que eu me abalasse diante dos momentos difíceis. E ao meu irmão, Lucas, que sempre torceu por mim, me acompanhando nos momentos de felicidade e fazendo os difíceis parecerem menos pesados com o seu apoio e risadas.

À minha família, que faz dos meus dias mais divertidos e maravilhosos com sua união e seu apoio. E um agradecimento ainda maior as minhas avós, que foram muito importante durante toda minha vida.

Ao Guilherme, meu namorado e melhor amigo, que me dá todo o apoio do mundo e incentivo nas horas difíceis, estando comigo em todos os momentos. Você foi essencial para que eu conseguisse vencer esta etapa na minha vida.

À Lucy Vidinha, por ser minha irmã, me apoiando em todos os momentos, comemorando cada passo que foi conquistado e por ser um porto seguro durante tantos anos em minha vida, ser parceira de caminho.

Às minhas amigas de eternidade Viviane e Giuliana por estarem sempre ao meu lado, para comemorar ou consolar. Muito obrigada, também, Marlon Reder, por ser um ótimo amigo em todos os momentos e aos meus amigos do teatro que dividiram momentos incríveis durante essa longa jornada.

Aos meus amigos, companheiros da faculdade, em especial Juliana, Fernanda, Gabriel, Renan, José Eduardo, Paulo César que partilharam as vitórias e derrotas, e por terem feito da faculdade um lugar muito melhor para mim.

Um agradecimento especial a minha orientadora Rafaella que foi, sem dúvida, uma das pessoas principais para finalização desse projeto, muito paciente e atenciosa, que me passou todos o seu conhecimento com muito amor e acreditando sempre em meu potencial.

Agradeço a Thais Pintor, Leandro Martins, Rafael, Nelson e a todos do laboratório PROPMEC por toda ajuda e apoio.

Agradeço a Adriana da Cunha Rocha e Leandro Martins Oliveira por aceitarem o convite de participação dessa banca.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenharia Metalúrgica.

Desenvolvimento de Ligas de Alta Entropia a base de Ti-Zr-Nb para aplicação biomédica

Tayná Cristina Germano da Silva

Março/2018

Orientadora: Rafaella Martins Ribeiro, D.Sc

Curso: Engenharia Metalúrgica

Como consequência dos inúmeros avanços tecnológicos da medicina ao longo dos anos, a expectativa de vida da população em geral cresce a cada dia. Assim, a demanda por biomateriais aumentou consideravelmente, o que levou a necessidade do desenvolvimento de uma nova geração de materiais que apresentam maior biocompatibilidade e propriedades mecânicas superiores a fim de atender melhor às necessidades futuras da área biomédica. Dentro desta nova classe de materiais, as ligas de alta entropia são muito atraentes para a aplicação nessa área, pois sua composição constituída de múltiplos elementos principais confere ao material uma elevada entropia configuracional, fator que influencia diretamente a cinética de formação de fase e, conseqüentemente, as propriedades físicas e mecânicas.

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver uma liga a base de Ti-Zr-Nb com composição inédita e avaliar a microestrutura da composição mais promissora. Assim, foi utilizado o método CALPHAD (simulação termodinâmica), onde pode-se analisar a variação de fases resultantes da mudança de composição das ligas e a influência dos elementos adicionados: alumínio, estanho e molibdênio. Após análise dos resultados, foi feita a fusão da liga e caracterização microestrutural para análise de sua possível aplicação na área biomédica. Então, concluiu-se que o método CALPHAD utilizado para estudo das fases possíveis se mostrou muito eficiente e que liga $TiZrNb_{30}Al_{10}Mo$ apresentou a microestrutura mais interessante, apresentando uma matriz de solução sólida ccc com precipitados do composto intermetálico Ti_3Al .

Palavras-chave: Ligas de Alta Entropia, Biomateriais, método CALPHAD.

Abstract of Undergraduate Project presumed to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Metallurgical Engineer.

Development of Ti-Zr-Nb based High Entropy Alloys for biomedical application

Tayná Cristina Germano da Silva

March/2018

Advisor: Rafaella Martins Ribeiro, Ph. D

Course: Metallurgical Engineering

As a consequence of technological advances in medicine over the years, a life expectancy of the general population grows every day. Thus, the demand for biomaterials has increased considerably, which has led to the need to develop a new generation of materials that are better in biocompatibility and superior in terms of mechanical properties, in order to better meet the increasingly complex doctor's needs . Within this new class of materials, high entropy alloys are very attractive for an application in this area, due to its composition constituted of main elements that confers to the material a high configurational entropy, a factor that directly influences the kinect of phase formation and, consequently, the physical and mechanical properties.

The present work aims to develop a alloy based on Ti-Zr-Nb with unprecedented composition and to evaluate a microstructure of the most promising version. Thus, the CALPHAD (thermodynamic simulation) method was used, where it is possible to analyze a variation of phases resulting from the change in the composition of the alloys and an influence of the added elements: Aluminum, tin and molybdenum. After analysis of the results, alloy melting and microstructural characterization were made to analyze its application in the biomedical area. Then, it was concluded that the CALPHAD method used for the phase study is welcome and much more efficient and that TiZrNb₃₀Al₁₀Mo do alloy presented a more interesting microstructure, presenting a solid solution matrix ccc with precipitates of the intermetallic compound Ti₃Al.

Keywords: High Entropy Alloy, Biomaterials, CALPHAD method.

Sumário

1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica	4
2.1. Biomateriais	4
2.1.1. Biomateriais Metálicos.....	6
2.1.1.1. Aços Inoxidáveis.....	8
2.1.1.2. Ligas de Cobalto.....	9
2.1.1.3. Nitinol (Ni – Ti).....	10
2.1.1.4. Tântalo, Platina e Ouro	10
2.1.1.5. Titânio e as ligas de titânio.....	11
2.1.1.6. Ligas β	13
2.2. Ligas de Alta Entropia.....	16
2.2.1. Solução Sólida	16
2.2.2. Conceitos Fundamentais	18
2.2.3. Efeitos característicos das HEAs.....	20
2.2.3.1. Efeito de alta entropia	20
2.2.3.2. Efeito de distorção severa da rede	22
2.2.3.3. Efeito de difusão lenta.....	23
2.2.3.4. Efeito coquetel.....	23
2.2.4. Outras Considerações.....	24
2.2.5. Principais Propriedades.....	26
2.3. Simulação Thermo-Calc®.....	31
2.3.1. Conceitos Termodinâmicos e Diagramas	31
2.3.2. Método CALPHAD	37
2.4. Ligas de alta entropia – famílias.....	39
2.4.1. Ligas de alta entropia à base de TiZrNb	41
3. Materiais e Métodos Experimentais	44
3.1. Simulação Computacional	44
3.2. Ligas Promissoras.....	46
3.3. Fusão das ligas	46
3.4. Caracterização Microestrutural.....	47
3.4.1. Difração de Raios X (DRX)	47
3.4.2. Microscopia ótica (MO).....	48
3.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	48
4. Resultados e discussão	49
4.1. Simulações computacionais.....	49
4.1.1. Ligas Propostas.....	49
4.1.2. Ligas TiZrNbAlMo não-equiatômicas.....	55
4.2. Fusão.....	66

4.3. Caracterização	68
4.3.1. Difração de Raios X.....	68
4.3.2. Análise Microestrutural	70
4.3.2.1. Microscopia ótica.....	70
4.3.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura	71
5. Conclusão.....	83
6. Sugestão para trabalhos Futuros	84
7. Referências Bibliográficas.....	85

1. Introdução

O desenvolvimento de materiais está diretamente relacionado com a história da civilização. No início dos tempos, os únicos materiais conhecidos eram os naturais, incluindo pedra, madeira, metais nativos, entre outros, o que correspondia às necessidades do ser humano. Com o passar dos anos e o desenvolvimento da espécie, a necessidade de produção de novos materiais e em largas quantidades levou à pesquisa e ao desenvolvimento de novas tecnologias para produção.

A produção de ligas metálicas, durante muitos anos, baseou-se em um ou dois componentes principais com adição de outros elementos em pequenas quantidades, que tinham como objetivo a mudança da microestrutura e, conseqüentemente, alcançar melhores propriedades. A descoberta de elementos metálicos adicionais foi lenta devido à grande dificuldade de redução e extração. No entanto, progressos significativos ocorreram após a Primeira Revolução Industrial. Com a descoberta e produção de novos elementos por várias tecnologias, as novas ligas foram gradualmente desenvolvidas para aplicações comuns e especiais, o que causou grandes e rápidos avanços tecnológicos [1].

O desenvolvimento e estudo de novos materiais e ligas metálicas tem como principais objetivos a busca de melhoria em suas propriedades, tais como: alta resistência mecânica, baixa densidade, aumento da tenacidade, elevada resistência ao desgaste, boa conformabilidade, melhores propriedades em altas temperaturas, resistência à corrosão e à corrosão sob tensão, entre outras [2].

Tendo o objetivo acima a ser alcançado, um novo conceito de composição de ligas metálicas foi proposto em 2004 por duas publicações independentes feitas pelos pesquisadores Brian Cantor, no Reino Unido e Jien-Wei Yeh, em Taiwan, que têm como base a combinação de múltiplos elementos principais em proporções equiatômicas ou semi-equiatômicas, evidenciando a elevada entropia configuracional de sua estrutura, as ligas foram denominadas 'ligas de alta entropia' (*high entropy alloys* – HEA) ou "ligas de múltiplos elementos principais" (*multi-principal-element alloys* - MPEAs). Uma entropia tão elevada resulta na tendência dessas ligas em formar soluções sólidas simples (cristalinas ou amorfas), e também gera os chamados quatro efeitos característicos: efeito de alta entropia, distorção severa da rede, difusão lenta e efeito coquetel [1,3-5].

Esse novo conceito de ligas trouxe o interesse de muitos pesquisadores, assim, entre 2004 e 2015 houve um crescimento exponencial no número de artigos

publicados sobre este tema. Esse novo conceito se tornou um novo marco na história do desenvolvimento de ligas [1].

O surgimento dessa nova classe de ligas abre um novo, extenso e inexplorado universo, pois o estudo com múltiplos elementos principais aumenta exponencialmente o número de composições que podem ser estudadas.

Experimentalmente, essas novas ligas se apresentaram muito promissoras e mostraram seu grande potencial, não só no âmbito da pesquisa tecnológica, como também para possíveis aplicações industriais. Recentemente, pesquisadores da área biomédica também demonstraram interesse por essa nova classe.

Uma grande variedade de biomateriais metálicos já foi desenvolvido até os dias de hoje, porém a necessidade de ter cada vez maior biocompatibilidade e melhores propriedades mecânicas mantém a demanda do desenvolvimento de uma nova geração.

Ao longo dos anos, a ciência dos biomateriais vem apresentando grande evolução, devido ao desenvolvimento científico e tecnológico multidisciplinar de diversas áreas como medicina, biologia, engenharia, física e química. Nas recentes décadas pode-se observar um aumento significativo na utilização dos mesmos, levado pelo aumento da expectativa de vida da população e necessidade de se realizar tratamentos cada vez mais eficazes [6].

Os biomateriais metálicos estão entre os mais usados, pois esses apresentam ótimas propriedades como sua alta resistência à fratura e elevada resistência mecânica. Alguns dos mais utilizados são confeccionados em aço inoxidável, ligas de cobalto, cromo e molibdênio, o titânio comercialmente puro e a liga Ti-6Al-4V [7,8].

O desenvolvimento das ligas de Ti para aplicação biomédica e com boas propriedades mecânicas tem sua atenção voltada para o aprimoramento das ligas como as Ti-Nb-Zr [9,10,11]. Essas têm se mostrado interessantes pois, dentre as ligas de titânio desenvolvidas, as que apresentam fase do tipo β possuem menores módulos de elasticidade, maior relação resistência/peso e peso específico ligeiramente superior. Além disso, o Ti, Zr e Nb são elementos considerados biocompatíveis e, também, existe a possibilidade de alterar substancialmente a microestrutura das ligas do tipo β através de processamentos, como tratamento térmico ou trabalho a frio [9].

Com o grande leque de possíveis composições das ligas de alta entropia, alguns métodos novos devem ser utilizados para um melhor desenvolvimento da pesquisa. A simulação termodinâmica tem se mostrado uma ótima ferramenta na área de

pesquisas, principalmente para desenvolvimento dessas ligas, pois é um método otimizado e através dele consegue-se ter uma direção mais clara em um universo de escolhas tão extenso, minimizando os esforços e custos experimentais e acelerando o processo de pesquisa e desenvolvimento.

O presente trabalho tem como objetivo, através de simulações termodinâmicas CALPHAD e validações experimentais, dar início ao desenvolvimento de novas composições de ligas de alta entropia que tenham potencial para a área biomédica. Para isso, a exploração de novas composições foi feita em simulações computacionais e, então, as mais promissoras foram fundidas em um forno de fusão a arco e caracterizada pelas técnicas: microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de Raios X (DRX).

2. Revisão Bibliográfica

Durante muitos anos, as ligas tradicionais produzidas foram baseadas em um ou dois principais elementos, o que proporcionou o desenvolvimento de muitos materiais para inúmeras aplicações. Entretanto, esse conceito se mostrou limitado quanto a s possibilidades de composições, o que restringe o progresso de novas microestruturas, propriedades e aplicações [1].

Com essa necessidade de continuar o avanço, há aproximadamente treze anos, uma nova classe de material chamada de ligas de alta entropia (*High Entropy Alloys – HEA*) foram desenvolvidas. Essas ligas consistem da presença de múltiplos elementos principais em proporções equiatômicas maximizando a entropia configuracional. Esse novo campo inspirou a exploração do vasto espaço de composições oferecido pelo conceito de ligas de múltiplos elementos principais, abrindo portas para novas ideias e grandes desenvolvimentos [12].

2.1. Biomateriais

O crescente envelhecimento da população e a evolução tecnológica resultaram em uma demanda por biomateriais, assim existe uma forte necessidade de desenvolver uma nova geração de materiais com biocompatibilidade superior e propriedades mecânicas adequadas para atender às demandas futuras do campo médico [6].

Os biomateriais podem ser definidos como substâncias ou misturas, de origem sintética ou natural, com propriedades mecânicas, físicas e químicas adequadas para serem utilizados em sistemas biológicos, cuja finalidade é reparar ou substituir tecidos, órgãos ou funções do organismo, com o objetivo de manter ou melhorar a qualidade de vida do paciente [6].

A escolha de um material para ser usado como biomaterial depende da análise de uma série de requisitos que esses devem possuir. Como característica imprescindível os materiais devem apresentar a biocompatibilidade, ou seja, devem cumprir as funções para qual foram projetados, sem provocar ou estimular o mínimo de reações alérgicas ou inflamatórias. Outras características importantes são a biodegradabilidade, fenômeno em que o material é degradado ou solubilizado em fluidos tissulares, desaparecendo do sítio de implantação, assim como a velocidade de degradação do material [7,13].

A classificação dos biomateriais pode ser dada de duas formas: do ponto de vista do comportamento biológico e da sua composição química. A classificação biológica é baseada na resposta orgânica após a implantação, sendo eles: bioinertes, bioabsorvíveis e bioativos, enquanto que a química depende das suas propriedades intrínsecas: metais, cerâmicos, compósitos e polímeros. O comportamento biológico é mais utilizado pelos investigadores clínicos enquanto que a classificação química é preferencialmente utilizada em estudos laboratoriais e em ciências básicas. Os biomateriais também podem ser classificados de acordo com a sua origem, sendo biológicos: autógenos – paciente; alógenos – doador; ou xenógenos - animal [6,7].

Os biomateriais tiveram sua evolução caracterizada por três gerações. A primeira geração corresponde aos materiais bioinertes, que tem como objetivo não provocar reações no organismo. Os materiais bioativos, que possuem a capacidade de interagir intimamente com o tecido biológico (bioadesão), e os biodegradáveis que fazem parte da segunda geração, enquanto a terceira geração é constituída pelos materiais responsáveis por estimular respostas celulares em níveis moleculares, envolvendo biomimética e engenharia tecidual. Essas três gerações representam evolução nas propriedades dos materiais e esta não é cronológica, ou seja, os biomateriais desenvolvidos atualmente não necessariamente pertencem à terceira geração [6].

A escolha do biomaterial apropriado é essencial para o sucesso do tratamento pois cada material possui sua capacidade para exercer a função que lhe foi dada, isso se deve ao grau de biocompatibilidade e de biofuncionabilidade. O conhecimento sobre os materiais e suas propriedades são de extrema importância para um direcionamento ideal para aplicação de um determinado biomaterial, levando em consideração suas compatibilidades física, mecânica e biológica [14].

Na seleção de um material biocompatível, a primeira etapa é reconhecer quais são as propriedades requeridas para a aplicação. A estrutura do material, em escala micro ou nanométrica, está sensivelmente ligada à essas propriedades, então é fundamental que se tenha um ótimo entendimento sobre as propriedades desejadas e, conseqüentemente, ir ao encontro da microestrutura ideal. Outros fatores que são levados em consideração na seleção de um material, são a tecnologia envolvida na produção da matéria prima e do componente, sua disponibilidade e custo, entre outros, que venham a influenciar no preço final da peça. Entretanto, na área biomédica, da mesma forma que ocorre em áreas que exigem elevada segurança, como a aeronáutica e a aeroespacial, o custo individual de uma peça não é, ou não deveria ser, o fator primordial na escolha da mesma [13].

A caracterização do material é, somente, uma pré-seleção de condições a serem testadas nas etapas seguintes, assim, os que cumprem todos os requisitos nesta etapa ainda passarão por testes laboratoriais (testes *in vitro*) e posteriormente por testes *in vivo* (em animais e testes clínicos).

Com a intensa evolução dos biomateriais e a necessidades de encontrar materiais cada vez melhores, ligas metálicas biocompatíveis estão sempre em constante estudo.

2.1.1. Biomateriais Metálicos

Os metais são os materiais mais utilizados para aplicações médicas, variando desde simples fios e parafusos até placas de fixação de fratura e próteses para substituição total de articulações para o quadril, joelhos, ombros, tornozelos, entre outros. Eles continuam sendo amplamente empregados para a fabricação de implantes cirúrgicos, principalmente, pelo mesmo motivo de sua seleção inicial há muitas décadas: sua alta resistência mecânica e resistência à fratura. Com o processamento adequado, os implantes proporcionam um desempenho de longo prazo confiável em situações sob carregamento mecânico [10].

Junto da relativa facilidade de fabricação de peças complexas usando técnicas de fabricação bem estabelecidas e amplamente disponíveis (por exemplo, fundição, forjamento, usinagem), o uso de metal foi amplamente promovido, principalmente nas áreas de ortopedia e odontologia, pois são as duas áreas em que dispositivos altamente carregados mecanicamente são mais comuns. Entretanto, por razões semelhantes, também são aplicados em dispositivos cardiovasculares (por exemplo, válvulas cardíacas artificiais, outros componentes de dispositivos de assistência cardíaca, stents vasculares) e implantes neurovasculares (clipes de aneurisma). Além disso, a boa condutividade elétrica desses materiais favorece aplicação em dispositivos de estimulação neuromuscular, sendo os marcapassos cardíacos um exemplo bem comum [10].

São as propriedades dos materiais que definem o seu comportamento quando estiverem sujeitos a aplicação de forças e condições extremas. Para os biomateriais, existem muitas propriedades que são importantes para o seu desempenho quando implantado. Além de suas propriedades mecânicas, físicas, químicas e biológicas, o processamento ao qual o material foi submetido em sua fabricação também é de grande importância. A Tabela 1 mostra a relevância das propriedades e dos processos de fabricação para os biomateriais [15].

Tabela 1- Relevância das propriedades para os biomateriais. Adaptado de [15].

Propriedades	Relevância para Biomateriais
Mecânicas	De acordo com o carregamento
Limite de escoamento	Importante
Limite de resistência à tração	Importante
Ductilidade	Importante
Tenacidade à fratura	Importante
Limite de fadiga	Muito Importante
Módulo de elasticidade	Muito Importante
Resistência ao desgaste	Muito Importante
Físicas	Somente em aplicações específicas
Densidade	Implantes ortopédicos
Acústica	Monitoramento ultrassônico
Resistividade elétrica	Marca-passo cardíaco
Magnetismo	Ressonância
Expansão térmica	Osso cimentado e compósito
Químicas	
Oxidação	Muito Importante
Resistência à corrosão	Muito Importante
Biológicas	
Bioadesão (osseointegração)	Muito Importante
Resposta imune (alérgica, tóxica, cancerígena)	Muito Importante

A resistência à corrosão determina o sucesso de um implante metálico de longa duração no organismo, possíveis taxas elevadas de corrosão de biomateriais e o efeito prejudicial que isso pode ter na biocompatibilidade representam a consideração mais importante na seleção de metais para uso em implantes [15].

Apenas, poucos metais são considerados aceitáveis para a fabricação de implantes cirúrgicos e dentários, esses serão apresentados a seguir. Essa escolha baseia-se nas taxas relativamente baixas de corrosão *in vivo* destes metais, se processados adequadamente. A resistência à corrosão aceitável está relacionada a capacidade desses materiais de formar camadas de superfície de óxido protetor bem aderentes, protetoras (filmes de óxido passivos com 5-10 nm de espessura, frequentemente) que são retidos durante o uso *in vivo* [10].

Os biomateriais devem possuir boa resistência mecânica e boa tenacidade. As propriedades mecânicas de importância geral para o desenvolvimento de biomateriais incluem o módulo de elasticidade (Young), limite de resistência à tração, limite de escoamento, limite de fadiga e a tenacidade [15].

Alguns metais e ligas que são empregados na área biomédica são:

- Aço Inoxidável
- Ni – Ti (Nitinol)
- Ti puro, ($\alpha+\beta$) Ti, β Ti
- Ligas Co-Cr, Co-Cr-Mo, Co-Ni
- Platina
- Tântalo

2.1.1.1. Aços Inoxidáveis

Os aços inoxidáveis contêm carbono a variar entre os 0,03% e 1% em peso, e no mínimo de 10,5% de cromo, o cromo é um elemento reativo, mas é ele que confere a característica inoxidável. Como o teor de cromo é o elemento que lhe confere resistência à corrosão, quanto maior o teor deste elemento, maior a resistência à corrosão. Com a adição de outros elementos de liga ainda se consegue uma melhoria na sua resistência a mecanismos específicos de corrosão, como por exemplo com adição de níquel. Na Tabela 2 se encontram composições de aços inoxidáveis recomendados para fabricação de implantes ortopédicos [10,16].

Tabela 2- Composições (% em peso) de aços inoxidáveis austeníticos usados na fabricação de implantes ortopédicos. Adaptado de [10]

ASTM	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	N	Cu	Outros
F138	0,03	2,00	0,03	0,01	0,75	17,0-19,0	13,0-15,0	2,25-3,00	0,10	0,50	
F1314	0,03	4,0-6,0	0,03	0,01	0,75	20,5-23,5	11,5-13,5	2,00-3,00	0,20-0,40	0,50	0,1-0,3Nb 0,1-0,3V
F1586	0,08	2,0-4,25	0,03	0,01	0,75	19,5-22,0	9,0-11,0	2,00-3,00	0,25-0,50	0,25	0,25-0,8Nb
F2229	0,08	21-24	0,03	0,01	0,75	19,0-23,0	0,10	0,50-1,50	0,90 (min)	0,25	

De acordo com o Instituto Americano do Ferro e do Aço [17], o aço inoxidável mais usado em implantes é o aço 316L (F138), que pertence ao grupo dos aços inoxidáveis austeníticos. Outros tipos de aços inoxidáveis são usados em menor grau em outras aplicações de implantes cirúrgicos. Estes incluem aços inoxidáveis austeníticos, como os tipos 304 e 316 (teores C até 0,08 para o 316) em forma de arame para suturas cirúrgicas (316L também é usado para esta aplicação) e para cliques microvasculares (para tratamento de aneurismas), aços inoxidáveis endurecidos por precipitação (Steel 17-7 PH) e aços inoxidáveis martensíticos (tipo 420 e 431) também são usados na fabricação de cliques neurocirúrgicos e microvasculares. Os aços inoxidáveis austeníticos também são usados para fabricar stents vasculares, bem como eletrodos, fios condutores e conjuntos de geradores de impulsos de sistemas de estimulação cardíaca (304, 316, ligas 316L (F138)) [10].

2.1.1.2. Ligas de Cobalto

A American Society for Testing and Materials (ASTM) apresenta quatro ligas de Co que são recomendadas para fabricação de implantes cirúrgicos: liga de recobrimento Co-Cr-Mo (F75); e as ligas trabalhadas Co-Cr-W-Ni (F90), Co-Ni-Cr-Mo (F562) e Co-Cr-Mo (F1537).

Os implantes de liga a base de cobalto podem ser fabricados pelos processos de fundição ou forjamento. As ligas de implantes Co-Cr-Mo contêm Cr (~ 26- 30 %p.), Mo (5-7%p.), um pouco de Ni (1%p. máximo para minimizar a possível sensibilidade do Ni), outros elementos de liga residuais (Mn, Fe, Si, N) e C (baixo C ~ 0,05%p. ou alto C ~ 0,25%p.), como apresentado na Tabela 3. A liga de alto teor de C representa o biomaterial metálico de uso clínico mais resistente ao desgaste. Os dois elementos básicos das ligas a base de Co formam uma solução sólida de até 65 %p de Co e o restante é Cr. O molibdênio é adicionado para produzir grãos mais finos, o que resulta em maior resistência após a fundição ou forjamento [10,18].

Uma das mais promissoras ligas de cobalto forjado é a liga CoNiCrMo originalmente chamado MP35N (Standard Pressed Steel Co.), que contém aproximadamente 35% em peso de Co e Ni cada. A liga tem um alto grau de resistência à corrosão sob tensão e trabalho a frio pode aumentar consideravelmente a resistência da liga [18].

Tabela 3- Composições (% em peso) de ligas CoCrMo e Co-Ni usados na fabricação de implantes ortopédicos. Adaptado de [10]

ASTM	Cr	Mo	Ni	Fe	C	Si	Mn	W	P	S	Outros
F75	27-30	5,0-7,0	1,0	0,75	0,35 (max)	1,0	1,00	0,20	0,02	0,01	0,25N; 0,3Al; 0,01B
F799 (baixo C)	26-30	5,0-7,0	1,0	0,75	0,05	1,0	1,0	-	-	-	0,25N
F799 (alto C)	26-30	5,0-7,0	1,0	0,75	0,025	1,0	1,0	-	-	-	0,25N
F563	18-22	3,0-4,0	15,0-25,0	4,0-6,0	0,05	0,5	1,0	3,0-4,0	-	0,01	0,50-3,50Ti
F562 (MP35N)	19-21	9,0-10,5	33,0-37,0	1,00	0,025 (max)	0,15	0,15	-	0,015	0,01	1,0Ti
F90	19-21	-	9,0-11,0	3,00	0,05-0,15	0,40	1,0-2,0	14-16	0,04	0,03	-
F1058 (Elgilloy)	19-21	6,0-8,0	14,0-16,0	Bal.	0,15	1,20	1,0-2,0	-	0,015	0,015	0,10Be; 39,0-41,0Co

Embora as ligas Co-Cr-Mo representem as ligas a base de cobalto mais comuns usadas em ortopedia, outras ligas de implantes contendo cobalto foram e continuam sendo usadas. Em aplicações de implantes são as Elgiloy (ASTM F-1058) e as ligas contendo W (ASTM F-563). A Elgiloy é conhecida por sua alta qualidade quando trabalhada a frio, uma propriedade que torna atrativo para a fabricação de implantes neurocirúrgicos e vasculares (aneurismas neurais e grampos microvasculares), bem como conduzindo leads para marcapassos. A liga de Co-Cr-Ni contendo W (ASTM F-563) também é utilizada para fazer implantes de fixação de fratura. Essas ligas não

são tão resistentes à corrosão como algumas das ligas à base de Mo contendo Co e são fortalecidas principalmente através do endurecimento por trabalho a frio [10].

2.1.1.3. Nitinol (Ni – Ti)

A liga de Ni-Ti equiatômica, também conhecida como Nitinol é usada atualmente em aplicações ortopédicas, dentárias e cardiovasculares. O efeito de memória de forma que a liga exhibe, bem como a boa resistência à corrosão relatada (o resultado de uma camada superficial passiva de óxido) e sua propriedade pseudoelástica ($E \sim 28-41\text{GPa}$ para a fase martensítica) atraiu um interesse considerável no campo dos biomateriais nos últimos anos. Estudos *in vivo* indicaram que o material é biocompatível apesar do alto teor de Ni. No entanto, a preocupação com as consequências a longo prazo de pequenas quantidades de Ni liberadas é susceptível limitar o seu uso. Os relatórios publicados indicam que, com um processamento adequado, as propriedades de corrosão comparáveis ao aço inoxidável 316L são alcançáveis para o uso em aplicações de prazo limitado, como a fixação de fratura prática [10].

2.1.1.4. Tântalo, Platina e Ouro

As estruturas de espumas porosas de tântalo são usadas como modelos de aumento de osso. O Ta tem sido considerado por muitos anos como biocompatível devido ao óxido de tântalo estável (Ta_2O_5) que se forma na sua superfície. O metal tem uma longa história de uso em outras aplicações de implantes, como implantes de placas cranianas. As estruturas de espuma de Ta para o uso de aumento ósseo são formadas por deposição química de vapor (CVD) e filtração (CVI) de tântalo em estruturas de rede de carbono vítreo, construindo assim os implantes de Ta com as dimensões desejadas [10].

Os eletrodos utilizados para a estimulação neuromuscular exigem o uso de materiais resistentes à corrosão sob potencial de tensão extrema e condições de transferência de carga. Os metais nobres (ligas Pt e Pt-Ir) satisfazem estas condições e são os principais eletrodos de formação de substratos para fins de estimulação elétrica e detecção. As ligas de Pt-Ir (10-30%p de Ir) oferecem a vantagem de melhores propriedades mecânicas em comparação com o Pt não ligado devido ao fortalecimento da solução sólida. Outros possíveis metais nobres que foram usados para fabricar eletrodos para estimulação elétrica incluem ródio, ouro e paládio, mas estes não são amplamente utilizados. Alguns metais não nobres também foram

utilizados (aço inoxidável, Ti, ligas de Co), mas estes são mais propensos a corrosão (a quebra de filme passivo ocorre em potenciais acima do potencial de quebra). Por isso, essas ligas não são tão adequadas quanto os metais nobres [10].

As propriedades de alguns biomateriais metálicos dominantes, como aços inoxidáveis, as ligas a base de cobalto e as ligas a base de titânio, estão apresentadas na Tabela 4. Esses permanecem populares pois conseguem suportar cargas significativas e sofrem deformação plástica antes de falharem, como indicado pelos seus respectivos limites de resistência à tração e tenacidade à fratura. É importante ressaltar que eles têm módulo de elasticidade muito maior (mais de 100 GPa) do que o de um osso cortical, que está apenas entre 10 e 20 GPa. Esse fato pode ocasionar efeito de blindagem por tensão (*stress shielding effect*), ou seja, como o módulo de elasticidade do implante é maior, quase toda a carga pode ser suportada pelo dispositivo e o osso não recebe quase nenhuma carga, podendo ocasionar respostas biológicas como atrofia em torno do local do implante, necessitando de uma cirurgia de revisão. Assim, é desejável se ter um implante com um módulo de elasticidade similar ao do osso [9,15].

Tabela 4- Propriedades de alguns materiais metálicos e o osso cortical. Adaptado de [10,15].

Materiais	E(GPa)	σ_e (MPa)	σ_r (MPa)	% Along	Tenacidade à fratura (MPa. \sqrt{m})
Ligas de Co	220-230	450-1500	655-1900	5 - 30	aprox. 100
Ti puro	110-115	170-480	240-550	15 - 24	aprox. 80
Ligas de Ti	100-110	585-1050	690-1150	10 - 15	aprox. 80
Aços Inoxidáveis	200-205	170-690	540-1000	12 - 40	aprox. 100
Osso (cortical)	10 - 30	-	130 - 150	1 - 2	1 - 2

Dentre estes, o titânio e suas ligas têm se destacado pois possuem boas propriedades mecânicas mas, principalmente, boa resistência à corrosão quando em contato com fluidos corpóreos e suas características de biocompatibilidade, como baixa reação alérgica, além do baixo módulo de elasticidade quando comparada aos demais materiais [9,19].

2.1.1.5. Titânio e as ligas de titânio

O titânio e suas ligas têm sido utilizados cada vez mais para a fabricação de implantes ortopédicos desde o final da década de 1960. Eles também são usados para fabricação de implantes dentários endósseos, outra aplicação com carregamento mecânico que requer implantes com boas características de resistência à fadiga. O uso crescente de ligas à base de Ti, além de sua boa resistência à fadiga, é atribuído à sua excelente resistência à corrosão *in vivo*, uma característica relacionada à

camada de óxido passivo estável que se forma rapidamente em sua superfície, superior biocompatibilidade, seu módulo de elasticidade inferior em comparação com outros biomateriais metálicos e sua forte tendência de osseointegração, desenvolvimento da união estável e funcional do osso-implante após períodos de implantação curtos, que é uma vantagem importante para implantes permanentes de interface óssea. Foram estas características atrativas que iniciaram a sua introdução na área biomédica, inicialmente do titânio puro (conhecido como *CpTi*), mais tarde as ligas $\alpha + \beta$ (Ti-6Al-4V) e recentemente as ligas β [10,16].

O titânio puro é um elemento de baixa densidade ($4,5 \text{ g/cm}^3$), possui estrutura cúbica de corpo centrado – ccc (fase β) em temperaturas acima de 883°C (temperatura β -transus) e hexagonal compacta - hc (fase α) a temperaturas mais baixas. A temperatura de transformação é fortemente influenciada pelos estabilizadores de fases, a adição da maioria dos outros elementos estabiliza uma fase ou outra. Os estabilizadores de α , que fazem a temperatura β -transus subir e aumentar o domínio α , incluem Al, O, Sn, N e C, enquanto os estabilizadores β , que fazem baixar a temperatura de transformação e aumentar o domínio de fase β , são de dois tipos, β -isomorfo (Mo, V, Nb e Ta) e β -eutetoide (Fe, W, Cr, Si, Ni, Co, Mn e H). As ligas de Ti- β atraíram o interesse para aplicações de implantes mais recentemente devido ao baixo módulo de elasticidade que é possível quando essas ligas são processadas adequadamente. O Zr encontrado em algumas ligas de Ti são considerados elementos de liga "neutros" sem efeito significativo na estabilização da fase α ou β . A principal desvantagem do Ti e suas ligas é a sua resistência ao desgaste muito fraca [10,16].

O *CpTi* é utilizado para implantes dentários endósseos, onde sua característica de promover a osseointegração rápida torna-o particularmente atraente. Ligas de titânio (α , $\alpha+\beta$, β) possuem alta resistência mecânica e alongamento até a fratura entre 10 à 20%, que são faixa de valores satisfatórios para as aplicações. Essas ligas também se destacam pelo baixo módulo de elasticidade que variam entre 100 e 120 GPa, os quais são mais próximos ao valor referente ao módulo de elasticidade do osso cortical (10-20 GPa), como foi mostrado na Tabela 4. Quando consideradas apenas as ligas Ti- β , os valores de módulos de elasticidade são ainda menores, na faixa de 80 GPa [11].

As ligas de titânio de duas fases ($\alpha + \beta$) são ligas de maior resistência (mecânica e fadiga) do que o *CpTi*, mantendo uma excelente resistência à corrosão e tendência de osseointegração, novamente por causa do filme óxido de superfície que rapidamente

se forma. A liga de ($\alpha + \beta$) Ti com o maior histórico de uso para aplicações portadoras de carga principais é a liga Ti-6Al-4V, com Ti-6Al-7Nb e Ti-5Al-2.5Fe sendo alternativas mais recentes que são processadas de forma semelhante, dando propriedades semelhantes. Todas as três ligas se comportam igualmente bem em uso clínico. Combinados com a sua excelente resistência à corrosão, os implantes feitos a partir destas ligas exibem propriedades de corrosão-fadiga superiores em comparação com outros biomateriais metálicos. As propriedades mecânicas das ligas de ($\alpha + \beta$) Ti, a resistência à fadiga em particular, dependem fortemente do tamanho e da distribuição das regiões da fase α e β [10].

O aço inoxidável austenítico 316L e as ligas Co-Cr vêm sendo substituídos pelas ligas de titânio nas aplicações clínicas, pois o aço inoxidável austenítico é susceptível à corrosão localizada (corrosão por pite), a corrosão por fresta e a corrosão sob tensão, enquanto as ligas com composição baseada em Co-Cr têm como desvantagem a alta rigidez, apesar de apresentar características positivas em relação a resistência mecânica e resistência à corrosão. Outra desvantagens que esses materiais apresentam são os módulos de elasticidade estarem entre 200 e 240 GPa [11].

Dentro das ligas de titânio, o *CpTi* e a liga Ti-6Al-4V (do tipo $\alpha+\beta$) são as mais utilizadas em aplicações biomédicas. A liga Ti-6Al-4V ($\alpha+\beta$) é a mais usada para aplicações ortopédicas atualmente, porém seu módulo de elasticidade está entre 100-120 GPa, o que é cerca de quatro vezes maior que o do tecido do osso cortical (10-20 GPa). O efeito estabilizador do alumínio desses grupos de ligas resulta em excelentes características de resistência mecânica e resistência à oxidação a alta temperatura (300-600°C), enquanto a adição de uma quantidade controlada de β estabilizadores faz com que a fase β esteja presente abaixo da temperatura de transformação aumentando a resistência do material [10,18].

Porém, sua aplicação como biomaterial tem como o problema a toxicidade dos elementos de liga, alumínio e vanádio, que são fundamentais para microestrutura desejada, mas que ao sofrer o processo de corrosão quando submetido ao ambiente corpóreo, liberam íons de alumínio e vanádio que estão associados a 50 respostas imunológicas e adversas do tecido local. [11,19,20]

2.1.1.6. Ligas β

O desenvolvimento de novas ligas de titânio a partir de elementos não- tóxicos para ser utilizado como biomateriais tem sido cada vez mais estimulado e voltado para

as ligas Ti- β . Algumas ligas de Ti- β que foram desenvolvidas para uso em implantes ortopédico: Ti-12Mo-6Zr-2Fe (TMZF), Ti-15Mo-2,8Nb-0,2Si-0,26 (21SRx) e Ti-35,5Nb-7,3Zr-5,7Ta (TNZT), Ti-13Nb-13Zr [9,10].

As ligas de Ti- β , que possuem níveis mais altos de elementos estabilizadores de β , como nióbio, tântalo e molibdênio, são interessantes devido ao seu menor módulo de elasticidade, maior relação resistência/peso e peso específico ligeiramente superior em relação às ligas de titânio α e $\alpha+\beta$. Outras vantagens das ligas Ti- β são a resistência à corrosão e a resposta tecidual superior às ligas de titânio do tipo $\alpha+\beta$ e também apresentam a capacidade de deformação à frio. Assim, o aprimoramento de ligas baseadas na composição Ti-Zr-Nb tem recebido muita atenção [9,11].

O nióbio puro (estrutura cristalina ccc) é reconhecidamente um estabilizador da fase β e, apesar do zircônio não ser considerado um elemento β estabilizador, a adição de zircônio, que possui propriedades semelhantes ao titânio, na liga de Ti-Nb contribui para a estabilização da fase β suprimindo fase metaestáveis. o Zr também influencia na diminuição da temperatura de início de transformação martensítica, podendo ser usado para controlar a microestrutura e conseqüentemente as propriedades mecânicas das ligas de titânio [9,11].

O efeito do zircônio depende largamente dos outros elementos químicos presentes na liga, sendo que para o sistema Ti-Nb-Zr, o efeito de estabilização da fase β promovida pelo zircônio aumenta com o aumento do conteúdo dos outros elementos β -estabilizadores, neste caso o nióbio. Outra vantagem de utilizar o zircônio como elemento de liga é o reforço de solução sólida devido ao seu maior raio atômico em relação aos outros elementos químicos biocompatíveis usados normalmente [11].

Além disso, Ti, Zr e Nb são elementos considerados biocompatíveis e, também, existe a possibilidade de alterar substancialmente a microestrutura das ligas do tipo β através de processamentos, como tratamento térmico ou trabalho a frios [9,19].

A resistência à corrosão é uma propriedade vital para materiais que serão aplicados na área médica, como já dito anteriormente, uma vez que os fluidos fisiológicos são soluções contendo cloreto, com uma concentração de aproximadamente 1 %p de NaCl, mantida a 37°C. Assis *et al.* [21] investigaram a resistência à corrosão de algumas ligas de Titânio: Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb e Ti-13Nb-13Zr.

A Figura 1 compara as curvas de polarização potenciodinâmica típicas das três ligas de Ti testadas na solução de Hank naturalmente arejada a 37°C após imersão durante 72 hs [21].

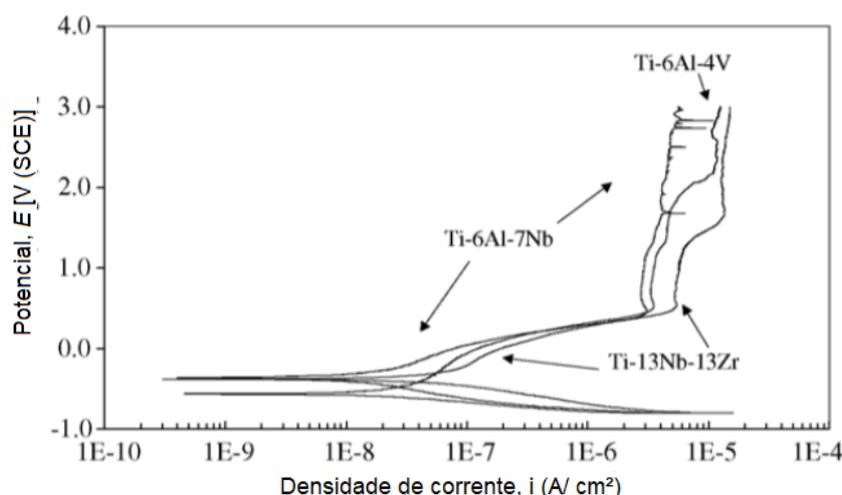


Figura 1 - Curvas de polarização potenciodinâmica para as ligas Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-7Nb e Ti-6Al-4V após 72 h de imersão na solução naturalmente aerada de Hank a 37 °C. Taxa de digitalização: 1 mV / s. Adaptado de [21]

As densidades de corrente de corrosão (i_{corr}) foram obtidas a partir das curvas de polarização por extrapolação do ramo catódico ao potencial de corrosão, e os valores médios e seu desvio padrão são mostrados na Tabela 5. Os valores muito baixos de i_{corr} obtidos pelas três ligas de Ti testadas são típicas dos materiais passivos [21].

Tabela 5 - Valores médios de E_{corr} e i_{corr} determinados para as três ligas de titânio a partir das curvas de polarização obtidas na solução de Hank naturalmente ventilada a 37 °C. Adaptado de [21]

Ligas	E_{corr} (mV (SCE))	i_{corr} (nA/cm ²)
Ti-13Nb-13Zr	374 ± 18	28 ± 16
Ti-6Al-4V	407 ± 28	19 ± 0,9
Ti-6Al-7Nb	368 ± 8	53 ± 18

As densidades de corrente muito baixas (ordem de 10^{-8} A/cm²) obtidas antes do estabelecimento de um comportamento passivo típico acima de 500 mV (SCE), poderiam sugerir uma transição direta da região da imunidade para a região passiva. O aumento da densidade de corrente com potencial poderia ocorrer se o aumento de potencial não for acompanhado de um espessamento correspondente da película de óxido, ou poderia ser devido à oxidação de TiO ou Ti₂O₃ em TiO₂ [21].

2.2. Ligas de Alta Entropia

As ligas de alta entropia (*HEA – High Entropy Alloys*) são novos materiais que têm, cada vez mais, atraído a atenção de pesquisadores ao redor do mundo, devido suas microestruturas únicas e propriedades especiais. Essas foram definidas, de acordo com Yeh *et al.* [4], como ligas que geralmente tem cinco ou mais elementos principais, cada um com uma porcentagem atômica entre 5 e 35% [4,22].

Essas composições conferem ao material uma elevada entropia configuracional, o que influencia diretamente na cinética de formação de fase, deformação da rede cristalina e, por isso, influenciando as propriedades físicas e mecânicas [23].

A seguir, alguns conceitos básicos serão apresentados para melhor compreensão do tema e seus fenômenos.

2.2.1. Solução Sólida

As ligas metálicas possuem três possíveis categorias em que seu estado sólido poderá ser observado: compostos intermetálicos, fases elementares e soluções sólidas. As fases elementares são soluções sólidas terminais baseadas em um único elemento metálico, enquanto os compostos intermetálicos apresentam composição estequiométrica, estrutura bem definida e são formados por dois elementos, geralmente. Soluções sólidas consistem no estado de completa solubilidade entre os elementos, os quais compartilham, de maneira aleatória, diversos locais de uma rede cristalina definida, variando suas proporções [24].

A solução sólida é um sólido constituído por dois ou mais elementos dispersos atômica e molecularmente numa única fase. Os elementos têm diferentes graus de solubilidade mútua, o que depende das propriedades químicas e estruturas cristalinas que determinam a forma como os átomos se encaixam na rede cristalina mista. A solução sólida pode ser substitucional, na qual os átomos de um dos elementos (soluto) ocupam locais da rede que pertencem os do outro (solvente) na rede cristalina ou podem ser intersticiais, acontece quando há uma diferença de tamanho entre os átomos: os átomos menores ocupam posições intersticiais da rede cristalina do átomo maior [25].

A solubilidade sólida completa, ou seja, quando os componentes são solúveis uns nos outros independente da variação de composição, ocorre apenas quando os elementos apresentam estruturas bem semelhantes. Uma vez que os dois elementos podem ser substituídos em todas as proporções em todo o sistema, eles formam uma

série contínua de soluções sólidas. Se a solubilidade sólida for limitada apenas às porções do diagrama de fase que estão ligadas a elementos puros, as fases resultantes são conhecidas como soluções sólidas primárias (ou terminais). Tais soluções têm, naturalmente, a mesma estrutura que os elementos em que se baseiam. Todas as outras fases geralmente são conhecidas como fases intermediárias; eles podem ser chamados de compostos intermetálicos ou compostos de valência se sua solubilidade sólida for excepcionalmente restrita em torno de uma composição estequiométrica. As fases intermediárias tipicamente possuem estruturas que são diferentes da estrutura de qualquer um dos elementos componentes [25,26].

As soluções sólidas, tanto substitucional quanto a intersticial, podem ser aleatórias, ou seja, a distribuição não apresenta localização preferencial na rede, ou podem ser ordenadas, quando átomos de elementos diferentes apresentam certa afinidade. Uma solução sólida, completamente ordenada pode ser conhecida como super rede. Há casos nos quais os átomos de mesma natureza apresentam afinidade, então, a formação de aglomerados tende a ocorrer, que podem se distribuir de maneira ordenada ou aleatória. Na Figura 2 pode ser observado alguns exemplos de soluções sólidas.

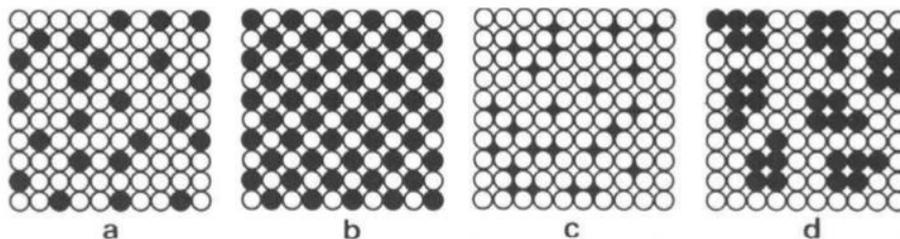


Figura 2 - Modelos esquemáticos de soluções sólidas. (a) SS substitucional aleatória; (b) SS substitucional ordenada; (c) SS intersticial aleatória; (d) SS com aglomerados de soluto. Adaptado de [26].

Hume-Rothery foi um metalurgista que estudou os fenômenos que promovem a formação de soluções sólidas em ligas metálicas, então ele e seus colaboradores propuseram algumas regras empíricas. Para que essa condição exista entre dois elementos metálicos, ele definiu três parâmetros como os mais influentes [27].

As leis gerais que regem os fenômenos de solubilidade sólida primária, propostas por Hume-Rothery e seus colaboradores são [27]:

- ✓ Tamanho atômico: a solubilidade sólida completa ocorre apenas se a diferença relativa entre os raios atômicos dos elementos for menor que 15%. Acima desse limite, a solubilidade passa a ser restrita. Essa regra é conhecida como lei dos 15 %.

- ✓ Eletronegatividade: A formação de soluções sólidas primárias é restringida pela formação de compostos intermediários, sendo a formação desses compostos dependente da afinidade entre os componentes, ou seja, quanto mais eletronegativo for um elemento e mais eletropositivo for o outro, maior será a tendência à formação desses compostos e menor será a solubilidade. Esse princípio foi denominado efeito eletroquímico, estando relacionado com a diferença de eletronegatividade entre os elementos.
- ✓ Valência: A concentração de elétrons como um dos fatores mais determinantes da extensão da solubilidade sólida entre elementos foi definida. Esse parâmetro apresenta o número de elétrons de valência por cada célula unitária, levando em consideração que todos os locais da rede estarão ocupados. O metal de menor valência provavelmente se dissolverá no metal de maior valência. Esse princípio foi denominado efeito da valência relativa.

2.2.2. Conceitos Fundamentais

Em um caminho nada tradicional, *Cantor et al. (2004)* e *Yeh et al. (2004b)*, independentemente, tiveram a ideia de preparar ligas com múltiplos elementos equiatômicos ou quasi-equiatômicos, popularizando essas ligas como ligas de alta entropia, com o fato termodinâmico conhecido de que a entropia configuracional de uma liga, que em todas as composições apresentar uma solução sólida, é máxima quando os elementos constituintes estão em proporções equiatômicas (Figura 3.a) e esse máximo aumenta com o aumento do número de elementos principais na liga. (Figura 3.b) [3,4,28].

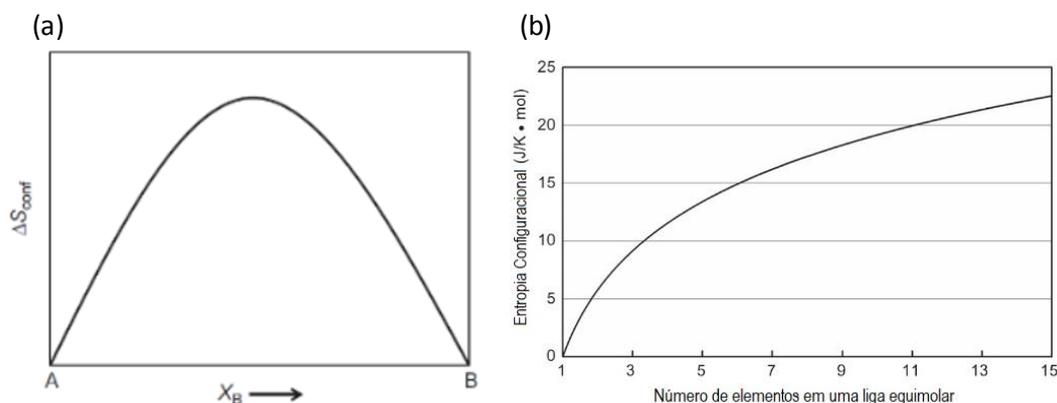


Figura 3 – (a) Entropia configuracional de uma liga binária, máximo atingido na composição equiatômica. (b) Entropia de mistura em função do número de elementos para ligas equiatômicas. Adaptado de [28]

As soluções sólidas desordenadas tendem a ser mais estáveis energeticamente do que compostos intermetálicos e fases elementares, sobretudo devido à sua entropia

de mistura superior. À medida que se eleva o número de elementos constituintes, essa estabilidade se mostra ainda mais acentuada [28].

Portanto, ligas de alta entropia fundamentam-se no aumento da entropia configuracional do sistema a partir da adição de múltiplos elementos principais, com o objetivo de formar uma liga monofásica em solução sólida, como demonstrada na Figura 4 [24].

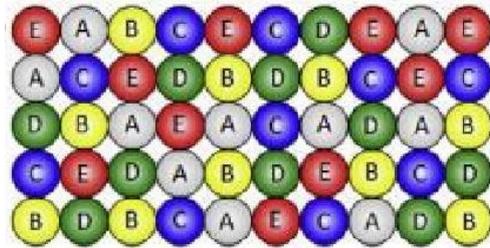


Figura 4 – Liga de cinco elementos principais formando uma fase única em solução sólida. [28]

A equação de Boltzmann (equação 1) calcula a entropia configuracional ou de mistura dessas ligas, considerando uma liga equiatômica:

$$\Delta S_{\text{conf}} = k_B \ln w \quad (1)$$

onde k_B é constante de Boltzmann e w é o número de caminhos que a energia pode ser misturada ou compartilhada entre as partículas do sistema. Para uma solução sólida de n -componentes [1]:

$$\Delta S_{\text{conf}} = -R \sum_{i=1}^n X_i \ln X_i \quad (2)$$

onde R é a constante dos gases (8,314J/K mol), X_i é a fração molar do elemento i e n é o número de elementos.

Com isso pode-se representar a entropia configuracional de ligas equiatômicas em função do número de constituintes principais, como mostra a Tabela 6.

Tabela 6 – Entropia configuracional de ligas equiatômicas com n elementos [1]

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ΔS_{conf}	0	0,69R	1,1R	1,39R	1,61R	1,79R	1,95R	8,08R	2,2R	2,3R	2,4R	2,49R	2,57R

A entropia configuracional das ligas tende a aumentar à medida que o número de elementos constituintes cresce.

Por convenção, as ligas podem ser definidas de acordo com sua entropia configuracional, onde o valor mínimo para que uma liga seja considerada de alta entropia é de 1,5R, como visto a seguir [1]:

- Baixa entropia: $\Delta S_{conf} < 1R$
- Média entropia: $1,0R < \Delta S_{conf} < 1,5R$
- Alta entropia: $\Delta S_{conf} > 1,5R$

Pode ser observado, a partir da Equação 2 que, utilizada para o cálculo da entropia de mistura de ligas de alta entropia, um elemento que possui concentração atômica de 5% promove o aumento de $0,15R$ na entropia de mistura, representando 10% do valor mínimo para que uma liga seja considerada de alta entropia ($1,5R$). Assim, um elemento principal de uma liga de alta entropia deve apresentar uma concentração atômica mínima de 5% [28].

São consideradas de alta entropia as ligas constituídas por pelo menos cinco elementos principais, cada um com porcentagem atômica entre 5% e 35% e número de componentes principais entre 5 e 13 elementos, pois maiores quantidades não irão agregar significativamente a entropia configuracional do material. Quando presentes os elementos minoritários, sua composição representa menos de 5% [1].

$$n_{maior} \geq 5 \quad 5\% \leq X_i \leq 35\% \quad e \quad n_{menor} \geq 0 \quad X_j \leq 5\%$$

2.2.3. Efeitos característicos das HEAs

As ligas de alta entropia são constituídas por no mínimo cinco elementos, diferente das ligas convencionais que são baseadas em apenas um ou dois constituintes principais, assim os princípios da metalurgia física podem ser diferente para essas ligas, ainda existe a necessidades de mais estudos para completo entendimento. Então, devido a singularidade da HEA, quatro efeitos fundamentais foram propostos, são eles: elevada entropia, distorção severa da rede, difusão lenta e efeito coquetel [1,28].

2.2.3.1. Efeito de alta entropia

O efeito de alta entropia é considerado o mais importante, ele pode melhorar a formação de fases em solução sólida, uma microestrutura muito mais simples que a esperada em ligas convencionais. Esse efeito tem o potencial de aumentar a resistência mantendo uma boa ductilidade do materiais devido ao endurecimento por solução sólida [28].

Como apresentado na sessão 2.2.1, existem três possíveis categorias que competem entre si no estado sólido em uma liga: fases elementares (baseadas em um

único elemento), compostos intermetálicos (estruturas específicas, compostos estequiométricos) e fases em solução sólida (mistura total ou significativa dos elementos). Em tais fases, diferentes elementos constituintes tendem a ocupar diferentes locais na rede.

De acordo com a segunda lei da termodinâmica, o sistema procura pelo equilíbrio, ou seja, a fase mais estável sendo a de menor energia livre de Gibbs na temperatura e pressão (ΔG_{mix}). Observando a Tabela 7, soluções sólidas se tornam altamente competitivas para alcançar o estado de equilíbrio, especialmente em altas temperaturas [28].

Tabela 7 – Comparação de ΔG_{mix} , ΔH_{mix} e ΔS_{mix} de fases elementares, compostos e soluções sólidas. Adaptado de [24]

$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}$	Fases elementares	Compostos	Soluções sólidas
ΔH_{mix}^*	~ 0	$\ll 0$	< 0
$-T\Delta S_{mix}$	~ 0	~ 0	$-RT\ln(n)$
ΔG_{mix}	~ 0	$\ll 0$	$\ll 0$

* energia de deformação por diferença de tamanho atômico não inclusa

A diferença de tamanho entre os átomos da liga também afeta na formação da fase, afetando assim a estabilidade da solução sólida pois essa diferença de tamanho resulta em distorção da rede cristalina, o que gera uma contribuição em energia de deformação para a entalpia de mistura e, conseqüentemente, para a energia livre de Gibbs [1].

Em resumo, a entropia configuracional extremamente elevada pode inibir a formação de muitos tipos diferentes de compostos estequiométricos que possuem fortes estruturas ordenadas e geralmente são frágeis. Também promove a formação de solução sólida e, assim, reduz o número de fases previstas pela regra de Gibbs. Isso torna a microestrutura mais simples do que o esperado antes, com a expectativa positiva de exibir melhores propriedades [1]. A capacidade da elevada entropia configuracional em suprimir a formação de compostos intermetálicos foi estudada e está demonstrada na Figura 5 [29]:

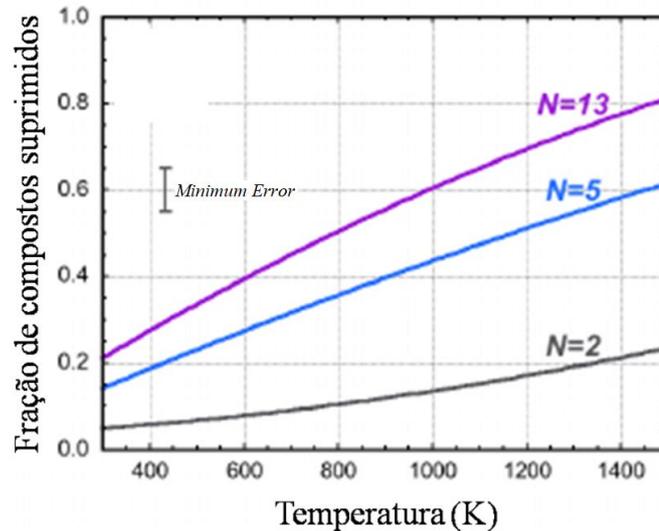


Figura 5 - Fração de compostos intermetálicos suprimidos devido ao efeito da elevada entropia em ligas de alta entropia. Adaptado de [29]

2.2.3.2. Efeito de distorção severa da rede

Devido ao efeito de alta entropia, a solução sólida de uma HEA é muitas vezes uma matriz global, assim cada átomo na matriz é cercado por diferentes tipos de átomos, sofrendo tensão e causando distorção na rede, conforme mostrado na Figura 6.

Além da diferença de tamanho atômico, espera-se que diferentes energias de ligação e as diferentes estruturas cristalinas entre os elementos constituintes também influenciem na distorção de rede, uma vez que os átomos vizinhos têm ligações assimétricas, então essa assimetria de um sítio para outro afetaria a posição atômica. Em ligas convencionais, a maioria dos átomos da matriz (ou átomos de solvente) estão ligados entre átomos da mesma espécie, então a distorção geral da rede é muito menor que a das HEA [1].

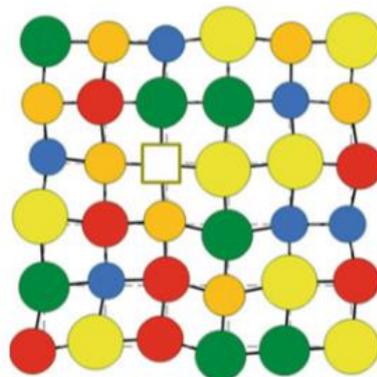


Figura 6 – Distorção severa da rede cristalina provocada pela diferença de tamanho atômico e de energias de ligação entre os elementos constituintes. [1]

A distorção severa da rede cristalina exerce grande influência sobre as propriedades gerais da liga. Em geral, a dureza e a resistência mecânica podem vir a aumentar devido ao endurecimento por solução sólida existente na estrutura severamente distorcida. Além disso, a distorção de rede diminui significativamente a condutividade elétrica e térmica e a intensidade do pico, na difração de Raios X, diminui devido à dispersão difusa nos planos atômicos distorcidos [1].

A distorção da rede causada pela vibração térmica dos átomos é relativamente pequena em comparação com a distorção severa da rede, por isso essas propriedades em HEA se tornam bastante insensíveis à temperatura [1].

2.2.3.3. Efeito de difusão lenta

As transformações de fase em HEA exigiriam a difusão cooperativa de muitos tipos diferentes de átomos para atingir a composição desejada entre as fases. No entanto, a concentração de lacunas para a difusão substitucional ainda é limitada em ligas de alta entropia, pois essas consistem em soluções sólidas supersaturadas. Como resultado, esse fator somado à distorção severa de rede, haverá uma taxa de difusão limitada em ligas de alta entropia, então a transformação de fase difusional seria mais lenta [1].

Em resumo, o efeito de difusão lenta afeta a nucleação, crescimento e distribuição de novas fases, além de sua morfologia, o que faz com que a transformação de fases seja bastante atrasada e até inibida em alguns casos [28].

O efeito de difusão lenta pode fornecer várias vantagens importantes, como a facilidade para alcançar o estado supersaturado e finos precipitados, uma temperatura de recristalização elevada, crescimento de grãos mais lento, redução da taxa de aumento de partículas e aumento da resistência à fluência. Essas vantagens podem beneficiar a microestrutura e controle de propriedade para um melhor desempenho [1].

2.2.3.4. Efeito coquetel

O termo "coquetéis multimetálicos" foi proposto pela primeira vez por Ranganathan [30] para enfatizar o aprimoramento de ligas metálicas através da presença de multielementos principais. Embora este efeito seja observado em ligas convencionais, o efeito coquetel é potencializado em HEA porque pelo menos cinco elementos principais são usados para melhorar as propriedades de materiais.

As ligas de alta entropia podem formar fases simples, sua grande tendência, mas podem vir a apresentar mais de uma fase dependendo da composição e processamento [1].

Como em qualquer liga metálica, suas principais propriedades são ditadas pelas fases que a constituem, através do efeito da morfologia, distribuição, contornos e propriedades dessas fases. Cada fase consiste em uma solução sólida de múltiplos elementos principais e pode ser considerada como compósitos quando analisadas em escala nanométrica. Suas propriedades não provêm somente das propriedades básicas de cada um dos seus elementos, mas também das interações mútuas entre todos os elementos e da distorção severa de rede. Como um todo, o "efeito coquetel" varia de um efeito de escala atômica, através do efeito de compósito multielementar, para um efeito de escala micrométrica, pelo efeito de multifases [1].

2.2.4. Outras Considerações

Para facilitar o entendimento dos conceitos básicos que regem o desenvolvimento de ligas de alta entropia, elas são consideradas majoritariamente como estruturas monofásicas em solução sólida completa. Porém foram detectadas uma grande quantidade de outras fases, como compostos intermetálicos e até fases amorfas, além de soluções sólidas à temperatura ambiente. Então, tal diversidade de fases indica que a equação 1 ($\Delta S_{\text{conf}} = k_B \ln w$) não pode ser usada como único parâmetro no design de HEA [31].

Assim, a Equação 1 pode ter superestimado a verdadeira entropia de mistura de uma liga composta de multicomponentes. Além disso, estudos indicam que a Equação 1 pode aplicar-se apenas em casos de altas temperaturas, não sendo válida no uso direto no cálculo de ligas de alta entropia a baixas temperaturas. Por isso, Zhang *et al.* [32] propôs dois parâmetros adicionais como fatores que também influenciam na formação de fases: o efeito de geometria ou, mais especificamente, o efeito de tamanho atômico (δ) e a entalpia de mistura (ΔH_{mix}) [22,31].

$$\delta\% = 100\% \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\sum_{j=1}^n c_j r_j}\right)^2} \quad (3)$$

onde c_i e r_i são a fração atômica e raio atômico de cada elemento, respectivamente.

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

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

A Figura 7 apresenta a relação entre a entalpia de mistura e a diferença de tamanho atômico para um vasto número de ligas de alta entropia. Observa-se que as mesmas tendem a formar solução sólida quando possuem baixos módulos de entalpia de mistura e pequena diferença de tamanho atômico. Em geral, a formação de uma única fase de solução sólida corresponde a região $15 \text{ kJ/mol} < \Delta H_{mix} < 5 \text{ kJ/mol}$ e $0 < \delta < 5$ [31].

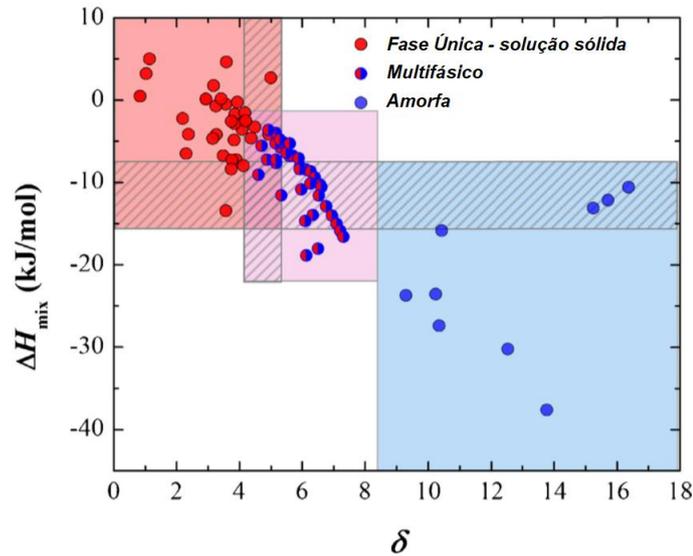


Figura 7 – Valores de entalpia de mistura em função da diferença de tamanho atômico para algumas de ligas de alta entropia. Adaptado de [31]

Esses dois parâmetros apresentam uma descrição mais completa do comportamento real das ligas de alta entropia quando comparada à definição tradicional, que leva em consideração somente a entropia de mistura.

O parâmetro Ω , que combina os efeitos de entropia de mistura ΔS_{mix} e entalpia de mistura ΔH_{mix} na estabilidade da solução sólida de multicomponente, foi proposto por Yang and Zhang [22]. O parâmetro Ω é definido [1]:

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|} \quad (5)$$

$$T_m = \sum_{i=1}^N x_i (T_m)_i \quad (6)$$

onde T_m é a temperatura de fusão média da liga de N-elementos, enquanto $(T_m)_i$ é a temperatura de fusão de cada elemento da liga e x_i é fração de cada elemento [1].

Analisando a formação de fases utilizando os parâmetros Ω e δ para algumas ligas de múltiplos elementos, um novo critério para formação de uma solução sólida foi sugerido: $\Omega \geq 1,1$ e $\delta \leq 6,6\%$. A Figura 8 mostra a relação entre os dois parâmetros.

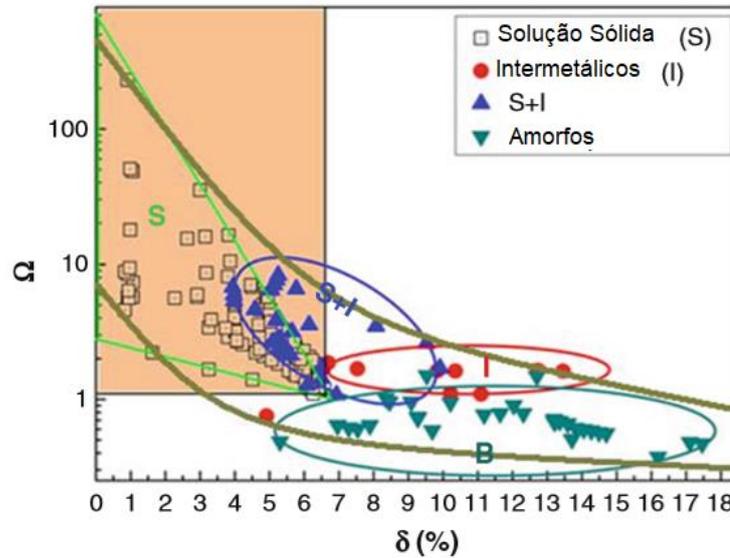


Figura 8 – Diagrama de seleção de fases de ligas de alta entropia e amorfas com base em Ω e δ . Adaptado de [1]

Para previsão de fases constituintes de uma liga de alta entropia, esses conceitos termodinâmicos acima se mostram como excelentes guias. Porém, para uma previsão mais específica como o tipo de fase (ccc, cfc ou hc), que será formado, outros estudos devem ser realizados, uma sugestão é a VEC (concentração de elétrons de valência) como um parâmetro que pode influenciar na cristalinidade de uma solução sólida na ausência de um forte efeito de tamanho atômico [1,33].

2.2.5.Principais Propriedades

Apesar de serem um estudo muito recente, as ligas de alta entropia tem se destacado pois suas propriedades tem se apresentado muito promissoras. Embora as questões fundamentais ainda não tenham sido completamente resolvidas, como a origem termodinâmica da seleção de fase, as HEA projetadas apresentaram propriedades mecânicas e físicas superiores as ligas convencionais. O comportamento dessas ligas pode ser diferente de todos os elementos constituintes devido ao efeito coquetel, explicado na sessão 2.2.3.4. Dentre as propriedades excepcionais observadas, pode-se destacar as seguintes [1, 31]:

➤ Propriedades mecânicas

Na engenharia, como já discutido, uma liga ideal possui elevada dureza e resistência mecânica com baixa densidade. Essas propriedades são de interesse de áreas que precisam controlar o peso de componentes em prol da redução de energia. Com esse objetivo, diversos estudos tem mostrado ótimos resultados no desenvolvimento de ligas de alta entropia com baixa densidade e elevada resistência mecânica e dureza [34,35,36]. Essas propriedades podem ser obtidas através da mistura de elementos constituintes refratários e de baixa densidade como vanádio, zircônio, cromo, nióbio e titânio, formando o sistema Cr - Nb - Ti - V - Zr. Algumas composições foram testadas (NbTiVZr, NbTiV₂Zr, CrNbTiZr e CrNbTiVZr) apresentando alta dureza e, de acordo com Senkov *et al.* [34], esses resultados podem ser atribuídos à presença de uma solução sólida desordenada e empacotamento ccc [31].

Além disso, utilizando o Al, um elemento mais leve, para substituir Zr, Stepanov *et al.* [34] produziu a liga AlNbTiV que apresentou uma densidade consideravelmente mais baixa, 5,59 g/cm³ e uma estrutura ccc de grão grosseiro. Como resultado, o limite de escoamento sob compressão desta liga é significativamente alto, atingindo até 1,02 GPa em temperatura ambiente [31].

As HEAs em geral apresentam elevado ponto de fusão, o que proporciona excelente performance em temperaturas extremamente altas. A Figura 9 mostra a comparação entre ligas de alta entropia monofásicas de estrutura ccc com algumas superligas refratárias convencionais. Percebe-se que a superliga Inconel 718 apresenta, em temperatura ambiente, resistência comparável às ligas de alta entropia, porém, com o aumento de temperatura, a partir de 600°C, ambas as fases são afetadas, no entanto, o Inconel 718 apresenta queda significativa, enquanto as ligas de alta entropia refratárias são pouco afetadas até 1200°C [31].

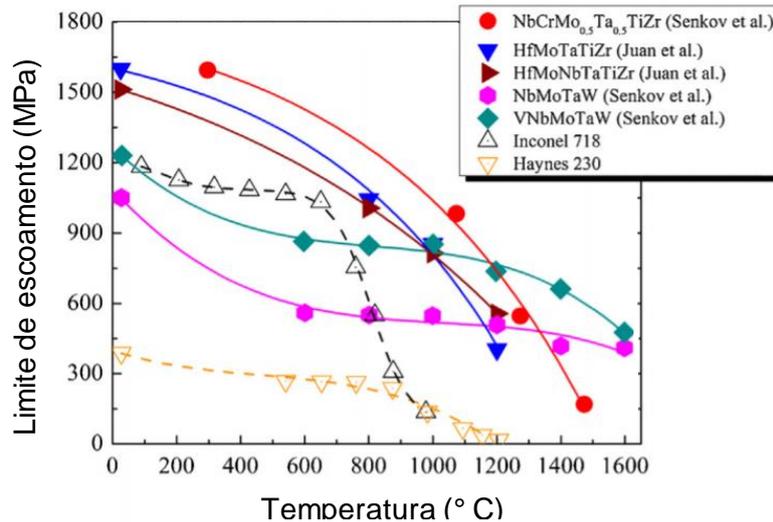


Figura 9 – Resistência mecânica em relação a temperatura de alta entropia refratárias comparadas a de duas superligas típicas. Adaptado de [31]

Durante muito tempo, o aumento da resistência de ligas metálicas significava a redução de sua ductilidade, assim como o caminho inverso. Entretanto, Lu *et al.* [37] e Kou *et al.* [38] tentaram desenvolver ligas com alta resistência e alta ductilidade, através de nanomaclagem e desenvolvimento de microestruturas gradientes [31].

Recentemente, Gludovatz *et al.* [39] investigaram uma liga CrMnFeCoNi, com estrutura monofásica cfc de baixa energia de falha de empilhamento. Curiosamente, seu sistema de deformação plástica passa de deslizamento dos planos cristalinos para nanomaclagem com a diminuição da temperatura, como resultado, isso implica em uma alta resistência à tração (superior a 1 GPa) e tenacidade à fratura (superior a 200 MPa/ \sqrt{m}) mesmo em temperaturas criogênicas de -196 °C, aproximadamente. Essa liga também apresenta tendência em aumentar sua ductilidade à medida que sua resistência mecânica é aumentada, comportamento contrário do esperado em ligas tradicionais. A Figura 10 mostra como este comportamento de aumento de resistência juntamente com ductilidade é contrário às ligas convencionais [31].

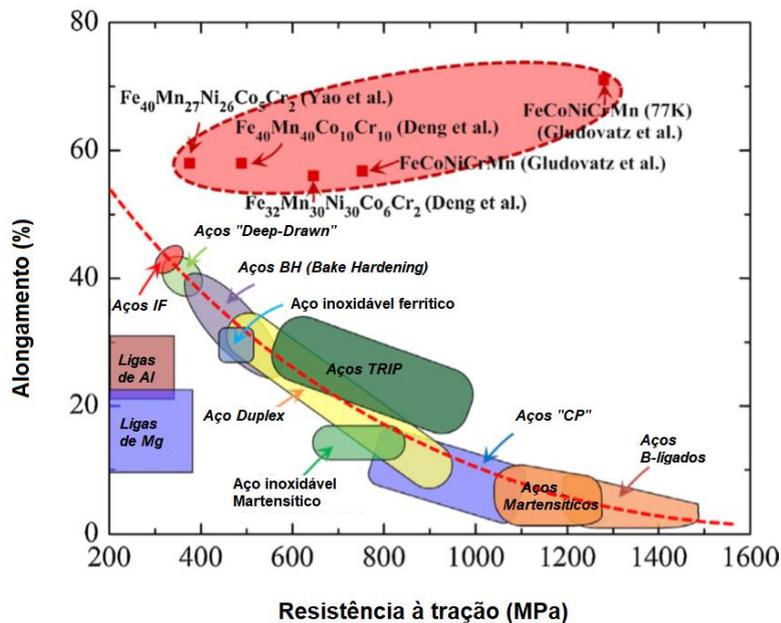


Figura 10 - Resistência à tração em função da ductilidade de ligas de alta entropia e de outras ligas metálicas convencionais. Adaptado de [31].

➤ Propriedades funcionais

O estudo esquemático sobre propriedades elétricas em ligas de alta entropia foi feito em ligas $Al_xCoCrFeNi$ com variação da quantidade de Alumínio $0 \leq x \leq 2$. As propriedades elétricas das HEAs é principalmente baseada nessas ligas, que possuem resistências que variam de 120 a 175 $\mu\Omega \cdot cm$ entre -269 e $127^\circ C$, respectivamente). Outro exemplo são as ligas $FeCoNi(AlSi)_x$, cujas resistividades estão entre 70 e 270 $\mu\Omega \cdot cm$. Esses valores são mais altos do que em muitas ligas convencionais. As resistividades das ligas $Al_xCoCrFeNi$ aumentam com a temperatura, mas o coeficiente de variação da resistividade com a temperatura (α) é bem pequeno. Algumas ligas podem ter valores de α muito pequenos em uma ampla faixa de temperatura [1].

As ligas $Ti_{0,8}CoCrCuFeNi$ e $TiCoCrCuFeNi$ foram observadas propriedades superparamagnéticas, enquanto a liga $Ta_{34}Nb_{33}Hf_8Zr_{14}Ti_{11}$, apresentando uma estrutura ccc, foi verificado supercondutividade à temperatura crítica de $T_c = -265,9^\circ C$, aproximadamente. Esses resultados sugerem que ligas de alta entropia poderiam ser usadas para a produção de forte eletroímãs supercondutores fortes, aplicados em scanners de ressonância magnética (MRI), máquinas de ressonância magnética nuclear (RMN) e aceleradores de partículas, como vários outros supercondutores de tipo II. Embora os mecanismos físicos que explicam esses fenômenos interessantes ainda não estão completamente esclarecido, a combinação de propriedades físicas promissoras, como a magnetização de alta saturação, a resistividade elétrica e a

maleabilidade, bem como a baixa coercitividade, apontam um grande potencial dessas ligas como materiais funcionais [31].

Algumas aplicações estruturais de engenharia geralmente encontram ambientes corrosivos com diferentes tipos de espécies químicas, assim a vida útil é muitas vezes determinada pela sua resistência à corrosão ao meio ambiente. Nas ligas de alta entropia, elementos como Cr, Ni, Co e Ti estão presentes como multicomponentes principais pois são positivos para aumentar a resistência à corrosão em alguns ambientes.

A Figura 11 mostra as curvas de polarização para a liga $\text{AlCoCrCu}_{0.5}\text{FeNiSi}$ e o aço inox 304 na solução de NaCl 0,1 M, baseado nas medidas de polarização anódica, indica um maior potencial de pite (E_{pit}) de HEA ($\sim 0,6 V_{\text{SHE}}$) do que o 304 ($\sim 0,4 V_{\text{SHE}}$), - V_{SHE} : potencial relativo ao eletrodo de hidrogênio - e uma taxa de corrosão mais baixa (i_{corr}) da HEA ($\sim 0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) do que a do 304 ($\sim 2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). As curvas de polarização da liga $\text{AlCoCrCu}_{0.5}\text{FeNiSi}$ em comparação com a do aço inoxidável 304 demonstram um controle anódico em NaCl 1 M (pH 6,5), assim a polarização anódica mostra que a HEA é mais resistente à corrosão geral do que o 304 à temperatura ambiente [1].

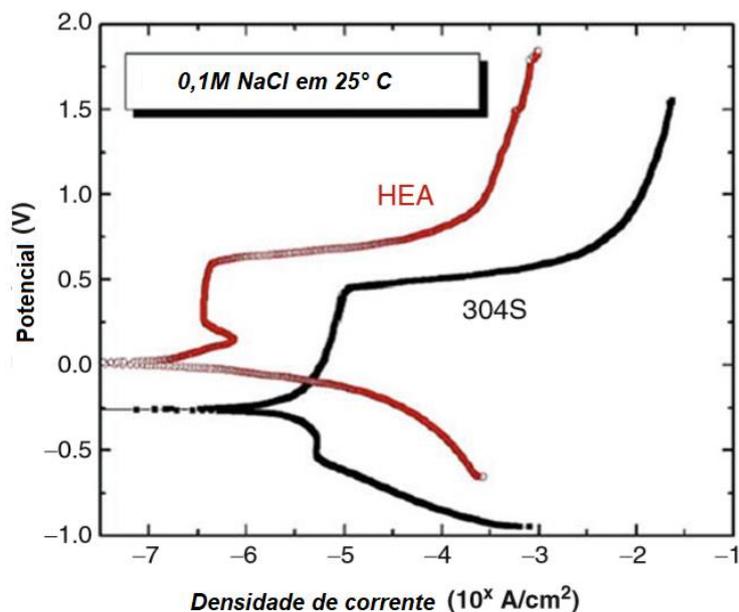


Figura 11 - Comparação de curvas de polarização anódica entre $\text{AlCoCrCu}_{0.5}\text{FeNiSi}$ HEA e 304 ss em 0.1M NaCl em temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$). Adaptado de [1].

2.3. Simulação Thermo-Calc®

Os diagramas de fases são a chave para o entendimento de ligas de alta entropia, tratam-se de representações gráficas que mostram o estado do material de acordo com temperatura e pressão, além das diversas composições químicas em condições de equilíbrio. Os diagramas são utilizados como roteiros para o desenvolvimento e processamento de ligas, pois eles podem prever as transformações de fases e microestruturas resultantes [40].

Para um melhor entendimento, na próxima sessão, alguns conceitos básicos termodinâmicos que são requeridos para conhecimento fundamental do diagrama de fases, métodos computacionais e aplicação de ligas de alta entropia serão apresentados.

2.3.1. Conceitos Termodinâmicos e Diagramas

As fases que se formarão em determinadas temperatura e composição são as fases mais estáveis, isto é, as que apresentarem a menor energia livre de Gibbs. [41,42] A energia livre de Gibbs de um sistema é dada pela equação:

$$G = H - TS \quad (7)$$

onde T é temperatura absoluta, S é a entropia do sistema e H é a entalpia, trata-se da medida de quantidade de calor, dada por [41]:

$$H = E + PV \quad (8)$$

sendo E a energia interna do sistema, P a pressão e V o volume. A energia interna é proveniente da energia cinética e potencial total dos átomos dentro do sistema. A energia cinética pode surgir devido à vibração, translação ou rotação dos átomos e moléculas, enquanto a potencial é causada pelas forças e ligações interatômicas [41].

Um sistema é dito em equilíbrio quando está no estado mais estável, ou seja, não mostra nenhum desejo de mudar *ad infinitum*. A temperatura e pressão constantes em um sistema fechado, estará em equilíbrio estável se tiver o menor valor possível da energia livre de Gibbs, ou seja,

$$dG = 0 \quad (9)$$

Pode ser visto a partir da definição de G, Equação 7, que o estado com a maior estabilidade será aquele com o melhor compromisso entre baixa entalpia e alta entropia [41].

Na figura 12, ambos os pontos de mínimo satisfazem a $\Delta G = 0$, porém em (B), o equilíbrio é metaestável, que acaba se transformando para (A) diante de qualquer perturbação energética [41].

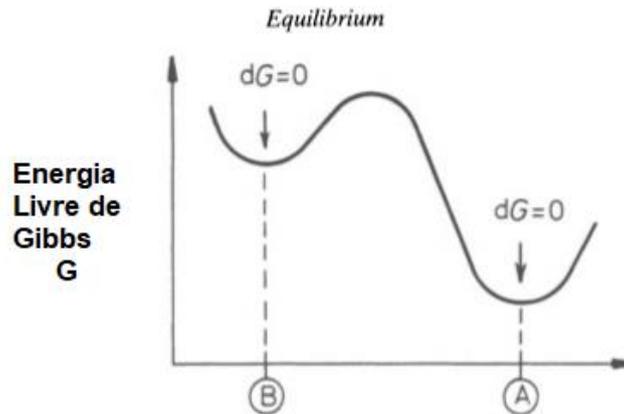


Figura 12 – Ponto de equilíbrio estável (A) e metaestável (B). Adaptado de [41].

Qualquer transformação que terá como resultado a diminuição da energia livre de Gibbs é possível. Então, um critério necessário para qualquer transformação de fase é

$$\Delta G = G_2 - G_1 < 0 \quad (10)$$

onde G_1 e G_2 são energias livres do estado inicial e final, respectivamente.

A energia livre de Gibbs de uma liga ideal binária compostas por átomos de A e B pode ser calculada a partir das energias livres de A puro e B puro da seguinte maneira: 1) Assume-se que A e B possuem as mesmas estruturas cristalina em seus estados puros e podem ser misturados em qualquer proporção para fazer uma solução sólida com a mesma estrutura cristalina. 2) Após a mistura, a energia livre da solução sólida varia como ilustrado na Figura 13 [41,42].

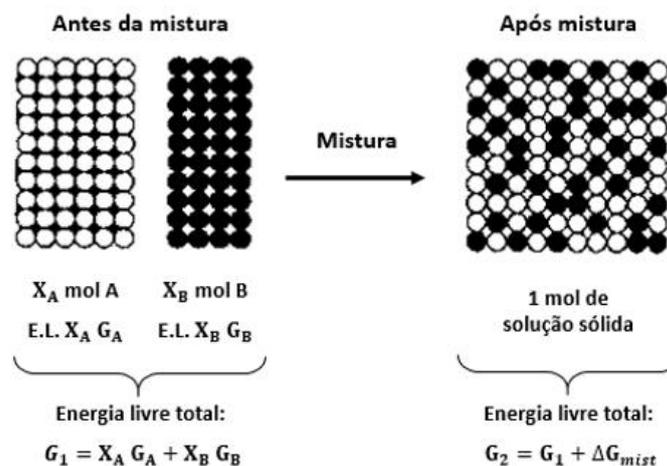


Figura 13 – Representação de mistura de um sistema ideal. Adaptado de [41].

No caso em que a solução resultante é considerada ideal, a entalpia de mistura é nula ($\Delta H_{\text{mix}} = 0$), então a variação de energia livre ocorre apenas devido à entropia:

$$\Delta G_{\text{mist}} = -T\Delta S_{\text{mist}} \quad (11)$$

Existem duas contribuições para a entropia de uma solução sólida: contribuição térmica e a contribuição configuracional. Baseando-se no fator configuracional da entropia e nas equações apresentadas na Figura 13, calcula-se [41]:

$$S = k \ln(\omega_{\text{config}})$$

$$\omega_{\text{config}} = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A!N_B!}$$

$$N_A = X_A N_a; N_B = X_B N_a$$

Usando a aproximação de Stirling ($\ln N! \cong N \ln N - N$) [41], a relação $N_a k = R$ e fazendo as devidas substituições:

$$\Delta S_{\text{mist}} = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

$$\Delta G_{\text{mist}} = RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

$$G = X_A G_A + X_B G_B + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (12)$$

onde k é a constante de Boltzmann,

N_A e N_B são os números de átomos de A e B, respectivamente, N_a é o número de Avogrado, e R é constante dos gases ideais

A Figura 14 mostra ΔG_{mist} como uma função da composição e temperatura. Como apresentado na equação 12, a atual energia livre da solução, G , depende tanto de G_A quanto de G_B .

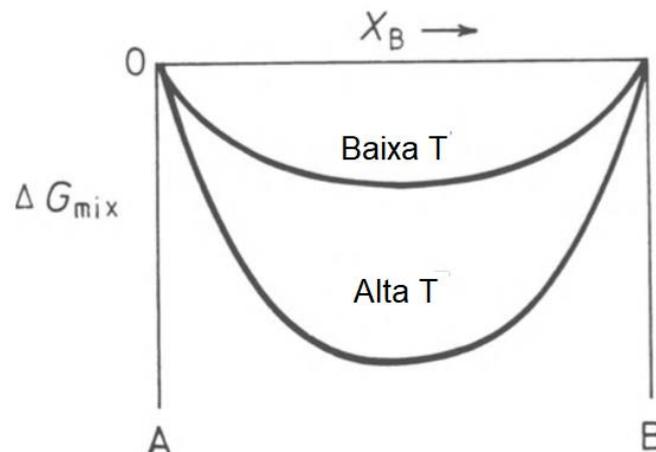


Figura 14 – Energia livre de mistura para uma solução ideal. Adaptado de [41]

Nas ligas, é de grande interesse saber como a energia livre de uma determinada fase irá mudar quando elementos são adicionados ou removidos. A variação de energia livre com a adição de um dado elemento é chamada de potencial químico (μ) [41]. Então pode-se dizer:

$$G = \mu_A X_A + \mu_B X_B; \quad (13)$$

$$\mu_A = G_A + RT \ln a_A; \quad (14)$$

$$\mu_B = G_B + RT \ln a_B \quad (15)$$

onde a é a atividade do elemento no sistema [41].

Essa é uma forma simplificada de apresentar a equação 12 e está representada graficamente na Figura 15, o ponto mínimo da curva de energia livre é o ponto de equilíbrio.

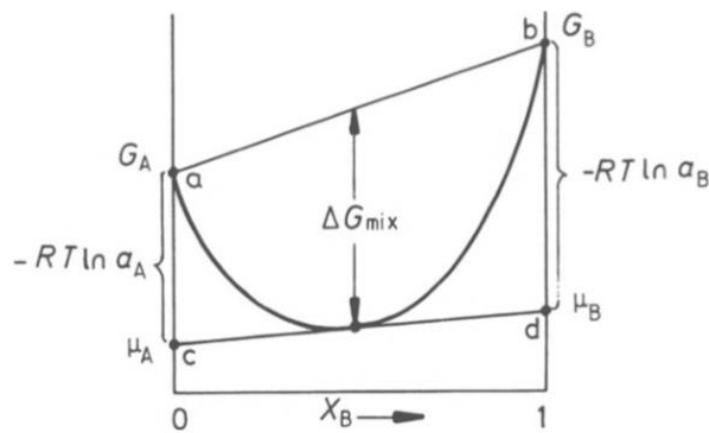


Figura 15 – Relação entre curva de energia livre e os potenciais químicos para uma solução ideal. Adaptado de [41]

Como já apresentado, a entalpia de mistura das soluções ideais é considerada nula e, também, a atividade de cada elemento é igual à sua fração atômica. Além disso, soluções regulares são as soluções que apresentam a mesma probabilidade de ocorrer todos os tipos de ligações interatômicas, porém nas soluções reais, a diferença entre os tamanhos, atividades e as ligações entre os átomos influenciam, assim arranjos completamente desordenados podem não ser os mais estáveis energeticamente. Então, em alguns casos, podem formar-se diferentes arranjos, que acontece de acordo com as preferências de ligações A-A, A-B ou B-B e também, o tamanho relativo entre A e B, pois podem reduzir a energia interna do sistema e conseqüentemente a energia livre de Gibbs. A Figura 16 apresenta alguns arranjos [41].

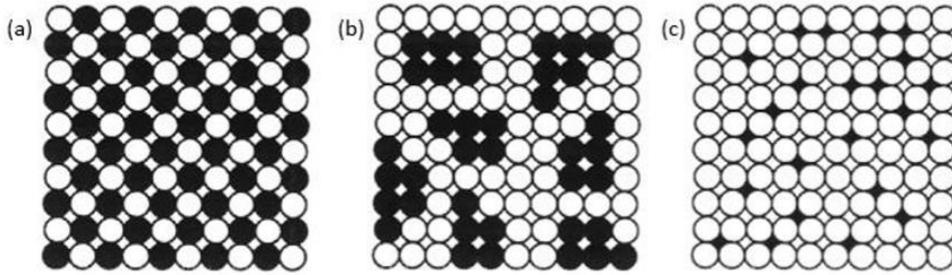


Figura 16 – Representação de soluções sólidas reais. (a) ordenada substitucional, (b) formação de “clusters” e (c) intersticial desordenada [41].

Usualmente, elementos A e B não possuem a mesma estrutura cristalina quando estão em seus estados puros em determinada temperatura. As fases estáveis dos elementos A e B puro pode ser representados como α e β , respectivamente.

Em soluções com composições em que os átomos se organizam preferencialmente como mostrado na Figura 16 (a), a estrutura apresenta uma ordem de longo alcance. Agora, os sítios dos átomos não são mais equivalentes, sendo rotulados como sítios de cada um dos elementos A e sítios B. A entropia da mistura de estruturas com ordem de longo alcance é extremamente baixa e, com o aumento da temperatura, o grau de ordem diminui até acima de uma temperatura crítica, onde não existe uma ordem de longo alcance [41].

Para determinar qual configuração, se ordenada ou não, será a mais estável pode-se observar relação entre suas curvas de energia livre, apresentada na Figura 17. O equilíbrio entre as duas fases ocorrerá quando a energia é mínima e cada componente deve ter o mesmo potencial químico em todas as fases ($\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta, \mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$), apresentando composição α_e e β_e respectivamente [41].

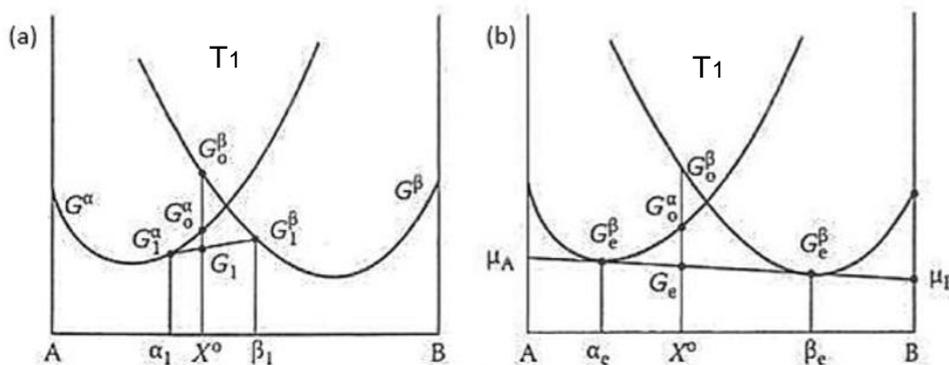


Figura 17 – Liga de composição (a) fora do equilíbrio e (b) no equilíbrio [41]

A Figura 18 mostra um exemplo simples de curvas de energia livre de duas fases em diferentes temperaturas. Em T_1 , o líquido será a fase estável para A puro e B puro, como mostrado na Figura 18(a), a curva L se encontra abaixo da S, todo o sistema

está no estado líquido. Na Figura 18(b), representando o ponto de fusão do elemento puro A, o encontro das linhas no eixo vertical esquerdo significa o equilíbrio das fases sólido e líquido em 100% A (ponto a no diagrama de fases A-B representado na Figura 18(f)). Em T_2 , Figura 18(c), as curvas de energia livre se cruzam e a reta tangente determina o equilíbrio: de A até b o sistema é sólido, de b até c há presença de ambas as fases (composição do sólido em b e líquido em c) e de c até B a fase mais estável é a líquida. Abaixo da temperatura de fusão de B (Figura 18(d)) o sistema se encontra totalmente sólido, o encontro das linhas no eixo vertical esquerdo significa o equilíbrio das fases sólido e líquido em 100% B (apontado no diagrama de fases A-B como d, Figura 18(f)). Em T_3 , Figura 18(e), a curva S se encontra abaixo da L, todo o sistema está no estado sólido. A Figura 18(f) estão plotados os pontos fundamentais, montando um diagrama de equilíbrio de fases A-B [41].

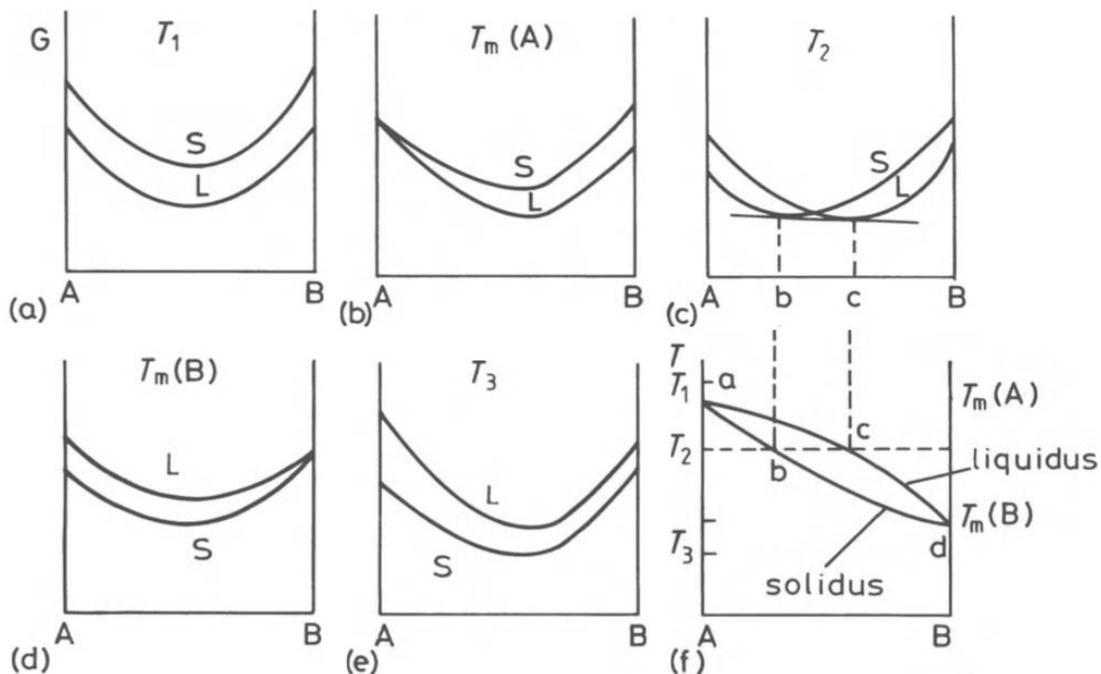


Figura 18 – Obtenção do diagrama de fases a partir de curvas de energia livre de Gibbs. [41]

O exemplo da Figura 18 trata-se de uma liga binária, tendo apenas uma fase sólida mas, para ligas com três ou mais componentes e sistemas multifásicos, o princípio é o mesmo. Em ligas mais complexas, as curvas de energia livre passa a ser superfícies, gerando diagramas tridimensionais.

Um diagrama muito interessante para representação gráfica de ligas multicomponentes mais complexas é o de fração de fases em função da temperatura em uma composição fixa, apresentado na Figura 19. Nesse gráfico pode ser observado, além do ponto de fusão e a faixa de temperatura na qual cada uma das fases são estáveis, as fases que competem entre si. Os cálculos CALPHAD, como o

mostrado na Figura 19, oferecem informações valiosas sobre a estratégia de liga e podem ser usados para orientar experimentos em termos de composição de mistura e, possíveis tratamentos térmicos [43].

No gráfico de fração molar de fases versus a temperatura da Liga CoFeMnNi [43], pode-se observar que a primeira fase que irá solidificar é uma fase cfc, representada na figura pela linha preta, toda a fase líquida irá se transformar na cfc, que se manterá estável entre 500°C e 1200°C. Parte dessa fase, com a diminuição da temperatura a partir de 500°C, se transformará em ccc, que terá uma fração molar de 0,5 até a temperatura ambiente. A fase cfc, na temperatura de 350°C, aproximadamente, se transformará na fase γ' , mas que deixará de existir e também se transforma na fase B2, que terá fração molar de 0,5 em temperatura ambiente. Como pode-se perceber, a curva de resfriamento apresenta todas as possíveis microestruturas desde o momento de solidificação até a temperatura ambiente, mostrando as fases prováveis que se formarão em um resfriamento em equilíbrio.

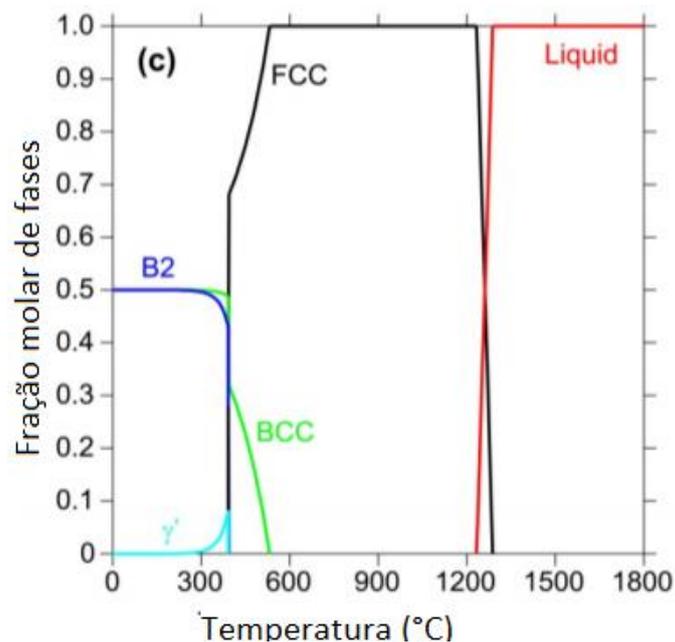


Figura 19 – Diagrama de fração de fases da liga CoFeMnNi Adaptado de [43].

2.3.2.Método CALPHAD

Os diagramas de fases eram, tipicamente, determinados usando dados experimentais, o que tinha um alto custo e consumia muito tempo. Tratando-se de ligas de alta entropia, seria impossível obter os diagramas através de métodos experimentais, já que são infinitas possibilidades de composição, além do que, quanto maior o número dos elementos principais, mais difícil será a elaboração do diagrama de fases da liga [28].

Um método computacional de cálculo de diagramas de fases muito eficiente foi desenvolvido, conhecido como CALPHAD (*calculations of phase diagrams*). O método é amplamente utilizado para prever as fases de equilíbrio de uma liga metálica em função da temperatura e da composição [29].

O método CALPHAD baseia-se na lei termodinâmica de que um sistema atinge seu equilíbrio quando atinge a energia Gibbs mais baixa em uma determinada composição, temperatura e pressão. Desde que a energia de Gibbs (em função da pressão, temperatura e composição) seja conhecida por fases individuais, então é possível calcular o estado de equilíbrio do sistema [1,44].

O método utiliza uma base de dados para extrapolar e combinar informações para, assim, conseguir descrever sistemas de multicomponentes termodinamicamente através de constituintes de ordem inferior, como sistemas binários e ternários. Com esse método, composições nunca antes testadas experimentalmente podem ser estudadas, assim o desenvolvimento de ligas acontece de forma mais rápida, econômica e muito mais eficiente [45].

O primeiro passo, pelo método, é escrever a energia livre de Gibbs de determinada fase φ pela equação 16:

$$G^\varphi = G_{ref}^\varphi + G_{id}^\varphi + G_{ex}^\varphi \quad (16)$$

onde G_{ref}^φ representa a contribuição dos elementos puros para a energia livre, G_{id}^φ a contribuição da mistura ideal e G_{ex}^φ a contribuição do excesso de energia livre de Gibbs:

$$G_{id}^\varphi = RT \sum_i x_i \ln x_i$$

$$G_{ex}^\varphi = \sum_i \sum_{j>i} x_i x_j \sum_V {}^V L_{ij}^\varphi (x_i - x_j)^V \quad (17)$$

Sendo o termo ${}^V L_{ij}^\varphi$ da equação 17, um parâmetro do modelo determinado através de uma extrapolação geométrica Muggianu, usando dados experimentais de ligas binárias disponíveis, ou seja, o cálculo é dependente da base de dados utilizada [28].

Os cálculos CALPHAD têm se mostrado uma excelente ferramenta com resultados compatíveis experimentalmente, tendo sempre um grande cuidado com as bases de dados utilizadas [1,43,46, 47].

2.4. Ligas de alta entropia – famílias

O universo de possibilidades para ligas de alta entropia é extenso e, praticamente, inexplorado, pois os múltiplos elementos principais aumentam exponencialmente o número de composições que podem ser estudadas. Na Tabela 8 se encontram algumas composições de ligas de alta entropia, variando os elementos e a composição dos elementos, montando famílias de HEA.

Tabela 8 – Exemplos de ligas de alta entropia. Adaptado de [22]

CoCrFeNiAl	CoCrFeNiCuAl _{0,5} V _{0,4}	
CoCrFeNiCu	CoCrFeNiCuAl _{0,5} V _{1,2}	
CoCrFeNiCuAl _{0,3}	CoCrFeNiCuAl _{0,5} V _{1,4}	
CoCrFeNiCuAl _{0,5}	CoCrFeNiCuAl _{0,5} V _{1,6}	
CoCrFeNiCuAl _{0,8}	CoCrFeNiCuAl _{0,5} V _{1,8}	
CoCrFeNiCuAl	CoCrFeNiCuAl _{0,5} V ₂	
CoCrFeNiCuAl _{1,3}	MnCrFeNiCu	Zr ₅₇ Ti ₅ Al ₁₀ Cu ₂₀ Ni ₈
CoCrFeNiCuAl _{1,5}	Mn ₂ CrFeNi ₂ Cu	Zr _{38,5} Ti _{16,5} Cu _{15,25} Ni _{9,75} Be ₂₀
CoCrFeNiCuAl _{1,8}	MnCr ₂ Fe ₂ NiCu	Zr _{39,88} Ti _{15,12} Cu _{13,77} Ni _{9,98} Be _{21,25}
CoCrFeNiCuAl ₂	Mn ₂ Cr ₂ Fe ₂ Ni ₂ Cu	Zr _{42,63} Ti _{12,37} Cu _{11,25} Ni ₁₀ Be _{23,75}
CoCrFeNiCuAl _{2,3}	Mn ₂ CrFe ₂ NiCu ₂	Zr _{41,2} Ti _{13,8} Cu _{12,5} Ni ₁₀ Be _{22,5}
CoCrFeNiCuAl _{2,5}	MnCrFe ₂ Ni ₂ Cu ₂	Zr ₄₄ Ti ₁₁ Cu ₁₀ Ni ₁₀ Be ₂₅
CoCrFeNiCuAl _{2,8}	Mn ₂ Cr ₂ FeNi ₂ Cu ₂	Zr _{45,38} Ti _{9,62} Cu _{8,75} Ni ₁₀ Be _{26,25}
CoCrFeNiCuAl ₃	MnCr ₂ Fe ₂ Ni ₂ Cu ₂	Zr _{46,75} Ti _{8,25} Cu _{7,5} Ni ₁₀ Be _{27,5}
CoCrFeNiCuAlSi	W _{27,3} Nb _{22,7} Mo _{25,6} Ta _{24,4}	La ₅₅ Al ₂₅ Ni ₅ Cu ₁₀ Co ₅
MnCrFeNiCuAl	W _{21,1} Nb _{20,6} Mo _{21,7} Ta _{15,6} V ₂₁	Nd ₆₀ Al ₁₅ Ni ₁₀ Cu ₁₀ Fe ₅
CoCrFeNiMnGe	Ti _{0,3} CoCrFeNi	Nd ₆₁ Al ₁₁ Ni ₈ Co ₅ Cu ₁₅
CoCrFeNiMn	Ti _{0,1} CoCrFeNiAl _{0,3}	Cu ₄₇ Ti ₃₃ Zr ₁₁ Si ₁ Ni ₈
CoCrFeNiMnCu	TiCoNiCuAlZn	Cu ₄₇ Ti ₃₃ Zr ₁₁ Si ₁ Ni ₆ Sn ₂
CoCrNiCu _{0,5} Al	CoCrFeNiMo _{0,3}	Fe ₆₁ B ₁₅ Mo ₇ Zr ₈ Co ₇ Y ₂
TiCoCrFeNiCuAlV	CoCrFeNiAl _{0,3} Mo _{0,1}	Fe ₆₁ B ₁₅ Mo ₇ Zr ₈ Co ₆ Y ₂ Al ₁
CoCrFeNiCu _{0,5}	CoCrFeNiCuAlMo _{0,2}	Fe ₆₁ B ₁₅ Mo ₇ Zr ₈ Co ₅ Y ₂ Cr ₂
CoCrNiCuAl	Ti _{0,8} CoCrFeNiCu	Au ₄₉ Ag _{5,5} Pd _{2,3} Cu _{26,9} Si _{16,3}
CoCuNiAl	TiCoCrFeNiCu	Dy ₄₆ Al ₂₄ Co ₁₈ Fe ₂ Y ₁₀
CuNiAl	Ti _{1,5} CoCrFeNiAl	Ti ₄₀ Zr ₂₅ Ni ₃ Cu ₁₂ Be ₂₀
CuNi		Ti ₄₀ Zr ₂₅ Cu ₉ Ni ₈ Be ₁₈
Co _{0,5} CrFeNiCuAl	CoCrFeNiCuAlMn	Ti ₄₅ Cu ₂₅ Ni ₁₅ Sn ₃ Be ₇ Zr ₅
CoCr _{0,5} FeNiCuAl		Ti ₅₀ Ni ₂₄ Cu ₂₀ B ₁ Si ₂ Sn ₃
CoCrFe _{0,5} NiCuAl	CrFeNiCuZr	Ti ₅₀ Zr ₁₅ Cu ₉ Ni ₈ Be ₁₈
CoCrFeNi _{0,5} CuAl	Ti _{0,5} Co _{1,5} CrFeNi _{1,5} Mo _{0,5}	Ti ₅₅ Zr ₁₀ Cu ₉ Ni ₈ Be ₁₈
CoCrFeNiCu _{0,5} Al	Ti _{0,5} Co _{1,5} CrFeNi _{1,5} Mo _{0,8}	Ti ₅₃ Cu ₁₅ Ni _{18,5} Al ₇ Hf ₃ Si ₃ B _{0,5}
Ti _{0,5} CoCrFeNiCu	TiCoCrNiCuAl	Ti ₅₃ Cu ₁₅ Ni _{18,5} Al ₇ Sc ₃ Si ₃ B _{0,5}
Ti _{0,5} CoCrFeNiAl	CoCrFeNiCuAl _{0,5} V _{0,6}	Ti ⁵³ Cu ¹⁵ Ni ^{18,5} Al ⁷ Ta ³ Si ³ B ^{0,5}
TiCoCrFeNiAl	CoCrFeNiCuAl _{0,5} V _{0,8}	Ti ⁵³ Cu ¹⁵ Ni ^{18,5} Al ⁷ Nb ³ Si ³ B ^{0,5}
Al _{11,1} (TiCoCrFeNiCuVMn) _{88,9}	CoCrFeNiCuAl _{0,5} V	ZrHfTiCuNi
Al ₂₀ (TiCoCrFeNiCuVMn) ₈₀	CoCrFeNiCuAl _{0,5} B _{0,2}	Mg ₆₅ Cu ₂₀ Zn ₅ Y ₁₀
TiCr _{0,5} FeNiCuAl	CoCrFeNiCuAl _{0,5} B _{0,6}	Mg ₆₅ Cu ₁₅ Ag ₅ Pd ₅ Y ₁₀
TiCrFeNiCuAl	CoCrFeNiCuAl _{0,5} B	Mg ₆₅ Cu ₁₅ Ag ₅ Pd ₅ Gd ₁₀
TiCr _{1,5} FeNiCuAl		Mg ₆₅ Cu _{7,5} Ni _{7,5} Zn ₅ Ag ₅ Y ₁₀
TiCr ₂ FeNiCuAl		
TiCr ₃ FeNiCuAl		
TiCoCrFeNiCuAl	TiCoCrFeNiCuVMn	

TiCr _{1.5} FeNiCuAl	
TiCr ₂ FeNiCuAl	
TiCr ₃ FeNiCuAl	
TiCoCrFeNiCuAl	Al ₄₀ (TiCoCrFeNiCuVMn) ₆₀
CoCrFeNiCuAlV	
Ti _{0.5} Co _{1.5} CrFeNiAl	CoCrFeNiCuAlMn
Ti _{0.5} Co ₂ CrFeNiAl	
Ti _{0.5} Co ₃ CrFeNiAl	CoCrFe _{0.6} NiAlMo _{0.5}
Ti _{0.5} CoCrFeNiCu _{0.75} Al _{0.25}	CoCrFeNiAlMo _{0.5}
Ti _{0.5} CoCeFeNiCu _{0.5} Al _{0.5}	CoCrFe _{1.5} NiAlMo _{0.5}
Ti _{0.5} CoCrFeNiCu _{0.25} Al _{0.75}	CoCrFe ₂ NiAlMo _{0.5}
CoCrFeNiCu _{0.25} Al	Co _{0.5} CrFeNiAlMo _{0.5}
CoFeNiCuV	Co _{1.5} CrFeNiAlMo _{0.5}
CoCrFeNiCu _{0.75} Al _{0.25}	Co ₂ CrFeNiAlMo _{0.5}
CoCrFeNiCu _{0.5} Al _{0.5}	TiCoCrNiCuAl
CoCrFeNiCu _{0.25} Al _{0.75}	CoCrNiCuAlAu
Ti _{0.5} CoCrFeNiCu _{0.25} Al	CoCrFeNiCuAlMo _{0.4}
Ti _{0.5} CoCrFeNiCu _{0.5} Al	CoCrFeNiCuAlMo _{0.6}
CoCrFeNi	CoCrFeNiCuAlMo _{0.8}
CoCrFeNiAl _{0.25}	CoCrFeNiCuAlMo
CoCrFeNiAl _{0.375}	ZrHfTiCuFe
CoCrFeNiAl _{0.5}	ZrHfTiCuCo
CoCrFeNiAl _{0.75}	AlCrMoSiTi
CoCrFeNiAl _{0.875}	Ti ₂ CoCrFeNiCu
CoCrFeNiAl _{1.25}	AlTiVYZr
CoCrFeNiAl _{1.5}	ZrTiVCuNiBe
CoCrFeNiAl ₂	TiCoCrNiCuAlY _{0.5}
CoCrFeNiAl _{2.5}	TiCoCrNiCuAlY _{0.8}
CoCrFeNiAl ₃	TiCoCrNiCuAlY

Todai et al. [48] e *Wang et al.* [49], estudos extremamente recentes, trouxeram o conceito de ligas de alta entropia para o desenvolvimento de ligas à serem utilizadas como biomateriais, o que ainda é pouquíssimo explorado deixando uma grande lacuna no desenvolvimento de HEA para essa área. Combinando ótimas propriedades mecânicas com excelente biocompatibilidade, as ligas HEA se apresentaram muito promissoras para essa aplicação.

O titânio puro e suas ligas são materiais muito atrativos para aplicações na área biomédica devido ao baixo módulo de elasticidade, maior compatibilidade e melhor resistência à corrosão quando comparado aos materiais convencionais, como já apresentado na sessão 2.1.1. Dentre as ligas de titânio, as do tipo β são as que apresentam melhores propriedades, com menores módulos de elasticidade, maior relação resistência/peso e peso específico ligeiramente superior entre as liga de Titânio [19].

2.4.1. Ligas de alta entropia à base de TiZrNb

Os estudos realizados sobre as ligas de alta entropia, atualmente, tem tido como objetivo composições que garantem a obtenção de uma estrutura monofásica e as propriedades desejadas que puderem ser alcançadas com essa estrutura. Porém além de ligas monofásicas, o desenvolvimento de ligas de alta entropia também permite a obtenção de estruturas bifásicas, pois quando uma segunda fase é adicionada intencional e controladamente, pode-se promover aumento de resistência mecânica e da temperatura de aplicação dessa ligas, isso já é feito em ligas convencionais com maior resistência mecânica para serem utilizados em altas temperaturas. A segunda fase pode ser uma solução sólida, mas na maioria das vezes é uma fase intermetálica. O endurecimento por solução sólida observado na estrutura monofásica, associado ao aumento de resistência promovido pela adição de uma segunda fase dispersa na matriz, resulta em um balanço excelente de resistência mecânica, resistência à fratura e ductilidade à tração [29].

Para combinar o conceito das HEA com biocompatibilidade para implantes ortopédicos, o sistema Ti-Zr-Nb-Ta-Mo como composição básica foi escolhido para ser desenvolvido. Para isso estudos [49] da microestrutura propriedades mecânicas fundamentais, teste de resistência a corrosão e a biocompatibilidade foram testados e estudados.

A liga TiZrNbTaMo [49] mostrou uma estrutura monofásica ccc, a partir das análises da difração de Raios X, o sistema possui dois tipos diferentes de ccc, com $a_1=331,0$ pm, $a_2=337,9$ pm. A partir dos espectros de difração e análises micrográficas, estima-se que a ccc1 seja majoritária (~70% em fração volumétrica), enquanto a ccc2 apresenta fração volumétrica de 30%, aproximadamente, uma fase minoritária, não apresentando nenhum tipo de composto intermetálico ou outra fase [49].

A microdureza Vickers, H_v , da HEA TiZrNbTaMo foi determinada com $4.9 \pm 0,1$ GPa com pequena variação de 2%. O módulo de Young da liga foi determinado como $E=153$ Gpa. O limite de escoamento no teste de compressão feito em temperatura ambiente foi de $\sigma_y=1390 \pm 75$ Mpa. Na Figura 20 está apresentada a curva tensão-deformação.

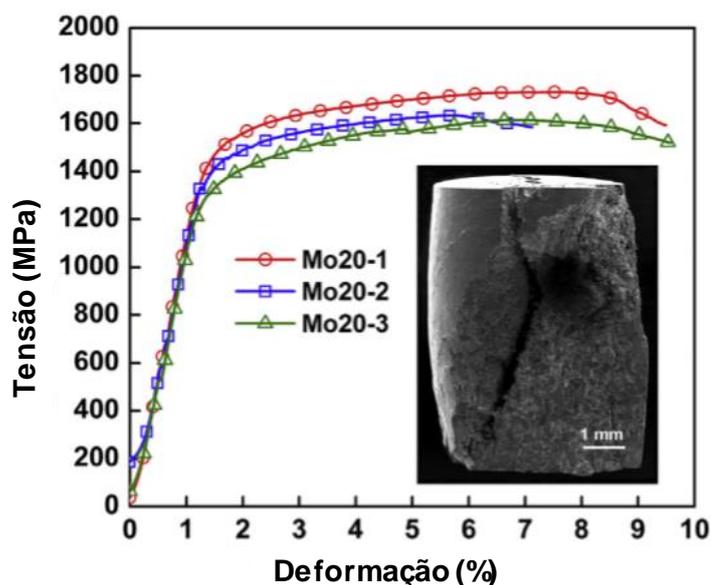


Figura 20 – Curva tensão-deformação do teste de compressão da HEA TiZrNbTaMo. Adaptado de [49].

Na Tabela 9 estão apresentadas as propriedades da liga e dos elementos separadamente, assim pode-se ver que a dureza da liga é quase três vezes maior do que do elemento mais “duro” que faz parte da composição, esse efeito de dureza pode ser atribuído ao fortalecimento por solução sólida.

Tabela 9 – Parâmetros e propriedades da TiZrNbTaMo e seus elementos constituintes. Adaptado de [49]

Elemento		Ti	Zr	Nb	Ta	Mo	HEA
Estrutura Cristalina	Temp. Alta	A3	A3	A2	A2	A2	A2
	Temp. Baixa	A2	A2				
raio atômico, r (nm)		0,147	0,16	0,147	0,147	0,14	
Parâmetro do sítio, a (nm)		0,3276	0,3582	0,3301	0,3303	0,315	
Módulo de Young, E (Gpa)		116	88	105	186	329	
Módulo de Cisalhamento, G (Gpa)		44	33	38	69	126	
Coeviciente de Poisson, ν		0,361	0,38	0,397	0,342	0,293	
VEC		4	4	5	5	6	
Microdureza Vicker, Hv (GPa)		0,97	0,903	1,32	0,873	153	4,9
Limite de escoamento, σ_y (Mpa)		195	280	240	170	420	1390
Temperatura de fusão, T_m (K)		1941	2128	2750	3290	2893	

Comparando a liga de alta entropia TiZrNbTaMo às ligas convencionais utilizadas na ortopedia, as propriedades mecânicas exibidas durante o estudo foram significativamente melhores. Essas vantagens podem ser promissoras para o aumento da longevidade dos implantes, caso necessário. [49]

Para finalizar, com perspectiva da biocompatibilidade, a resistência à corrosão dos implantes do metal em ambiente fisiologicamente corrosivo é mandatório em todos os casos.

A liga TiZrNbTaMo apresentou excelente corrosão no teste de polarização (em solução PBS à 37°C), comparada a Ti-6Al-4V, pois a passivação superficial e estabilidade insensível ao pite mostra que essa liga tem potencial para excelente biocompatibilidade. A Tabela 10 apresenta as propriedades eletroquímicas que foram medidas durante os testes.

Tabela 10 – Propriedades eletroquímicas do Teste de polarização da HEA TiZrNbTaMo e algumas ligas ortopédicas. Adaptado de [49].

Liga	TiZrNbTaMo	Ti6Al4V	316 L SS	CoCrMo
E_{corr} (mV _{sce})	607 ± 55	571 ± 11	234 ± 13	320 ± 30
I_p (μS/cm ²)	0.89 ± 0.06	0.96 ± 0.21	0.83 ± 0.03	0.42 ± 0.19
E_{pit} (mV _{sce})	-	-	675 ± 30	435 ± 23

* E_{corr} = potencial de corrosão; I_{pass} = densidade de corrente passiva; E_{pit} = potencial de pitting.

3. Materiais e Métodos Experimentais

Neste trabalho foram estudadas novas composições para futuro desenvolvimento de ligas de alta entropia com potencial para aplicação biomédica. Os elementos propostos visam atender os requisitos básicos para esta aplicação: resistência mecânica, resistência à corrosão e biocompatibilidade.

Para isso, foram avaliadas composições de ligas do grupo TiZrNb através de simulação computacional com utilização do software Thermo-Calc®. As composições mais promissoras foram fundidas e caracterizadas.

3.1. Simulação Computacional

Os elementos base para o desenvolvimento das composições avaliadas neste trabalho são o Ti, Zr e Nb pois eles são elementos biocompatíveis e as ligas de Ti apresentam boas propriedades como: resistência à fadiga, resistência à corrosão *in vivo* e uma forte tendência à osseointegração. O nióbio é forte estabilizador da fase β , que tem sido a fase mais interessante para aplicações biomédica, pois mantém as boas propriedades do titânio e tem um módulo de elasticidade mais compatível com o osso cortical quando comparada às outras fases. O zircônio tem propriedades semelhantes ao titânio, além de ajudar na estabilização da fase β . Os outros elementos complementares foram sugeridos com base na melhoria das propriedades: o molibdênio está relacionado ao aumento da resistência mecânica e é um elemento biocompatível; o alumínio aumenta a resistência à corrosão; enquanto o estanho pode aumentar a resistência à corrosão e resistência mecânica, além de ser biocompatível.

A Tabela 11 apresenta as características básicas de todos os elementos avaliados neste trabalho.

Tabela 11 – Dados dos elementos utilizados. [29,50]

Elemento	Tf (°C)	ρ (g/cm ³)	E (GPa)	Raio atômico (pm)	Nº de Pauling
Ti	1668	4,5	116	142	1,54
Zr	1855	6,51	68	148	1,33
Nb	2477	8,58	105	150	1,6
Al	660	2,7	70	143	1,61
Mo	2623	10,23	329	136	2,16
Sn	232	7,29	50	162	1,96

As curvas de resfriamento, diagramas que mostram a fração molar das fases presentes de acordo com a temperatura, foram obtidas através de cálculos termodinâmicos. Os diagramas foram obtidos através do software Thermo-Calc® (2017b) em uma faixa de temperatura de 500°C a 2500°C. Todas as simulações foram feitas em pressão atmosférica com base de dados das ligas de titânio TTTI3, na qual está disponibilizada todos os elementos usados. O método de simulação foi dividido em duas etapas, Figura 21:

Primeiramente foram analisadas as ligas a base de TiZrNb, com adição de alumínio, molibdênio e estanho. Todos os elementos tiveram a mesma porcentagem molar, para entender a evolução das fases em ligas equiatômicas.

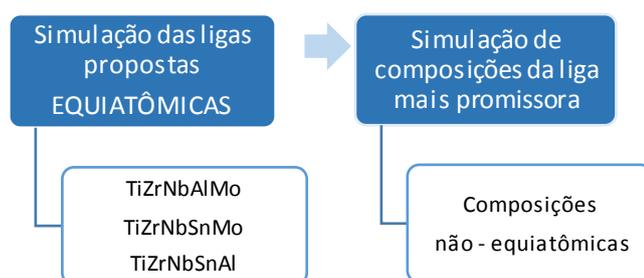


Figura 21 – Esquema de metodologia das simulações

Após analisadas as ligas acima, a segunda etapa consistiu em analisar composições não estequiométricas da liga considerada mais promissora da etapa 1: TiZrNbAlMo. A porcentagem atômica do TiZrMo permaneceu fixa em 60%, enquanto o alumínio foi gradativamente substituído pelo Nb, mantendo um total de AlNb em 40%. Na Tabela 12 estão apresentadas as composições quase-equiatômicas testadas.

Tabela 12 – Composições testadas na segunda etapa, em porcentagem atômica (x% de Al).

x (%at)	Ti ₂₀ Zr ₂₀ Nb _{40-x} Al _x Mo ₂₀
10	Ti ₂₀ Zr ₂₀ Nb ₃₀ Al ₁₀ Mo ₂₀
15	Ti ₂₀ Zr ₂₀ Nb ₂₅ Al ₁₅ Mo ₂₀
18	Ti ₂₀ Zr ₂₀ Nb ₂₂ Al ₁₈ Mo ₂₀
19	Ti ₂₀ Zr ₂₀ Nb ₂₁ Al ₁₉ Mo ₂₀
20	Ti ₂₀ Zr ₂₀ Nb ₂₀ Al ₂₀ Mo ₂₀

O mesmo método de simulação computacional das curvas de resfriamento foi utilizado para a determinação das fases que compõem as ligas da Tabela 12. As duas composições mais promissoras foram escolhidas para a realização dos testes práticos: TiZrNbAlMo e Ti₂₀Zr₂₀Nb₃₀Al₁₀Mo₂₀, apresentaram potencial formação de soluções

sólidas (propriedades mais homogêneas), com o composto intermetálico agindo como uma segunda fase (promover aumento de resistência mecânica e da temperatura de aplicação dessa ligas).

3.2. Ligas Promissoras

As ligas com composições: TiZrNbAlMo e a liga $Ti_{20}Zr_{20}Nb_{30}Al_{10}Mo$ foram obtidas a partir da fusão dos materiais. As características dos elementos utilizados na produção das duas ligas são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Características dos elementos utilizados.

Elemento	Fabricante	Forma	Pureza (%)
Zircônio	Doador pela INB	Pedaços Metálicos	99,99
Titânio	Allegheny	Placas	99,33
Nióbio	Doador pela CBMM	Fitas	99,70
Alumínio	Aldrich	Pedaços Metálicos	99,99
Molibdênio	Alfa Aesar	Pó prensado	99,95

3.3. Fusão das ligas

As duas composições consideradas promissoras com base nas fases previstas pela simulação computacional foram fundidas para que a caracterização preliminar do material fundido fosse realizada.

Neste sentido, com o intuito de obter lingotes de 15g, os elementos foram individualmente pesados em uma balança de precisão de 0,0001g, sendo as massas obtidas para cada liga, representadas na Tabela 14.

Tabela 14 – massa dos elementos industriais para a formação das composições a serem testadas.

Elemento	TiZrNbAlMo		$Ti_{20}Zr_{20}Nb_{30}Al_{10}Mo_{20}$	
	Massa Requerida (g)	Massa Real (g) Liga I	Massa Requerida (g)	Massa Real (g) Liga II
Ti	2,023	2,0246	1,8525	1,8545
Zr	3,8553	3,8573	3,528	3,5287
Nb	3,9264	3,9275	5,3893	5,3894
Al	1,1403	1,1493	0,522	0,5222
Mo	4,0550	4,055	3,7095	3,7109
MassaTotal (g)	15,00	15,01	15,00	15,01

Para o processo de fusão das ligas foi utilizado o forno elétrico a arco Bühler VARIO 400, apresentado na Figura 22, localizado no DEMAT (Laboratório de Degradação de Materiais).



Figura 22 – Forno a arco Bühler AM VARIO 400.

Antes do processo de fusão, o forno passou por uma limpeza minuciosa para evitar contaminação. Foram realizadas três etapas de purga com argônio. Após a purga, a carga foi deixada em atmosfera de 200 mbar de argônio comercial. Para reduzir ainda mais os riscos de oxidação do material por causa de oxigênio remanescente na câmara, antes da fusão do material estudado, uma moeda de zircônio foi fundida para capturar qualquer resquício de oxigênio presente.

As ligas foram fundidas e refundidas seis vezes para melhor homogeneização dos elementos ao longo do lingote. Os parâmetros da fusão foram: Liga I, 250 a 300 A e Liga II, 270 a 290 A.

3.4. Caracterização Microestrutural

3.4.1. Difração de Raios X (DRX)

O ensaio de Difração de Raios X (DRX) foi feito para determinar as fases presentes após a fusão. O equipamento utilizado foi o difratômetro de Raios X, marca Bruker, modelo D8 Discover, que pertence ao Laboratório de Propriedades Mecânicas (PROPMEC). Foram feitas análises de varredura contínua com uma variação angular de 30° a 90°, com um passo de 0,0205 e radiação Cu-K α onde o comprimento de onda é $\lambda = 1,5457 \text{ \AA}$, com 40 kV e 40 mA. As identificações das fases foram feitas com a utilização da base de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) [51].

3.4.2. Microscopia ótica (MO).

A microscopia ótica teve como objetivo a observação da microestrutura bruta de fusão, como orientação das dendritas e quantidade de fases na região interdendrítica após o processo de fusão. Para isso, as amostras foram preparadas metalograficamente através de lixamento com uma sequência de lixas de 100 a 1500 SiC e depois polidas em panos com pasta de diamante de 3 μm e 1 μm e, em seguida, atacadas. O ataque foi realizado usando uma solução de 2ml HF + 20ml HNO₃ + 250ml H₂O, com tempo de ataque entre 15 e 30 segundos. O microscópio utilizado para observação das amostras e obtenção das imagens foi o Olympus BX60M (Câmera Sony CCD-IRIS), instalado no Laboratório de Microscopia Ótica.

3.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a observação da microestrutura de fusão, imagens foram obtidas através do MEV. As amostras foram preparadas metalograficamente através de lixamento com uma sequência de lixas de 100 a 1500 SiC e depois polidas em panos com pasta de diamante de 3 μm e 1 μm e, em seguida, atacadas. O ataque foi realizado usando uma 2ml HF + 20ml HNO₃ + 250ml H₂O com tempo de ataque entre 15 e 30 segundos. Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura Tescan - Vega 3 com voltagem de 20 kV, apresentado na Figura 23, pertencente ao Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica. As imagens foram obtidas no modo elétrons secundários, para análise da morfologia, e retroespalhado, para análise de composição.



Figura 23 – MEV Tescan Vega 3

4. Resultados e discussão

4.1. Simulações computacionais

4.1.1. Ligas Propostas

As Figuras 24, 25 e 26 representam as curvas de resfriamento das ligas propostas, TiZrNbAlMo, TiZrNbSnMo e TiZrNbAlSn, respectivamente.

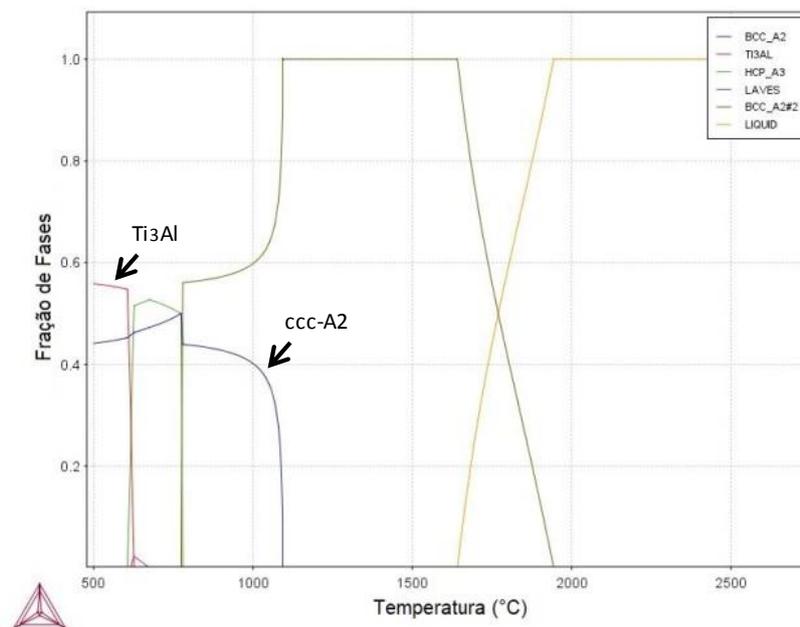


Figura 24 – Curvas de resfriamento das liga TiZrNbAlMo.

A Figura 24 mostra que o processo de solidificação na liga TiZrNbAlMo inicia-se a uma temperatura de 1950°C com a formação de uma fase ccc-A2 #2 (cúbica de corpo centrado – fase β), que estará completamente solidificada em 1640°C. A fase ccc-A2 #2 se mantém até a temperatura de 1090°C, na qual acontece a transformação de parte da fase ccc-A2 #2 em ccc-A2 #1 e em temperaturas mais baixas, por volta de 770°C, o restante da fase ccc-A2 #2 se transforma em fase hc-A3 (hexagonal compacta – fase α) que deixa de existir na temperatura de 635°C, pois o composto intermetálico (Ti_3Al) passa a existir em seu lugar. Há uma pequena precipitação de fase de Laves, em 660°C que em seguida deixa de existir em 615°C. A fase de Laves é um composto intermetálico que pode ter varios tipos de composição, varia de acordo com a composição do material no qual ela está presente. De acordo com a análise de cada transformação de fase apresentada na Figura 24, a liga TiZrNbAlMo apresenta

duas fases sólidas a temperatura ambiente, sendo uma ccc, 45% e a outra o composto intermetálico (Ti_3Al), 55%.

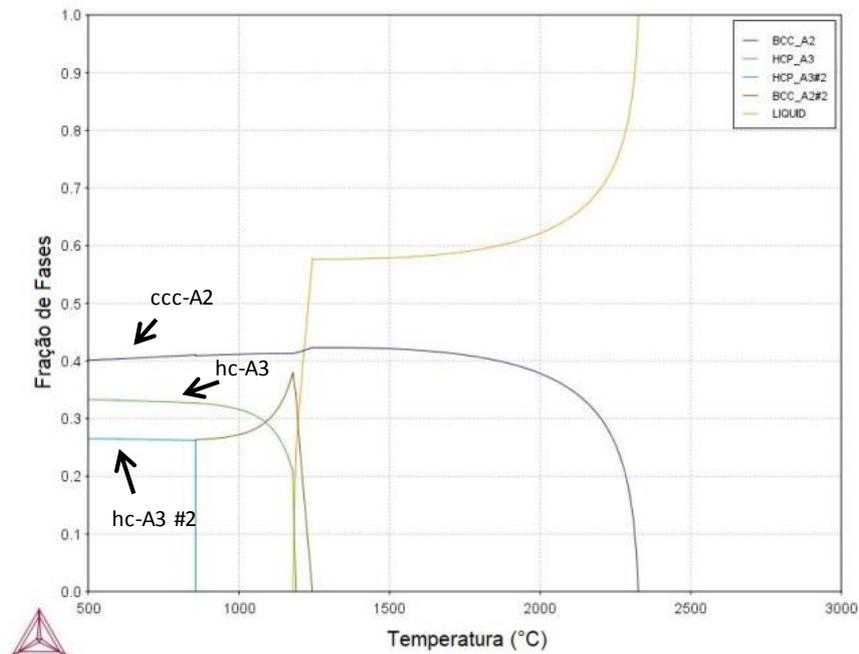


Figura 25 – Curvas de resfriamento da liga TiZrNbSnMo.

A Figura 25 apresenta o processo de solidificação da liga TiZrNbSnMo. Primeiramente, a solidificação da liga inicia-se por volta de 2340°C, com solidificação da fase ccc-A2, que mantém, praticamente, a mesma fração até temperatura ambiente. A solidificação total da liga acontece em uma temperatura mais baixa quando comparada a liga TiZrNbAlMo, por volta 1180°C, provavelmente isso ocorre devido à presença de estanho que tem um ponto de fusão muito baixo (232°C). Por volta de 1260°C, acontece a precipitação de outra fase ccc-A2 #2. A fase hc-A3 estará presente a partir da temperatura de 1185°C, ela é originada de parte da fase líquida e parte da fase ccc-A2 #2, enquanto o restante da fase se transforma na fase hc-A3 #2 a 840°C. Então, na liga TiZrNbSnMo, estão presentes três fases sólidas, sendo duas hc (hc-A3 com 33, 2% e hc-A3 #2 com 26,3%) e a fase ccc-A2, 40,5%.

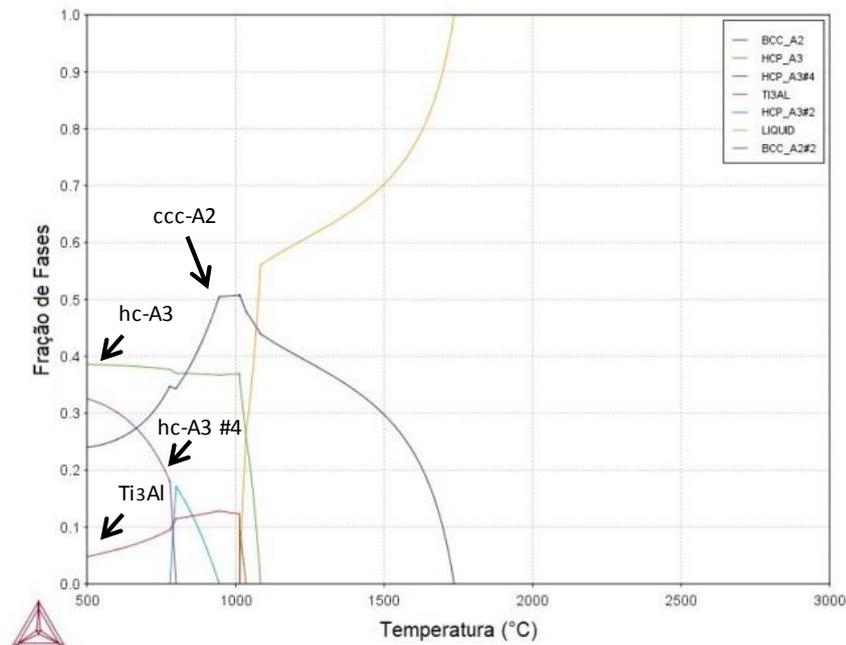


Figura 26 – Curvas de resfriamento da liga TiZrNbAlSn.

A Figura 26 mostra a curva de resfriamento da liga TiZrNbAlSn, com processo de solidificação iniciando em 1740°C com a formação da fase ccc-A2, e a temperatura de solidificação completa em 1025°C, pela presença de estanho e alumínio substituindo o molibdênio. Em seguida, a fase hc-A3 precipita por volta de 1100°C e a fase ccc-A2 #2 aparece a 1050°C, mas deixa de existir se transformando em hc-A3. A próxima fase é a hc-A3 #4 em 1025°C. A fase ccc-A2 se transforma em hc-A3 #2 a partir de 950°C, que se transforma, junto com a fase ccc-A2, no composto Ti₃Al em 775°C. Assim, à temperatura ambiente, a liga TiZrNbAlSn apresenta quatro fases, duas fases hc (hc-A3 com 38,75% e hc-A3 #4 com 5%), uma ccc-A2, 23,75% e o composto intermetálico Ti₃Al, 32,5%.

A fase α (hc) aparece na liga TiZrNbAlMo em uma temperatura (770°C) bem menor do que nas outras duas ligas ($T=1100^{\circ}\text{C}$ e 1185°C). Por esse resultado, pode-se analisar que o estanho, estabilizador de fase α , aumentou a temperatura de transformação alotrópica do Ti ($T=882^{\circ}\text{C}$), enquanto na TiZrNbAlMo, apesar da presença do alumínio, que também é um estabilizador de fase α , a presença do nióbio, forte estabilizador de fase β (ccc), prevalece, diminuindo assim a temperatura da formação de fase hc, fazendo com que o campo com fase ccc seja maior. A Tabela 15 apresenta um resumo das características das ligas propostas.

Tabela 15 – Resumo das temperaturas e frações de fases das ligas propostas.

Liga	T (°C) solidificação	Fases 600°C	Fração de fases 600 °C (%)
TiZrNbAlMo	1950	ccc-A2	45,15
		Ti ₃ Al	55,85
TiZrNbSnMo	2340	ccc-A2	40,45
		hc-A3	26,34
		hc-A3 #2	33,22
TiZrNbAlSn	1740	ccc-A2	25,39
		hc-A3	38,39
		hc-A3 #4	6,03
		Ti ₃ Al	30,19

A Tabela 16 apresenta a análise de composição em equilíbrio a 600°C das ligas analisadas, mostrando a distribuição de elementos em cada fase, onde os números representam a probabilidade dos sítios serem ocupados por cada elemento. Pode ser observado que a fase ccc-A2 possui todos os sítios 2 vazios, pois a probabilidade dos elementos estarem nestas posições é nula.

Tabela 16 – Composição química (%at) de cada fase prevista para as ligas propostas a 600°C.

TiZrNbAlMo				TiZrNbSnMo				
Sítio	Elemento	ccc-A2 #1	Ti ₃ Al	Sítio	Elemento	ccc-A2 #1	hc-A3	hc-A3 #2
1	Ti	2,69	45,61	1	Ti	1,12	71,75	1,97
	Zr	0,73	47,75		Zr	0	2,64	58,11
	Nb	43,01	1,42		Nb	49,44	0,01	0
	Al	9,36	5,13		Sn	0	25,6	39,92
	Mo	44,21	0,09		Mo	49,44	0	0
2	Ti	0	0,12	2	Ti	0	0	0
	Zr	0	0,22		Zr	0	0	0
	Nb	0	0		Nb	0	0	0
	Al	0	99,65		Sn	0	0	0
	Mo	0	0,01		Mo	0	0	0
TiZrNbAlSn								
Sítio	Elemento	ccc-A2 #1	hc-A3	hc-A3 #4	Ti ₃ Al			
1	Ti	5,29	1,12	64,44	63,34			
	Zr	0,05	51,74	1,33	0,17			
	Nb	60,96	0,01	0,02	20			
	Al	33,71	0	2,75	16,49			
	Sn	0	47,14	31,46	0			
2	Ti	0	0	0	0			
	Zr	0	0	0	0			
	Nb	0	0	0	0			
	Al	0	0	0	100			
	Sn	0	0	0	0			

A premissa básica do modelo é que a subrede (indicado por sítio na Tabela) é atribuída para cada sítio distinto na estrutura cristalina, por exemplo, uma estrutura AB consiste em duas subredes, um dos quais é subrede 1 (sítio 1) ocupado predominantemente por átomos de A e o outro subrede 2 (sítio 2) por átomos de B.

Na liga TiZrNbAlMo, a distribuição das fases a 600°C foi 45,15% ccc e 55,85% Ti₃Al, enquanto a liga TiZrNbSnMo apresenta, na mesma temperatura, 26,34 % hc-A3, 33,22% hc-A3 #2 e 40,45% ccc. Por fim, a liga TiZrNbAlSn apresentou uma quantidade de fases maior do que as outras ligas na temperatura de 600°C com distribuição de 25,4% ccc-A2, 38,41% hc-A3, 6,04% hc-A3 #4 e 30,2% Ti₃Al. A liga TiZrNbAlMo é a que apresenta a maior porcentagem da fase ccc, sendo essa a fase de interesse.

Na liga TiZrNbAlMo, a composição de titânio, zircônio e nióbio não é equilibrada em ccc-A2, sendo uma fase rica em molibdênio e nióbio, enquanto a fase intermetálica Ti₃Al, apresentou uma quantidade de zircônio muito alta, além é claro dos elementos principais: titânio e alumínio, apresentando uma composição de 34,24% Ti, 35,86% Zr, 1,06% Nb, 28,76% Al e 0,07% Mo. Já na liga TiZrNbSnMo, a fase ccc-A2, apresentou composição baseada no nióbio e molibdênio com pouca presença de titânio, não apresentando zircônio e estanho na composição. A fase hc-A3 é muito rica em titânio e sem a presença de molibdênio, sendo uma fase composta basicamente de titânio, estanho e um pequena quantidade de zircônio, a última fase presente é hc-A3 #2, com composição a base do zircônio e estanho. Por fim, a liga TiZrNbAlSn apresentou uma composição da fase ccc-A2 muito rica em nióbio e sem a presença de estanho, enquanto a fase hc-A3 se apresentou rica em estanho e zircônio, sem apresentar nióbio na composição. Já a hc-A3 #4 é uma fase rica em titânio. Para finalizar, a liga intermetálica Ti₃Al não apresentou estanho em sua composição, tendo como composição principal o titânio e o alumínio, mas apresentando nióbio e uma pequena quantidade de zircônio, com composição de 47,50% Ti, 0,13% Zr, 15% Nb, 37,37% Al e 0% Sn.

O nióbio apresenta uma tendência de estar em solução sólida na fase ccc-A2, assim como o molibdênio, quando presente na composição das ligas, estando como um elemento principal nesta fase, já na liga TiZrNbAlSn, o alumínio aparece como segundo elemento principal na fase ccc-A2, isso vai de encontro com o Nb e o Mo serem estabilizadores da fase β. O composto intermetálico Ti₃Al que está presente na ligas TiZrNbAlMo e TiZrNbAlSn, apresenta composições muito diferentes. Na liga TiZrNbAlMo, o zircônio está em uma concentração muito alta, uma porcentagem

próxima ao titânio, diferente da mesma fase na liga TiZrNbAlSn, apresentando o titânio e o alumínio como componentes principais, e o zircônio está em pouquíssima concentração. A fase hc-A3 e hc-A3 #4 presentes na liga TiZrNbAlSn apresentam composições diferentes entre si, porém ambas tem o estanho como um dos elementos principais na composição, com 47,14% e 31,46%, respectivamente, e se distinguem pelo outro elemento principal sendo o zircônio para a hc-A3 com 51,14% e o titânio com 64,44% para a hc-A3 #4. As duas fases são pobres em nióbio. Por fim, a fase hc-A3 e a hc-A3 #2 na liga TiZrNbSnMo apresentam composições diferentes entre si, basicamente compostas por Ti, Zr e Sn, apresentando o estanho com um dos elementos principais na composição da fase com porcentagens menores do que na liga TiZrNbAlSn, e também se distinguem pelo outro elemento principal sendo o titânio para a hc-A3 com 71,75% e o zircônio com 58,11% para a hc-A3 #2. O fato do estanho apresentar grande porcentagem nas fases hc, está de acordo com ele ser um estabilizador da fase α ,

Pode-se observar que as ligas tem estanho em sua composição apresentaram fase hc em 600°C, o que acontece devido ao aumento da temperatura de transformação alotrópica, sendo o estanho é um estabilizador de fase α , assim como o alumínio. Na liga TiZrNbAlSn pode-se perceber uma quantidade de solução sólida hc maior do que na liga TiZrNbSnMo, pois nela existe a presença de dois estabilizadores de fase α (Al e Sn).

Mediante a estrutura bifásica apresentada na Liga TiZrNbAlMo, uma solução sólida ccc e apenas uma segunda fase intermetálica, ela se apresentou como a liga mais promissora dentre as composições estudadas. Além disso, pela fase ccc se apresentar até temperaturas abaixo de 600°C, o resfriamento rápido do forno pode levar à formação de uma estrutura monofásica. As outras duas ligas apresentaram mais de três fases sólidas, como pode ser observado nas Figuras 25 e 26, o que não é favorável para o aumento da entropia, além de terem apresentado fase hc, o que não é desejado para aplicação devido à anisotropia de propriedades desta fase.

A liga de alta entropia TiZrNbTaMo de Todai *et al.*, [48] composta de elementos compatíveis com a liga TiZrNbAlMo apresentou duas fases ccc como microestrutura mostrando uma excelente biocompatibilidade, juntamente com excelentes propriedades, indicando a possibilidade dessa HEA ser usada como uma nova classe de biomateriais metálicos. A liga Ti-30Nb-8Zr estudada por Fonsesa [9] apresentou ótimas propriedades tendo grande potencial para aplicação biomédica, sua microestrutura é uma solução sólida ccc com precipitados de uma segunda fase. Outro

estudo que apresentou excelentes propriedades estruturais e alta resistência mecânica foi o da liga equiatômica TiZrNbNiCo por Zhidong *et al.* [52] que apresenta soluções sólidas ccc como microestrutura. Comparando a possível microestrutura da liga TiZrNbAlMo com as encontradas na literatura, ela pode ser considerada uma liga de grande potencial para aplicação biomédica.

4.1.2. Ligas TiZrNbAlMo não-equiatômicas

Para o melhor entendimento da influência dos elementos de liga na formação de fases na liga TiZrNbAlMo, as curvas de resfriamento das ligas TiZrNb, TiZrNbMo e TiZrNbAl foram analisadas.

A Figura 27 apresenta a evolução de fases para liga TiZrNb. Como pode ser observado no gráfico, a solidificação inicia com a fase ccc-A2 #2 por volta de 1770°C, e estará completamente solidificada em 1635°C, sendo uma liga monofásica até 625°C, onde acontece a transformação de parte da ccc-A2 #2 em uma outra solução sólida ccc-A2, tendo como distribuição de fases a temperatura ambiente de 23,33% ccc-A2 e 76,67% ccc-A2 #2.

Na liga ternária equiatômica TiZrNb, Figura 27, não existe a formação de fase hc, tendo somente fases ccc-A2 #1 e #2, pois o nióbio é forte estabilizador da fase β no titânio e o titânio e o zircônio possuem propriedades muito semelhantes, além do zircônio também contribuir para a estabilização da fase β com a diminuição da temperatura de transformação alotrópica do titânio de acordo com Fonseca [9], assim a fase ccc será estável e presente em temperaturas mais baixas.

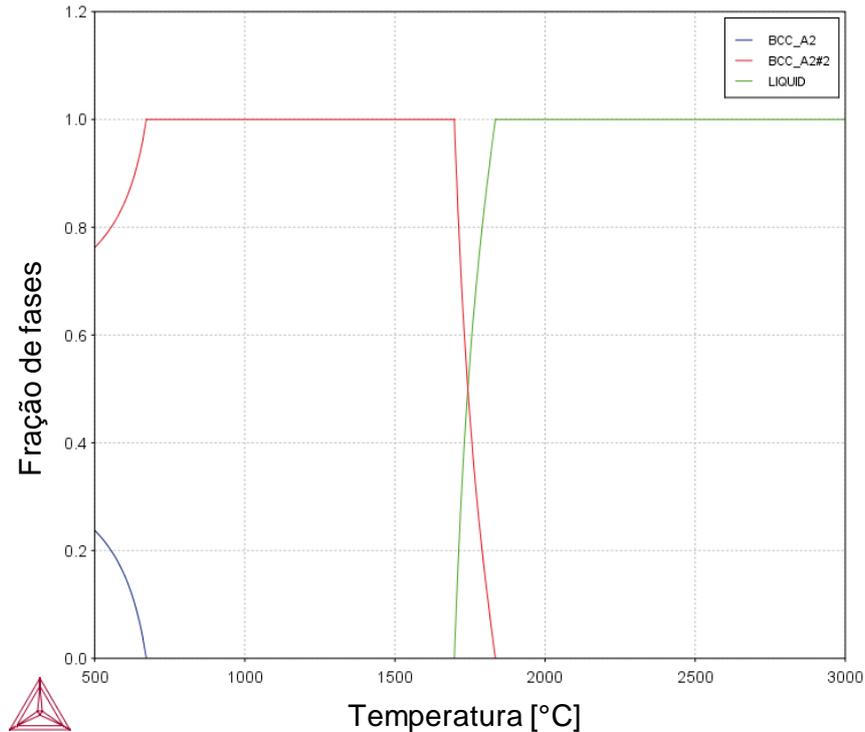


Figura 27 – Curva de resfriamento da liga ternária TiZrNb.

Na figura 28 está representado a curva de resfriamento da liga quaternária TiZrNbMo, a solidificação inicia com a fase ccc-A2 por volta de 2070°C, e estará completamente solidificada em 1690°C, sendo uma liga monofásica até 1020°C, onde acontece a transformação de parte da ccc-A2 em uma outra solução sólida ccc-A2 #2, que se transformará em uma solução sólida hc em 535°C, tendo como distribuição de fases a temperatura ambiente de 52,25% ccc-A2 e 47,75% hc-A3.

Comparando o gráfico da liga ternária TiZrNb com a liga quaternária TiZrNbMo, Figura 28, pode-se entender que a adição do molibdênio aumenta a temperatura alotrópica, fazendo com que exista a formação de fase hc na temperatura igual a 535°C, aproximadamente. De acordo com Almeida *et al.* [53], em ligas de titânio com a presença dos elementos nióbio e molibdênio, a quantidade de fase β aumenta com a quantidade de nióbio na composição, assim com a adição de molibdênio na liga ternária TiZrNb, a quantidade de nióbio na composição diminuiu, o que fez com que a temperatura alotrópica aumentasse. Ainda assim, a transformação alotrópica do Ti é por volta de 882°C, a presença do Nb e do Mo nessas composições, como estabilizadores de β , diminui essa temperatura para 535°C, então a fase α ainda estará presente, mas em temperaturas mais baixas.

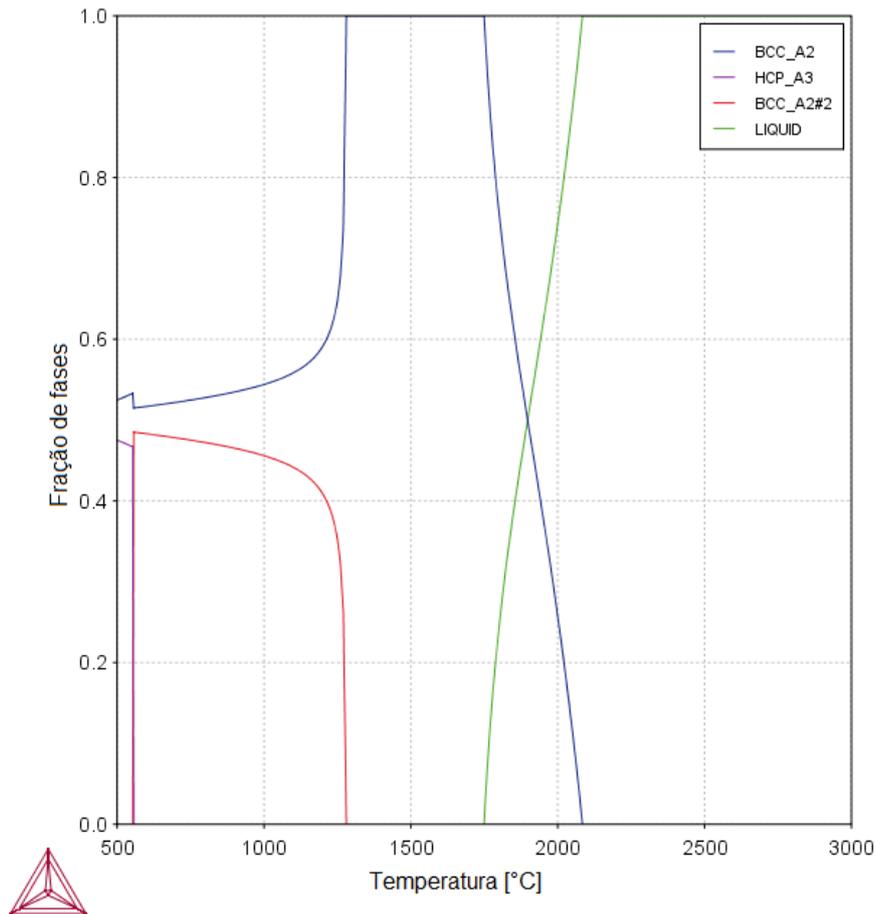


Figura 28 – Curva de resfriamento de liga quaternária TiZrNbMo.

Na Figura 29 está representada a evolução das fases na liga quaternária TiZrNbAl, pode-se observar que a solidificação inicia com a fase ccc-A2 por volta de 1720°C, e estará completamente solidificada em 1595°C, sendo uma liga monofásica até 690°C, onde acontece a transformação de parte da ccc-A2 no composto intermetálico Ti_3Al , tendo como distribuição de fases a temperatura ambiente de 72,50% ccc-A2 e 27,50% Ti_3Al . Apesar do alumínio ser um estabilizador da fase α , a formação do composto intermetálico Ti_3Al a 690°C faz com que esse elemento se concentre nesta fase e empobreça a solução sólida, o que permite a manutenção da fase ccc em temperaturas mais baixas.

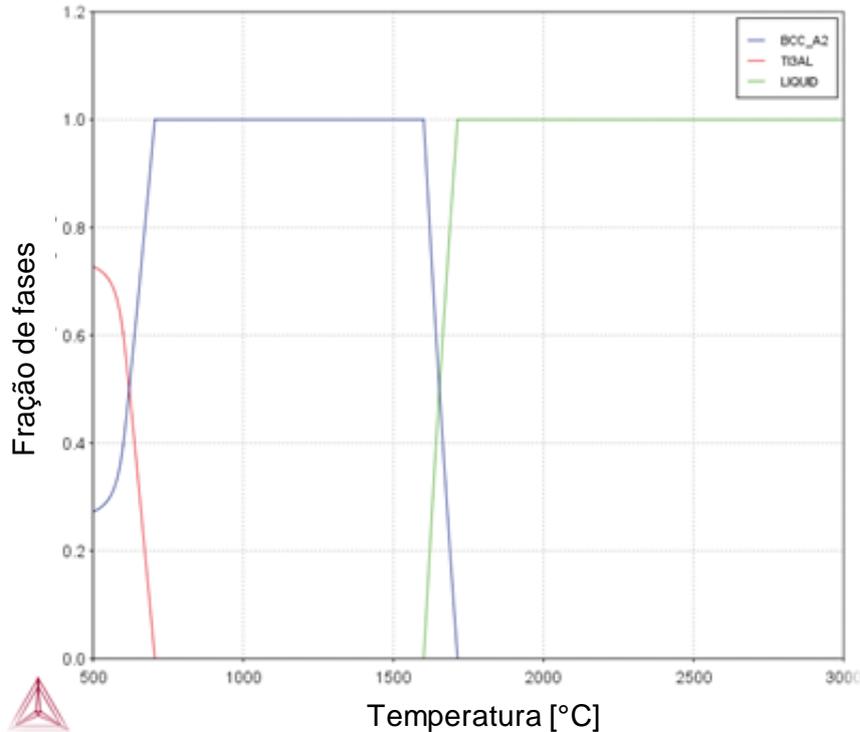


Figura 29 – curvas de resfriamento de liga quaternária TiZrNbAl

Comparando a liga TiZrNbMo com a liga TiZrNbAlMo, apresentado na Figura 24, há um aumento na temperatura de transformação para a fase hc, de 535°C para 770°C, e, com diminuição da temperatura, essa mesma fase se transforma no composto metálico Ti_3Al , a partir da $T = 635^\circ C$, deixando de existir. A curva de resfriamento da liga TiZrNbAl não apresenta a formação da fase hc, pois o Ti e o Al tendem a formar o composto intermetálico quando ligados a um grande número de metais, de acordo com Miracle *et al.* [29]. A temperatura de formação do Ti_3Al na TiZrNbAlMo, $635^\circ C$, é menor do que na TiZrNbAl, $690^\circ C$. A fase hc-A3 presente na liga TiZrNbAlMo é formada a partir da fase ccc-A2 #2, assim como na liga TiZrNbMo e que não está presente na liga TiZrNbAl.

A adição de alumínio em conjunto com o molibdênio faz com que duas fases que não existiam na liga ternária TiZrNb se formem, fase hc e o composto intermetálico. O aumento da temperatura de transformação alotrópica da liga TiZrNbMo em relação a liga TiZrNbAlMo é devido a adição de alumínio, que se trata de um α -estabilizador assim como a existência do composto Ti_3Al , porém este não será formado a partir de uma fase ccc e, sim, a partir da fase hc que foi formada anteriormente, pois é onde o alumínio está em solução sólida. A fase hc deixará de existir pois com a formação do composto Ti_3Al , a solução sólida empobrecerá. De acordo com Tretyachenko [54], em ligas de titânio com adição de Al e Mo, fase α , fase β e Ti_3Al são observadas.

➤ Composições não-equiatómicas

Como visto na literatura, as ligas biomédicas possuem uma microestrutura composta geralmente por uma solução sólida. Buscando a otimização da microestrutura, foi realizado um estudo para o desenvolvimento de ligas de alta entropia não-equiatómicas, visando reduzir ou eliminar a presença do composto intermetálico Ti_3Al e a manutenção da solução sólida ccc. A Figura 30, 31, 32 e 33 apresentam as curvas de resfriamento das quatro composições não-equiatómicas, $TiZrNb_{21}Al_{19}Mo$, $TiZrNb_{22}Al_{18}Mo$, $TiZrNb_{25}Al_{15}Mo$ e $TiZrNb_{30}Al_{10}Mo$, respectivamente.

Na Figura 30 está apresentada a curva de resfriamento da liga $TiZrNb_{21}Al_{19}Mo$. A solidificação da liga inicia-se em $1960^{\circ}C$ com a fase ccc-A2 #2 e estará completa em $1630^{\circ}C$. A fase ccc-A2 #2 será única até $1115^{\circ}C$, onde parte dessa fase se transforma em outra solução sólida, ccc-A2. Em $769^{\circ}C$ a fase ccc-A2 #2 deixa de existir pois uma pequena parte se transforma em ccc-A2 e a outra parte se transforma na fase hc-A3, que deixará de existir em $615^{\circ}C$ pois se transformará no composto intermetálico Ti_3Al . Na temperatura $215^{\circ}C$, inicia-se uma transformação de uma pequena parte do composto intermetálico Ti_3Al em fase de Laves que estará presente em temperatura ambiente. A fração de fases em temperatura ambiente será 55% Ti_3Al , 43,75% ccc-A2 e 1,25% de fase de Laves.

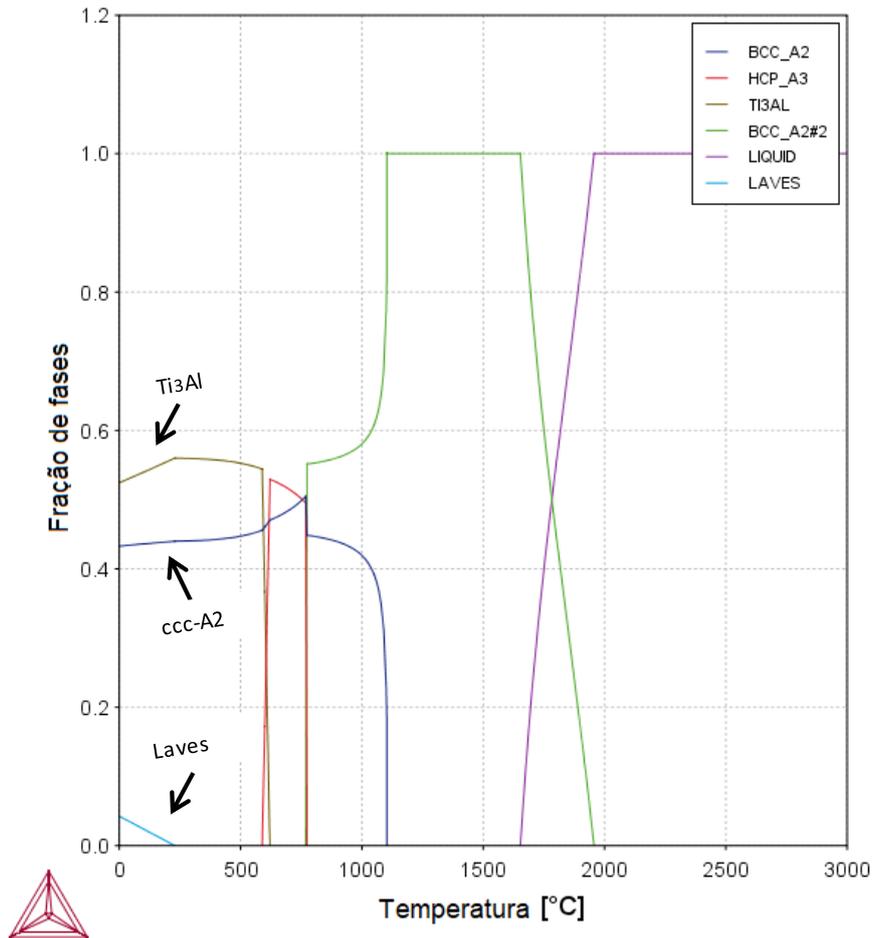


Figura 30 – Curvas de resfriamento de liga TiZrNb₂₁Al₁₉Mo.

Na Figura 31 está apresentada a curva de resfriamento da liga TiZrNb₂₂Al₁₈Mo. A solidificação da liga inicia-se em 1970°C com a fase ccc-A2 #2 e estará completa em 1640°C. A fase ccc-A2 #2 será única até 1120°C, onde parte dela se transforma na fase ccc-A2. Em 764°C a fase ccc-A2 #2 deixa de existir pois uma pequena parte se transforma em ccc-A2 e a outra parte se transforma na fase hc-A3, que deixará de existir em 555°C pois se transformará no composto intermetálico Ti₃Al. Em temperaturas muito baixas existe uma transformação de uma parcela muito pequena do composto intermetálico Ti₃Al em fase de Laves. A fração de fases em temperatura ambiente será 55% Ti₃Al e 45% ccc-A2, a temperatura de existência da fase de Laves é muito baixa, além do percentual também ser muitíssimo baixo, então em temperatura ambiente ela não estaria presente.

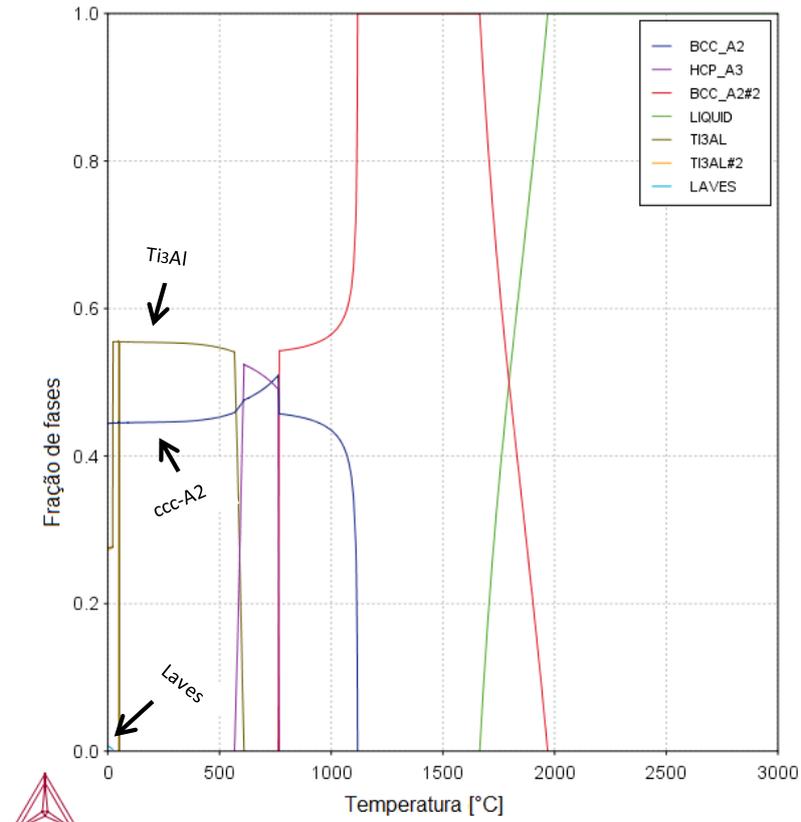


Figura 31 – curvas de resfriamento da liga TiZrNb22Al18Mo

Na Figura 32 está apresentada a curva de resfriamento da liga TiZrNb25Al15Mo. A solidificação da liga inicia-se em 2010°C com a fase ccc-A2 #2 e estará completa em 1700°C. A fase ccc-A2 #2 será única até 1150°C, onde parte dessa fase se transforma em outra solução sólida, ccc-A2. Em 735°C a fase ccc-A2 #2 deixa de existir pois uma pequena parte se transforma em ccc-A2 e a outra parte se transforma na fase hc-A3, que deixará de existir em 460°C pois se transformará no composto intermetálico Ti₃Al. A fração de fases em temperatura ambiente será 54,38% Ti₃Al, 45,62% ccc-A2.

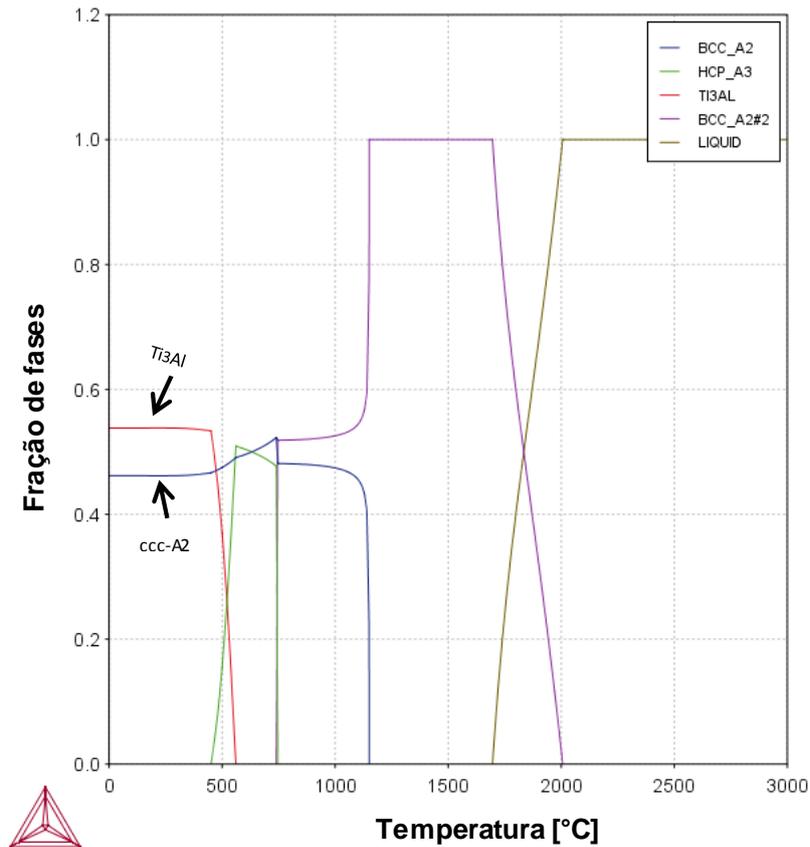


Figura 32 – Curvas de resfriamento de liga TiZrNb25Al15Mo.

Na Figura 33 está apresentada a curva de resfriamento da liga TiZrNb30Al10Mo. A solidificação da liga inicia-se em 2090°C com a fase ccc-A2 #2 e estará completa em 1750°C. A fase ccc-A2 #2 será única até 1205°C, onde parte dessa fase se transforma em outra solução sólida, ccc-A2. Em 696°C a fase ccc-A2 #2 deixa de existir pois uma pequena parte se transforma em ccc-A2 e a outra parte se transforma na fase hc-A3. A fase hc-A3 se transforma em Ti₃Al, inicialmente em 415°C, conforme nas outras ligas, porém essa transformação é mais lenta, assim as três fases, ccc-A2, hc-A3 e Ti₃Al, estarão presentes em temperatura ambiente. Em temperaturas muito baixas, uma fase Ti₃Al #2 se forma a partir de Ti₃Al. A fração de fases em temperatura ambiente será 50,00% ccc-A2, 33,85% Ti₃Al e 16,15% hc-A3.

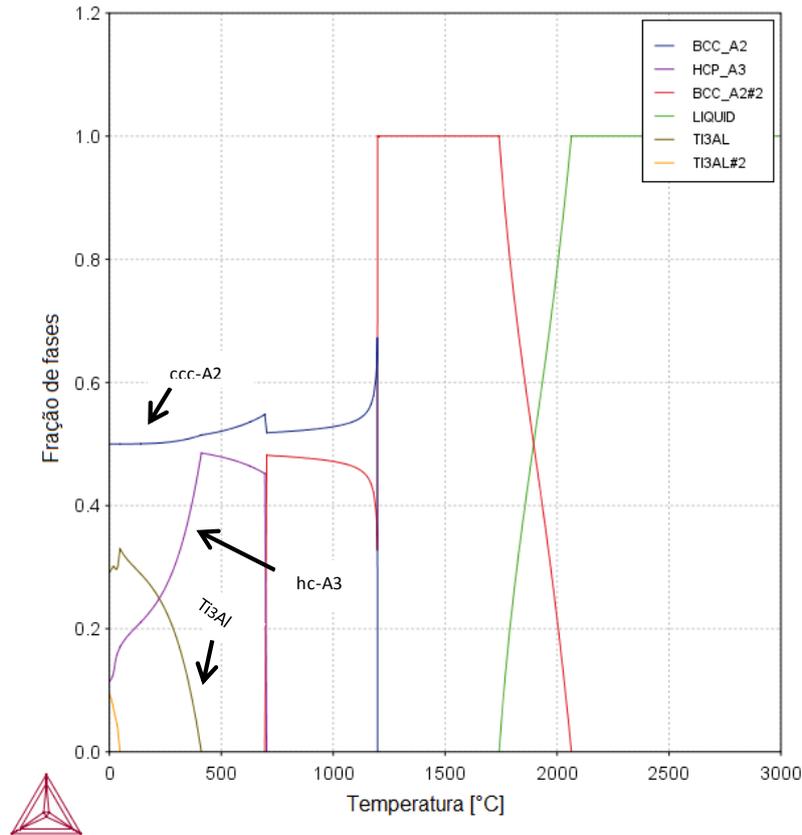


Figura 33 – Curvas de resfriamento da liga TiZrNb₃₀Al₁₀Mo.

As ligas TiZrNbAlMo apresentam cinco fases a teores de alumínio entre 10 e 20%: ccc-A2, ccc-A2, hc-A3, Ti₃Al e fase de Laves.

Nas Figuras 34, 35 e 36, estão apresentadas as variações temperaturas importantes e variação da formação de fases em relação ao teor de nióbio ou alumínio na composição. A Tabela 17 apresenta as temperaturas de formação das fases nas ligas.

Analisando a Tabela 17 e os gráficos da liga TiZrNbAlMo, Figura 24, e as ligas não-equiatómicas, pode-se perceber que a formação de fases nas ligas se comportam da mesma forma até a transformação alotrópica ($\beta \rightarrow \alpha$), porém suas temperaturas variam com a composição. A temperatura de solidificação da liga em fase ccc-A2 #2 aumenta com o aumento de nióbio na composição de acordo com as curvas de resfriamento das ligas e a Tabela 17.

Pelo gráfico na Figura 34, pode-se perceber que com a diminuição de alumínio na composição e, conseqüentemente, aumento do nióbio, a temperatura de transformação β para α diminui, como esperado. Na Figura 35, pode-se analisar a variação da temperatura de fusão com o aumento da porcentagem de nióbio na

composição, isso acontece devido ao ponto de fusão do nióbio ser maior do que o ponto de fusão do alumínio que está sendo substituído.

A Figura 36 apresenta a variação de fração de fases a 500 °C de acordo com o teor de nióbio. Com esse gráfico pode-se perceber que com a redução do alumínio, a fase Ti_3Al diminui continuamente, pois ela é substituída pela fase hc , enquanto a fase $ccc-A2$ praticamente não acontece alteração na fração de fase. Além disso, analisando as frações de fases das ligas em temperatura ambiente, a porcentagem do composto intermetálico Ti_3Al reduziu.

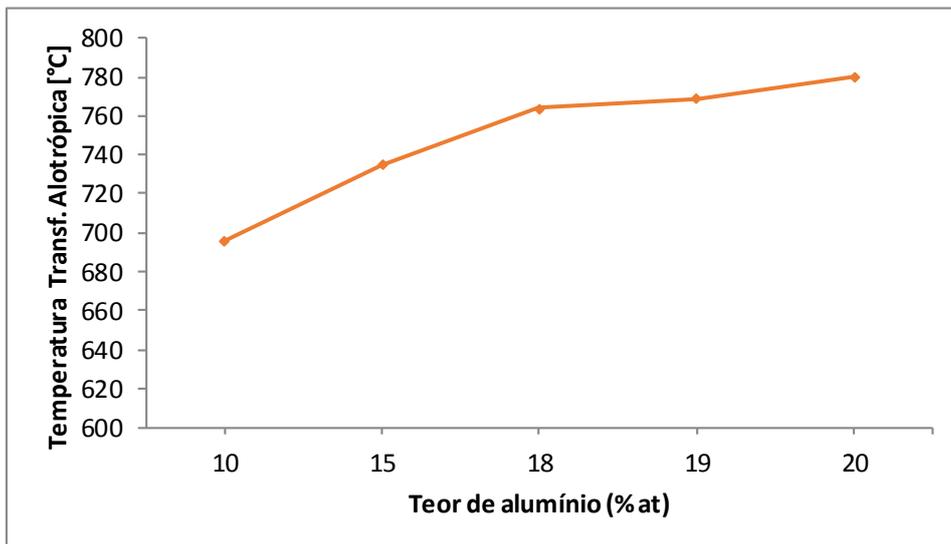


Figura 34 – Temperatura de transformação alotrópica versus porcentagem do alumínio.

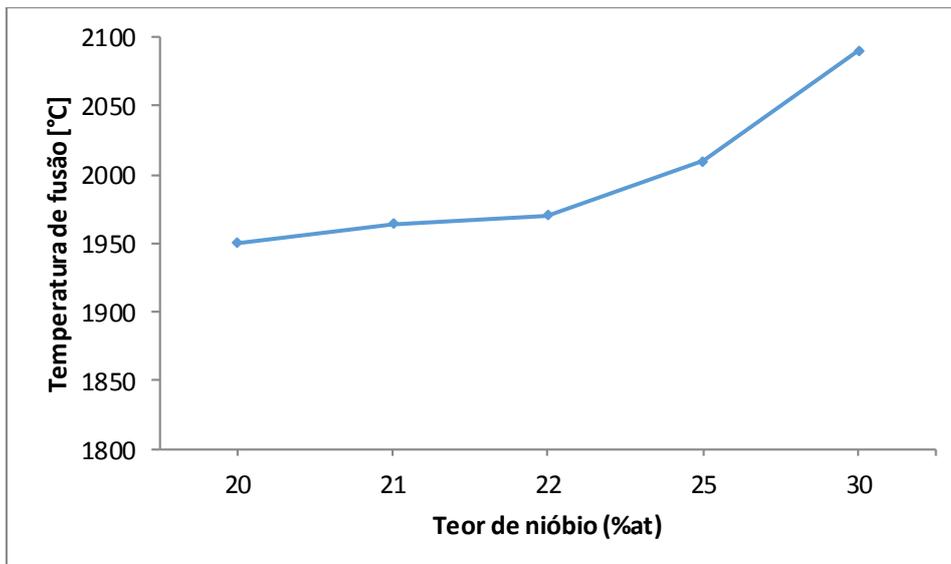


Figura 35 – Temperatura de fusão versus a porcentagem do nióbio.

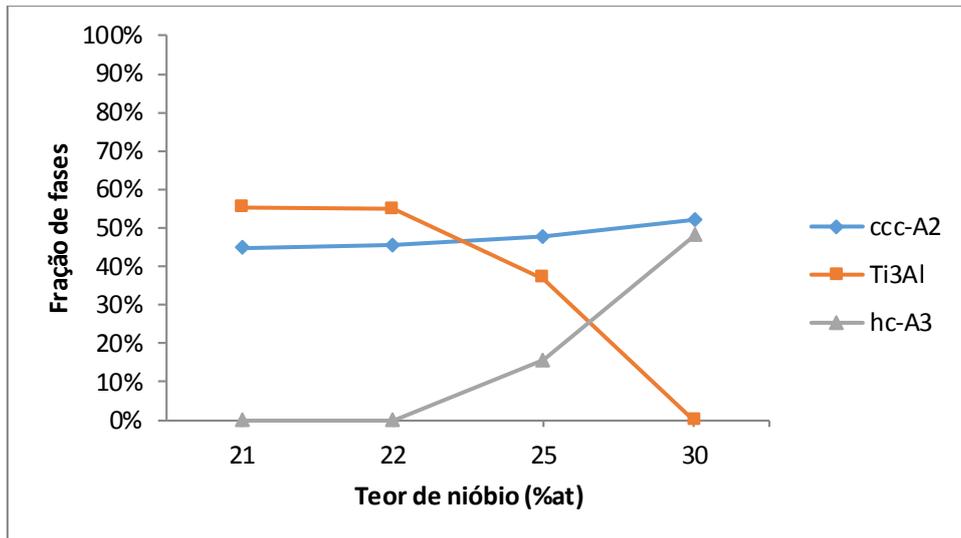


Figura 36 – Fração de fases versus a porcentagem do nióbio na temperatura de equilíbrio de 500°C.

Na Tabela 17 e nas curvas de resfriamento pode-se perceber que a formação de composto intermetálico Ti₃Al está em temperaturas cada vez mais baixas.

Tabela 17 – Temperaturas de formação de fases das ligas.

Ligas	T (°C) solidificação	T (°C) ccc	T(°C) Laves	T(°C) hc	T(°C) Ti ₃ Al
TiZrNb ₂₁ Al ₁₉ Mo	1630	1115	215	769	615
TiZrNb ₂₂ Al ₁₈ Mo	1640	1120	45	764	555
TiZrNb ₂₅ Al ₁₅ Mo	1700	1150	-	735	460
TiZrNb ₃₀ Al ₁₀ Mo	1750	1205	-	696	415

Analisando os gráficos anteriores e também o gráfico da Figura 36, com a diminuição do alumínio a fase de Laves diminui, assim como sua temperatura de formação, deixando de existir em composições com menos de 15% de alumínio. A composição da fase de laves nessas ligas apresenta, aproximadamente, 49% de alumínio, 33% de zircônio, 18% de Titânio, o que explica a diminuição da fase com a diminuição de alumínio.

Mediante a análise de todos os gráficos apresentados e das curvas de resfriamento, a liga equiatômica TiZrNbAlMo e a Liga TiZrNb₃₀Al₁₀Mo foram as ligas que se apresentaram mais promissoras, pois elas apresentam potencial formação de soluções sólidas, o que é ótimo para obter propriedades mais homogêneas, com o composto intermetálico agindo como uma segunda fase, que quando adicionada intencional e controladamente, pode-se promover aumento de resistência mecânica e da temperatura de aplicação dessa ligas.

4.2. Fusão

As duas composições testadas conseguiram ser fundidas com todos os elementos juntos, sem a necessidade de co-fusão. Em relação à matéria-prima, a utilização de Nb em fitas finas gerou a necessidade de iniciar o processo de fusão com correntes mais baixas para evitar a projeção e consequente perda do material durante a fusão e o molibdênio na forma de pó prensado gerou um efeito de “efervescência” e algumas projeções durante a fusão, uma vez que a porosidade da pastilha de molibdênio leva ao aprisionamento de gases que não são retirados durante a fusão, já que a mesma não é realizada sob vácuo gerando porosidades no lingote, como mostra a Figura 37. Adicionalmente, o lingote da liga TiZrNbAlMo também sofreu uma separação durante a refusão, provavelmente fruto da ainda incompleta homogeneização.

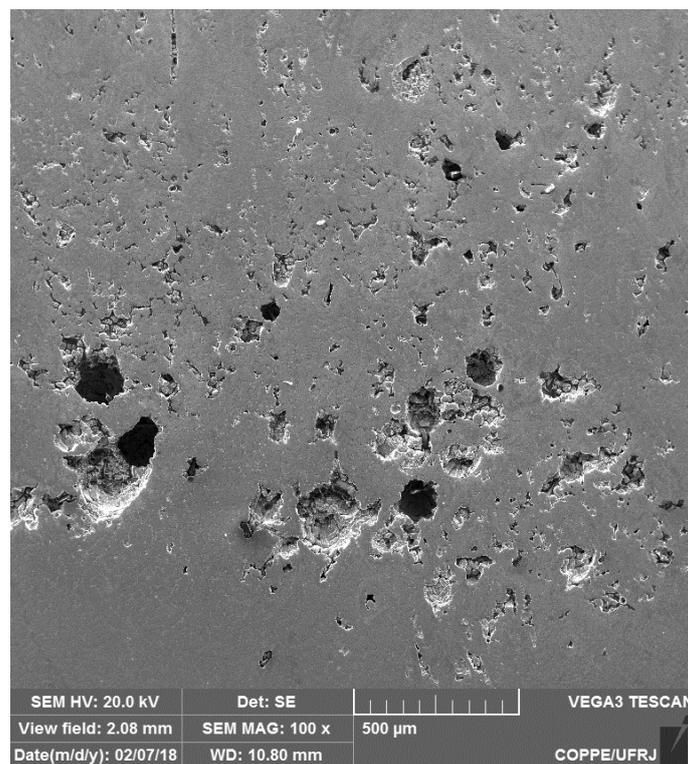


Figura 37 - Falha de fusão na amostra da liga TiZrNbAlMo.

As correntes utilizadas para a realização da fusão e refusão dos lingotes foram muito similares, o que indica que a fusão é dependente dos elementos de maior temperatura de fusão ou em tamanho maior, como foi o caso da pastilha de pó prensado de molibdênio. O alumínio, elemento com menor temperatura de fusão, foi utilizado em pedaços pequenos e colocado no fundo do cadinho para evitar a sua volatilização durante a fusão, já que os demais elementos possuíam temperaturas de fusão consideravelmente superiores.

Para garantir a homogeneização da composição, foram realizadas refusões. O processo de refusão consistiu em manter o arco aberto sob a amostra e carrear a poça de fusão ao longo do lingote repetidas vezes, durante 30 segundos (cada etapa). Entre cada etapa de refusão, o lingote foi girado 180° para observação da qualidade superficial do lingote, verificar se não havia nenhum elemento não fundido e favorecer a homogeneização da composição. Essa operação foi realizada por um manipulador de amostra, acessório presente no forno, o que permite manipular o material sem a necessidade de abertura da câmara. O resfriamento foi realizado dentro do próprio forno, que é resfriado à água. O contato com o cadinho de cobre favorece uma rápida troca térmica, resfriando o lingote rapidamente. Para as duas ligas, a realização de seis refusões foi considerada satisfatória para a obtenção de um lingote homogêneo. As dimensões e peso dos lingotes que foram obtidos estão apresentados na Tabela 18. As perdas após fusão foram entre 0,5 e 1,5%, aproximadamente. A Figura 38 apresenta a foto das duas amostras.

Tabela 18 – Peso e dimensões dos lingotes obtidos.

	Liga TiZrNbAlMo	Liga TiZrNb30Al10Mo
Massa (g)	14,82	14,94
Dimensão (mm) (c x l x e)	29 x 14 x 9	32 x 14 x 8

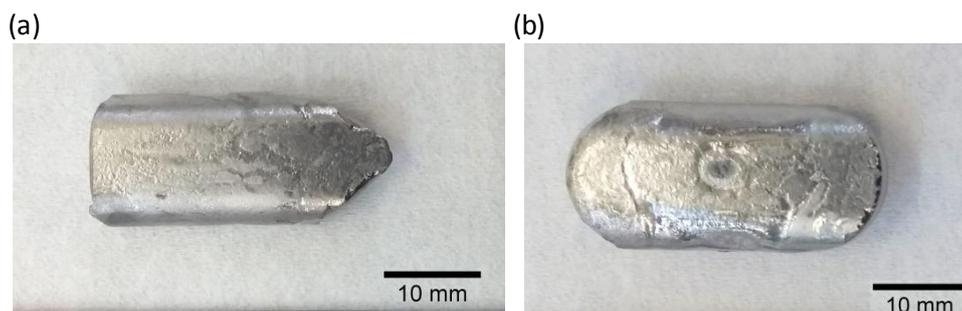


Figura 38 – Fotos das amostras (a)Liga 1 e (b) Liga 2.

Procedimentos de fusão similares à este são seguidos na literatura [48,49,54], mas a adequação destes procedimentos às composições e ao equipamento disponível são necessárias.

O aprendizado em relação a este processo de fusão é baseado na não recomendação de utilização de carga em pó, mesmo que compactada, em função do acúmulo de gases e, conseqüentemente, a geração de poros. Esse tipo de defeito volumétrico pode ser extremamente danoso para a aplicação em questão.

4.3. Caracterização

4.3.1. Difração de Raios X

Os difratogramas das ligas TiZrNbAlMo e TiZrNb₃₀Al₁₀Mo estão apresentados nas Figuras 39 e 40, respectivamente.

O difratograma da liga TiZrNbAlMo indica a presença de uma fase ccc1, outra fase ccc2, minoritária, fase de Laves e, por fim, o composto intermetálico Ti₃Al. Enquanto o difratograma da liga TiZrNb₃₀Al₁₀Mo indica a presença de uma fase ccc1, outra fase ccc2, minoritária, e o composto intermetálico Ti₃Al. As fases ccc1 e ccc2 também foram observadas por Todai *et al.* [48] e Wang *et al.* [49] ao estudar liga de alta entropia com composição TiZrNbTaMo. Bulanova *et al.* [55] com o estudo de ligas a base de titânio e alumínio também identificou o composto intermetálico Ti₃Al e Blazina *et al.* [56] com o estudo de ligas a base de titânio e zircônio identificou uma fase de Laves.

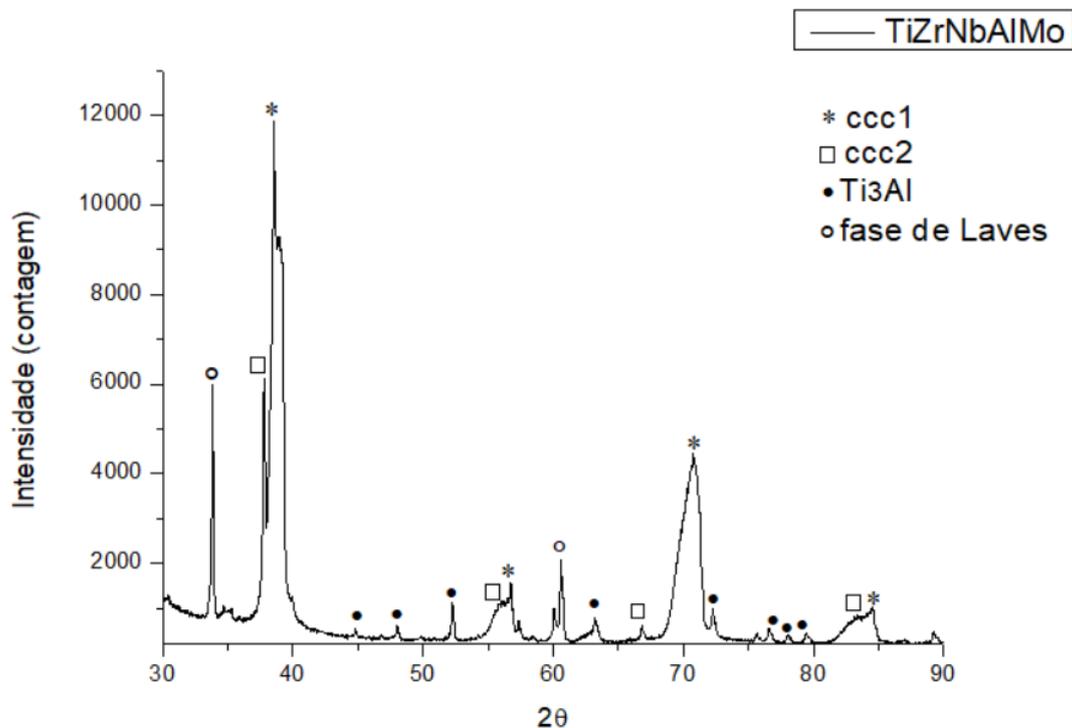


Figura 39 – Difratograma da liga TiZrNbAlMo.

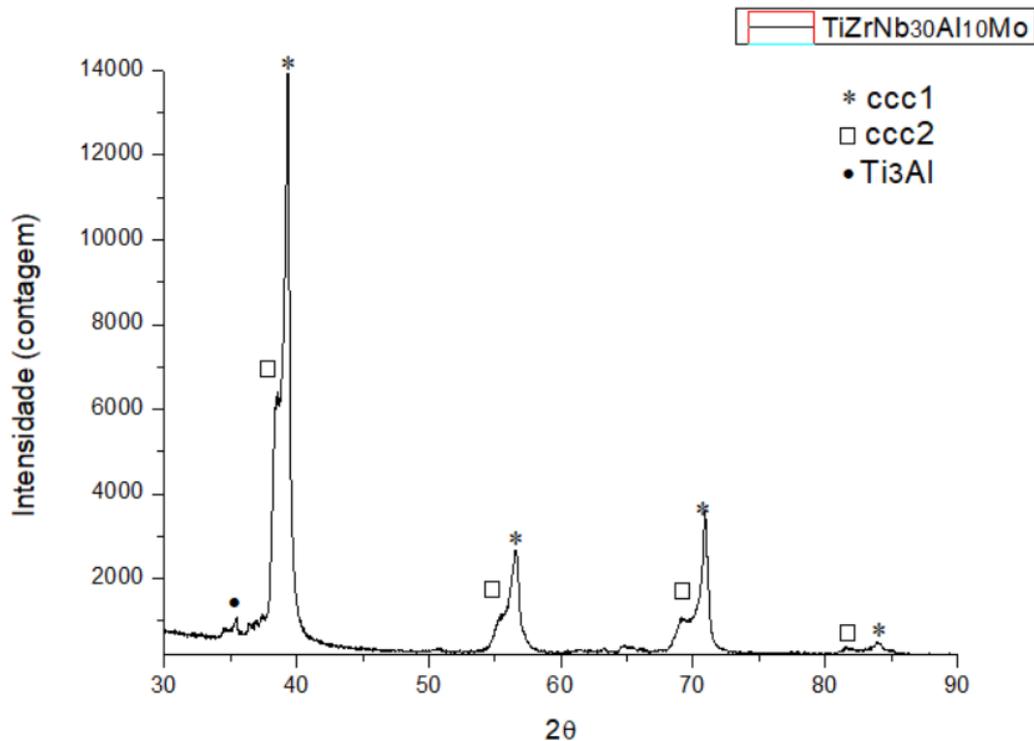


Figura 40 - Difratoograma da liga TiZrNb₃₀Al₁₀Mo

Assim, os resultados apresentados demonstram que para a liga TiZrNbAlMo, a microestrutura é solução sólida ccc com inclusões de fase de laves e o composto Ti₃Al e para liga TiZrNb₃₀Al₁₀Mo que a microestrutura é solução sólida ccc com inclusões do composto Ti₃Al.

Comparando esse resultado com o previsto nas simulações feitas no Thermo-Calc®, pode-se observar que na liga TiZrNbAlMo, as quatro fases identificadas no DRX são previstas ao longo da evolução das fases, porém as fases presentes em temperatura ambiente seriam uma solução sólida ccc e o composto intermetálico Ti₃Al, pode-se concluir que a presença das outras duas fases pode ter ocorrido devido ao resfriamento rápido no forno. Na Liga TiZrNb₃₀Al₁₀Mo, as três fases identificadas também foram prevista na simulação do Thermo-Calc®, porém a microestrutura final seria as soluções sólidas ccc e hc e o composto intermetálico Ti₃Al, assim pode-se concluir que a parte da fase ccc #2 não se transformou em hc e a fase hc se transformou completamente no composto Ti₃Al, pode-se concluir que isso ocorreu também devido ao resfriamento rápido no forno. Também pode-se analisar que a fase de Laves só apareceu na liga que tem teor de alumínio maior, como previsto durante as simulações computacionais.

4.3.2. Análise Microestrutural

4.3.2.1. Microscopia ótica

As ligas TiZrNbAlMo e TiZrNb₃₀Al₁₀Mo foram observadas por microscopia ótica e por microscopia eletrônica de varredura. A Figura 41 (a) apresenta a microestrutura da liga TiZrNbAlMo no estado bruto de fusão, apresentando uma microestrutura dendrítica. Pode-se perceber um direcionamento na solidificação, o que é esperado em uma microestrutura bruta de fusão, pois a solidificação começa no encontro do molde com o líquido em direção ao centro do lingote, assim como na Figura 41 (b), que está apresentada a microestrutura da liga TiZrNb₃₀Al₁₀Mo.

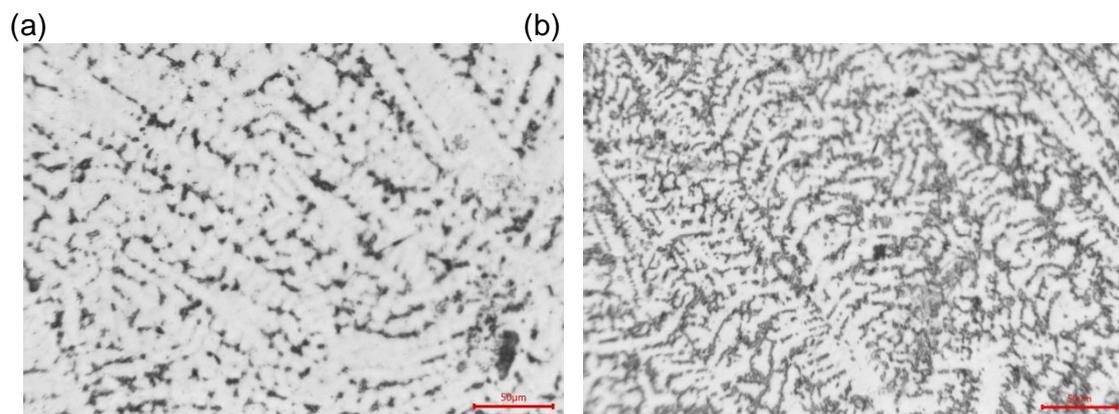


Figura 41 – (a) dendritas na liga TiZrNbAlMo; (b) dendritas na liga TiZrNb₃₀Al₁₀Mo. Aumento 200x

De acordo com uma análise de quantificação, a liga TiZrNbAlMo apresenta mais fase dendrítica do que interdendrítica, assim como a liga TiZrNb₃₀Al₁₀Mo. Em ambas as ligas, de acordo com as simulações feitas, a primeira fase a se solidificar é a a solução sólida ccc, então pode-se assumir que a fase dendrítica é formada pela solução ccc, e a fase interdendrítica será formada pelo composto intermetálico em ambas as ligas ou também por fase de laves no caso da liga TiZrNbAlMo. Assim, para a liga TiZrNb₃₀Al₁₀Mo é esperado uma quantidade de fase ccc maior do que o composto Ti₃Al, o que também foi encontrado na amostra.

A Figura 42 apresenta as duas ligas em um maior aumento (500x) para comparação da morfologia da microestrutura. A liga TiZrNbAlMo, Figura 42 (a), apresenta uma menor quantidade de segunda fase na região interdendrítica, quando comparado à liga TiZrNb₃₀Al₁₀Mo, apresentada na Figura 42 (b). A seguir será apresentada algumas fotografias retiradas no microscópio eletrônico de varredura para maior detalhamento das microestruturas.

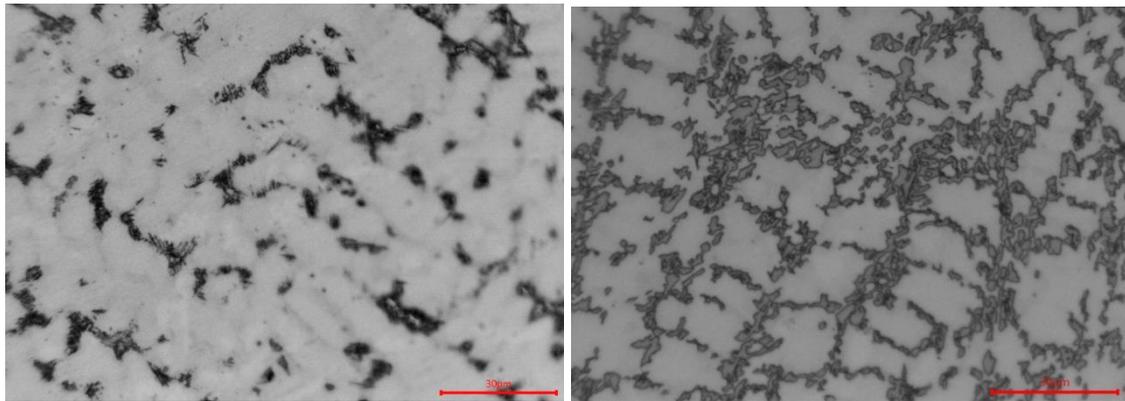


Figura 42 – (a) liga TiZrNbAlMo; (b) liga TiZrNb₃₀Al₁₀Mo

4.3.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 43 apresenta a microestrutura da secção transversal na região do meio da amostra da liga TiZrNbAlMo observada no MEV. Como pode ser visto também no microscópio ótico, uma matriz e uma precipitação de segunda fase na região interdendrítica foram observadas.

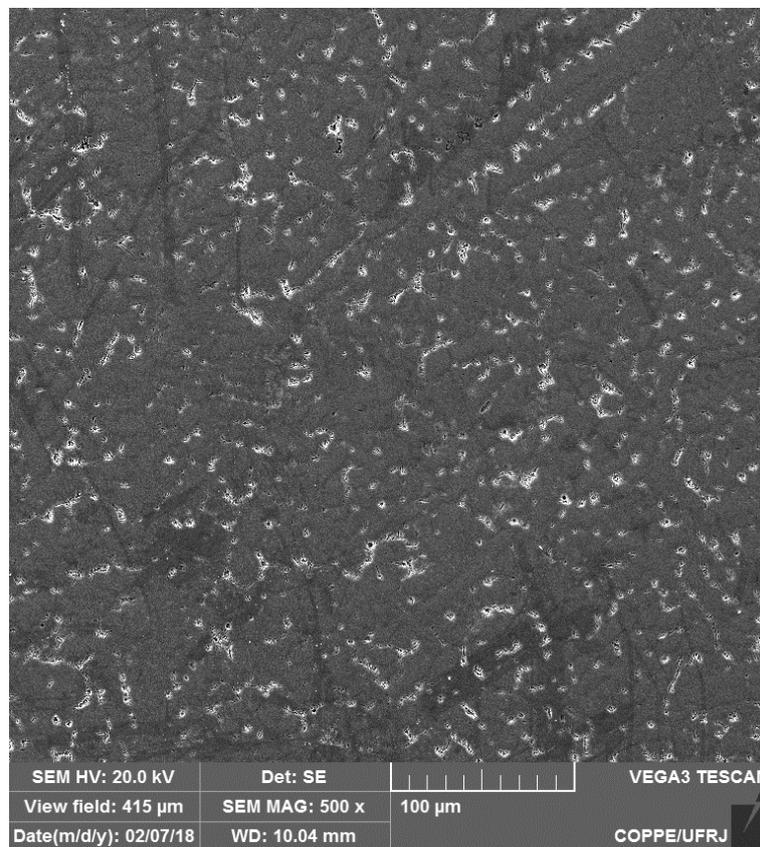


Figura 43 – Microestrutura da liga TiZrNbAlMo

Na Figura 44 está apresentada a mesma região que a da Figura 43, o meio da amostra, porém com um maior aumento para detalhamento da microestrutrua. Nessa foto, pode-se observar os detalhes da segunda fase e também pode-se ver umas

manchas na matriz, que pode ser a indicação de uma outra fase. Na Figura 45 está apresentada o detalhes da segunda fase, com uma morfologia parecida com fase de laves.

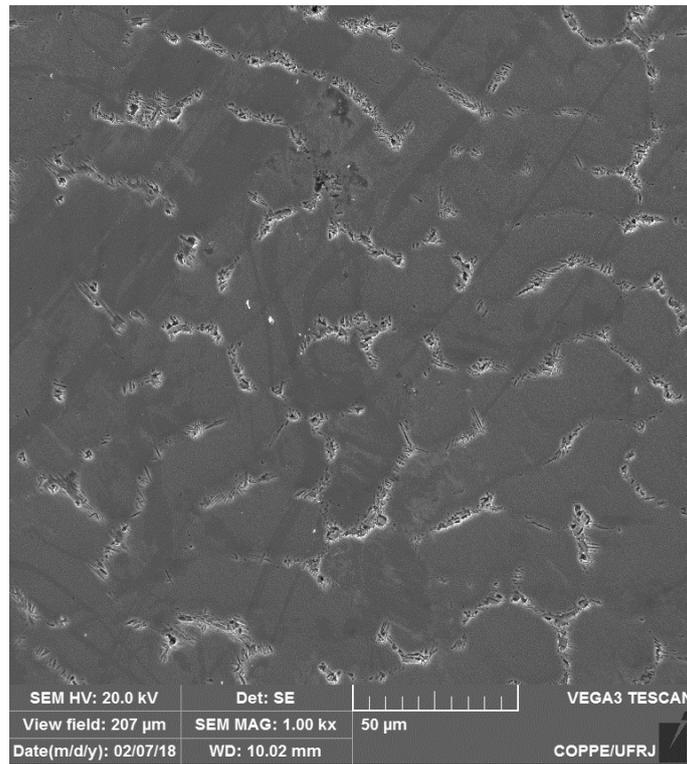


Figura 44 – Detalhamento da microestrutura da liga TiZrNbAlMo

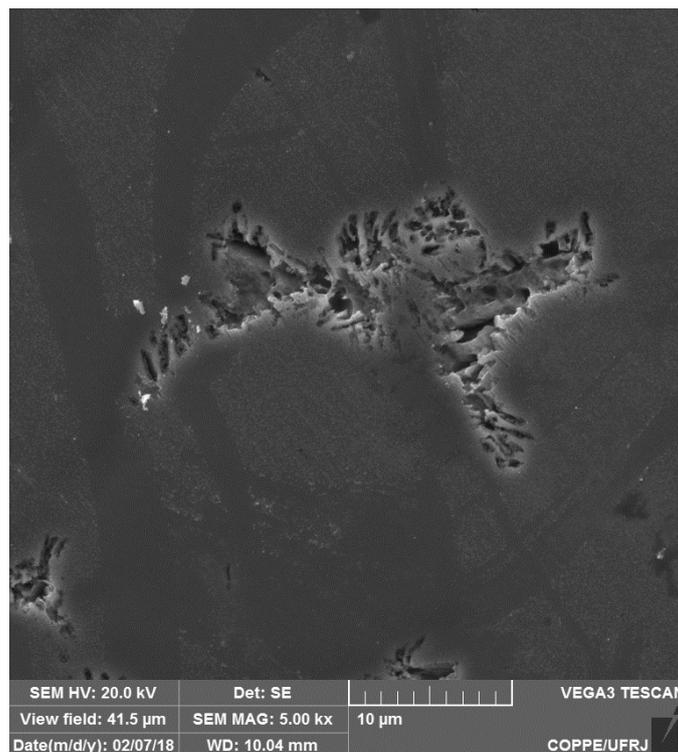


Figura 45 – Detalhamento da fase precipitada na matriz da liga TiZrNbAlMo

As Figuras 46 e 47, mostram uma interface na secção transversal, onde pode ser observado a mudança de tamanho dos precipitados. A esquerda da fotografia se encontra a região mais próxima ao meio, e quanto mais para direita mais distante. Essa diferença de tamanho vai de encontro com a microestrutura bruta de fusão, onde o meio de um lingote após fusão possui grãos equiaxiais menores.

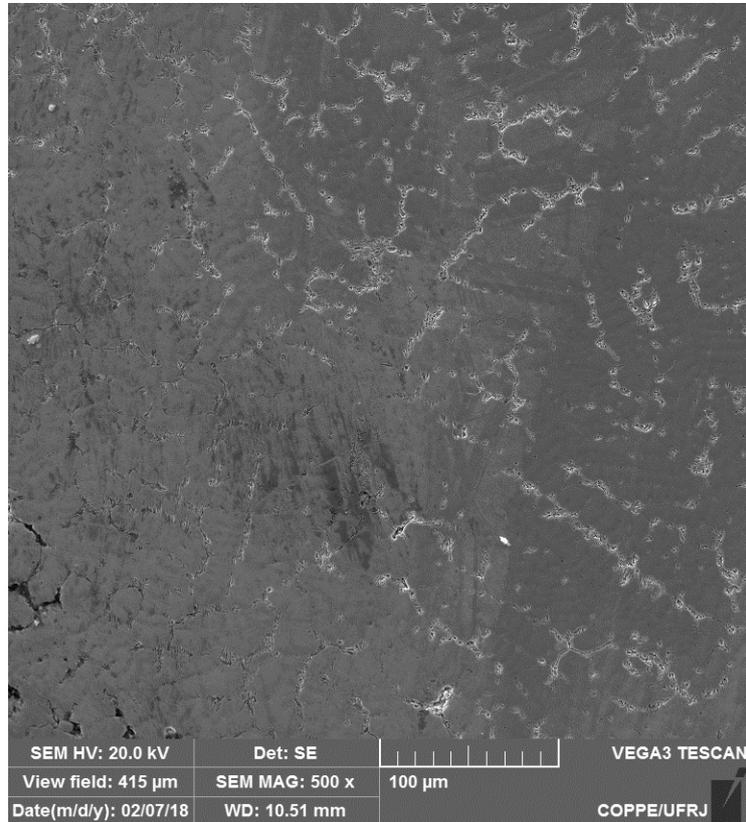


Figura 46 – Mudança do tamanho dos precipitados na matriz da liga TiZrNbAlMo

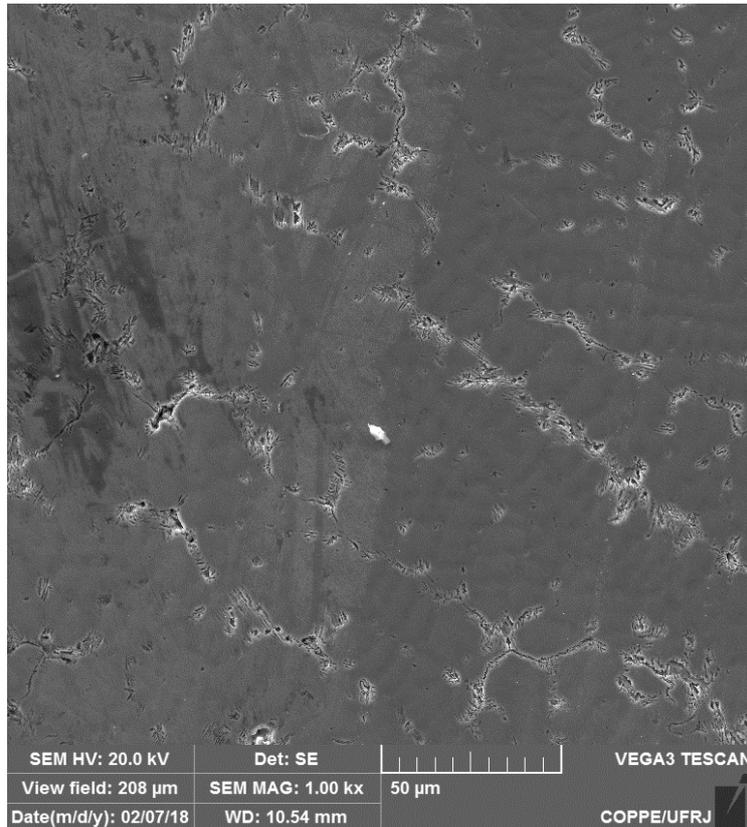


Figura 47 – Detalhe da mudança do tamanho dos precipitados na matriz da liga TiZrNbAlMo

Para a identificação de diferença de composição entre as fases, algumas fotografias foram obtidas no MEV com modo retroespalhado, observadas nas Figuras 48 e 49. De acordo com as análise de DRX obtidas no presente trabalho, a fase matriz é a solução sólida ccc1 (mais clara), enquanto a fase fazendo linhas com cinza intermediário é a solução sólida ccc2, essa matriz também foi encontrada na liga TiZrNbTaMo de Wang *et al.* [49]. O precipitado seria fase de laves [57] com o composto intermetálico Ti_3Al .

No modo retroespalhado pode-se identificar diferenças de composição do material pois a profundidade de penetração dos elétrons depende da composição do material a qual influencia o espalhamento. Nas Figuras 48 e 49 pode-se encontrar quatro fases: uma cinza claro, uma cinza intermediário, cinza escuro e uma fase quase branca. Então, a fase mais clara apresenta os elementos mais leves, a fase cinza os elementos de peso médio e a fase mais escura os elementos mais pesados. Assim, pode-se ter uma ideia de como aconteceu a distribuição dos elementos da liga nas fases que eles formaram. [58]

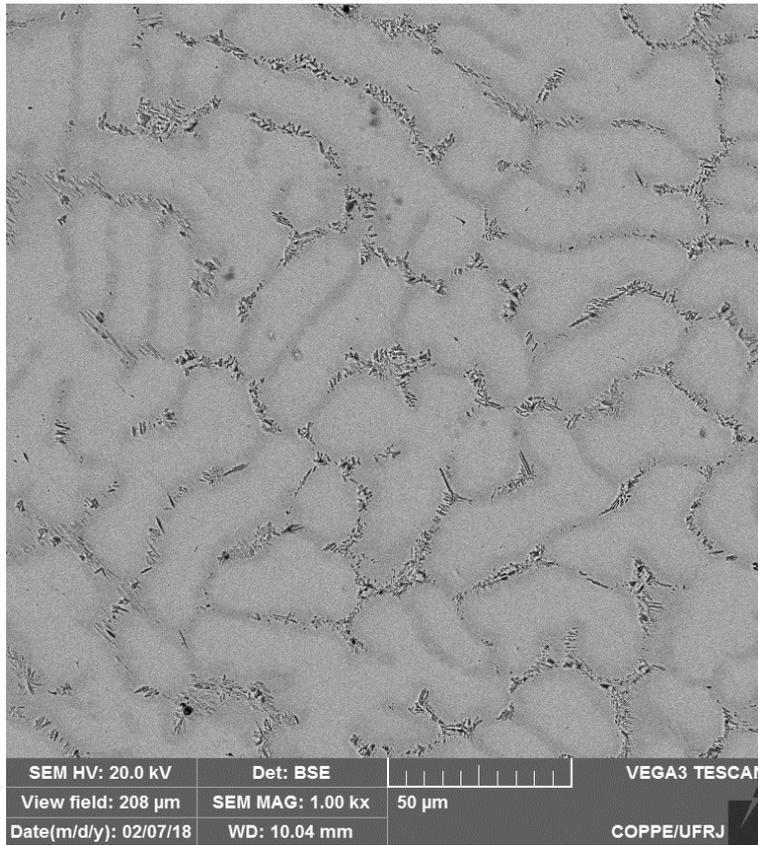


Figura 48 – Microestrutura da liga TiZrNbAlMo fotografada no MEV modo retroespalhado

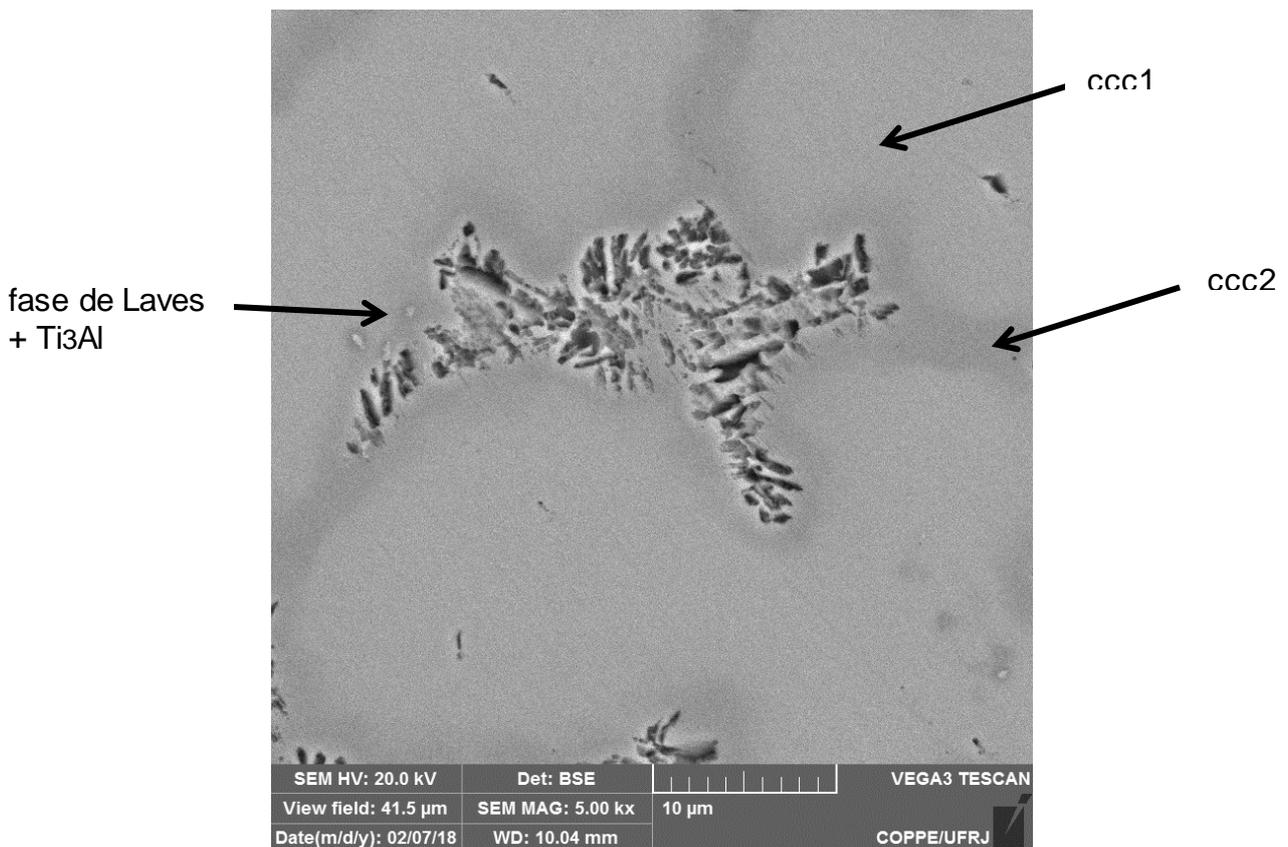


Figura 49 – Microestrutura da liga TiZrNbAlMo fotografada no MEV modo retroespalhado

A Figura 50 apresenta a microestrutura da secção transversal na região do meio da amostra da liga TiZrNb₃₀Al₁₀Mo, apresentando uma matriz e uma formação de segunda fase na região interdendrítica.

Comparando a microestrutura encontrada nessa liga com a TiZrNbAlMo pode-se perceber uma microestrutura com espaçamento interdendrítico menor. Também pode-se observar um crescimento direcionado das dendritas do canto direito em direção ao meio da fotografia. A Figura 51 apresenta a mesma região fotografada na Figura 50, porém com um aumento maior possibilitando um maior detalhamento.

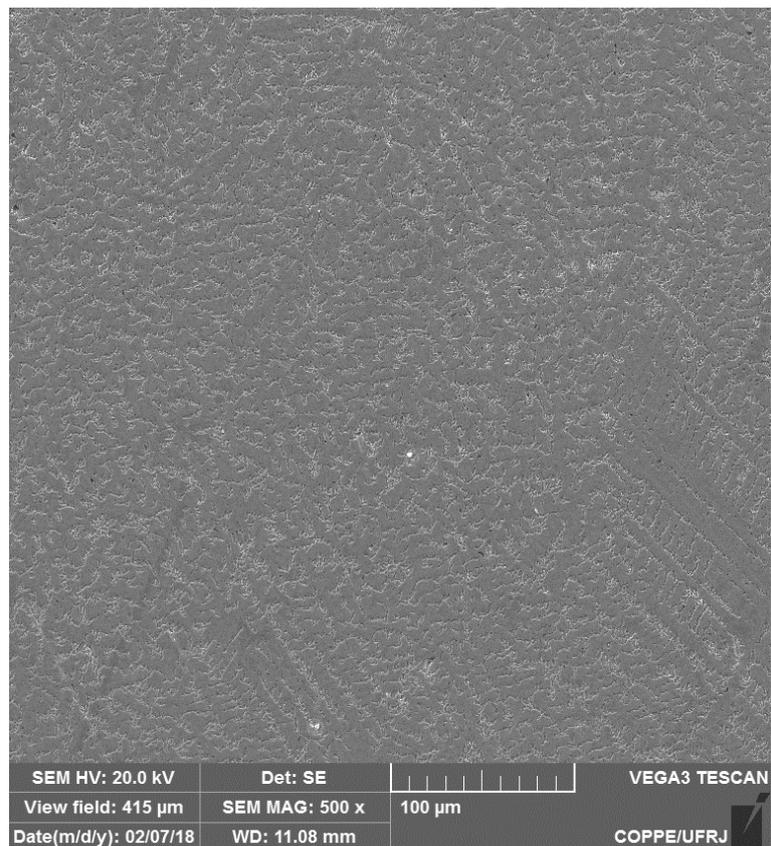


Figura 50 – Microestrutura da liga TiZrNb₃₀Al₁₀Mo fotografada no MEV

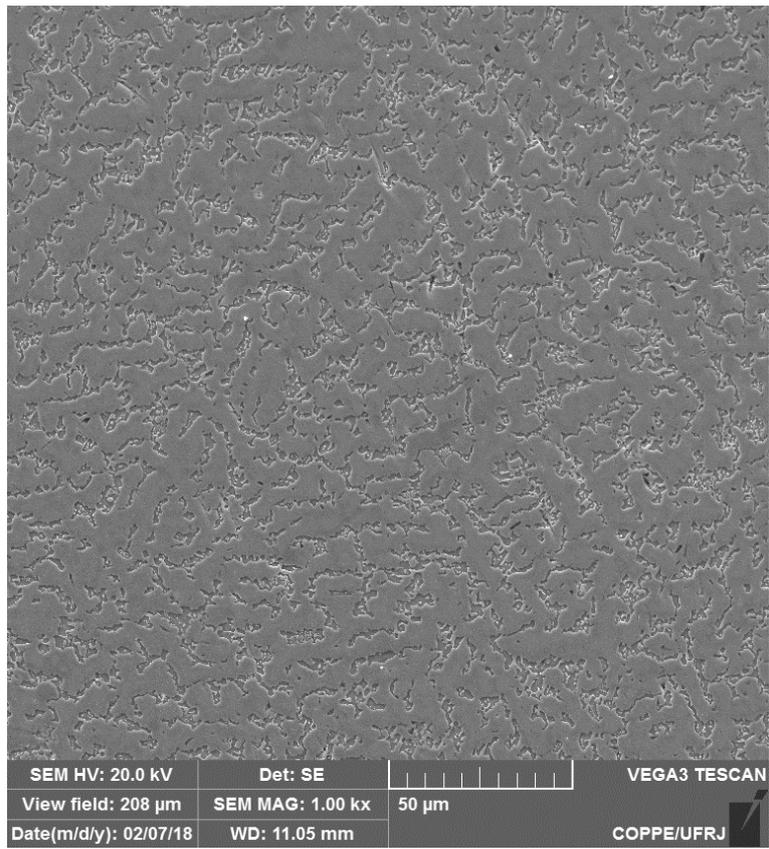


Figura 51 – Detalhe da microestrutura da liga TiZrNb₃₀Al₁₀Mo.

A Figura 52 apresenta detalhes da segunda fase, essa apresenta um formato mais arredondado com tamanhos uniformes. Nessa região, a estrutura dendrítica típica não é observada e a microestrutura aparenta ter morfologia duplex refinada, típica da região solidificada.

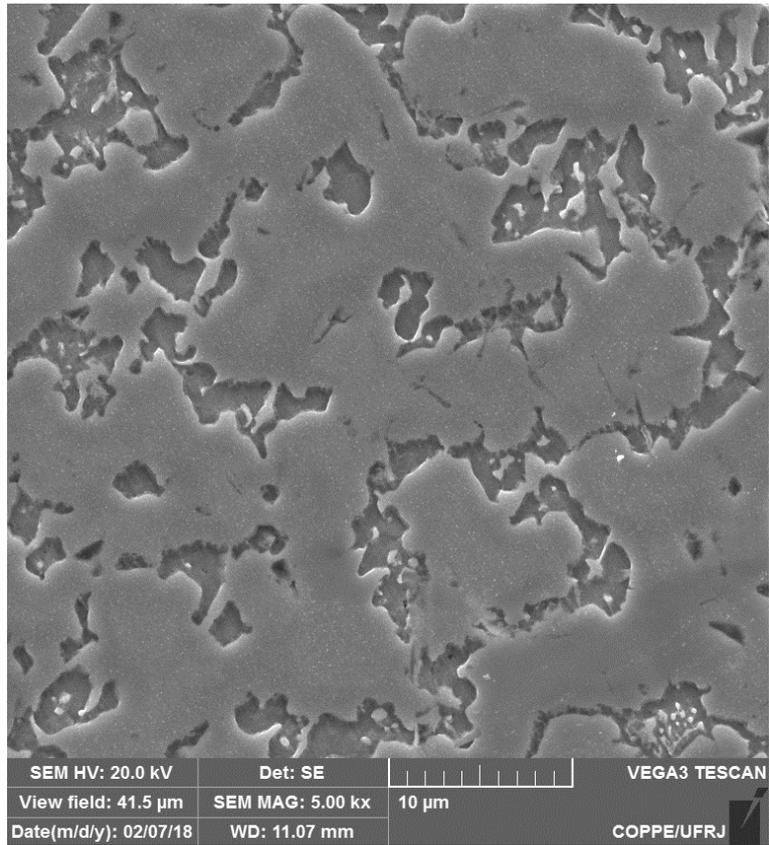


Figura 52 – Detalhe da fase precipitada da liga TiZrNb30Al10Mo.

As Figuras 53, 54 e 55 apresentam a microestrutura em uma região mais afastada do meio, a estrutura duplex é mantida porém com grãos maiores, ainda espalhados homogeneadamente.

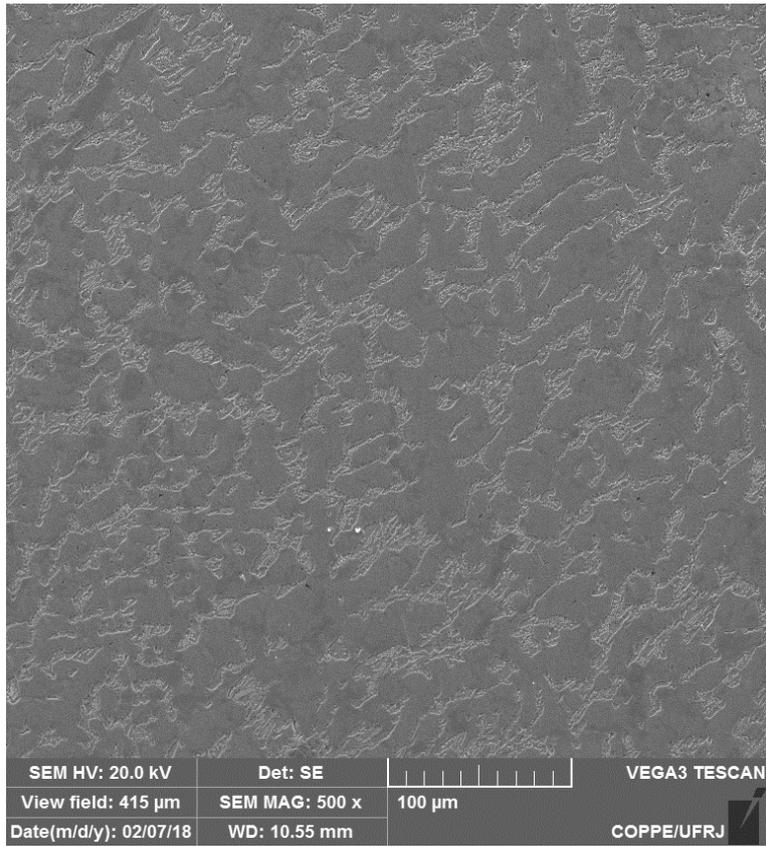


Figura 53 – Microestrutura da liga TiZrNb₃₀Al₁₀Mo, região afastada do meio da amostra.

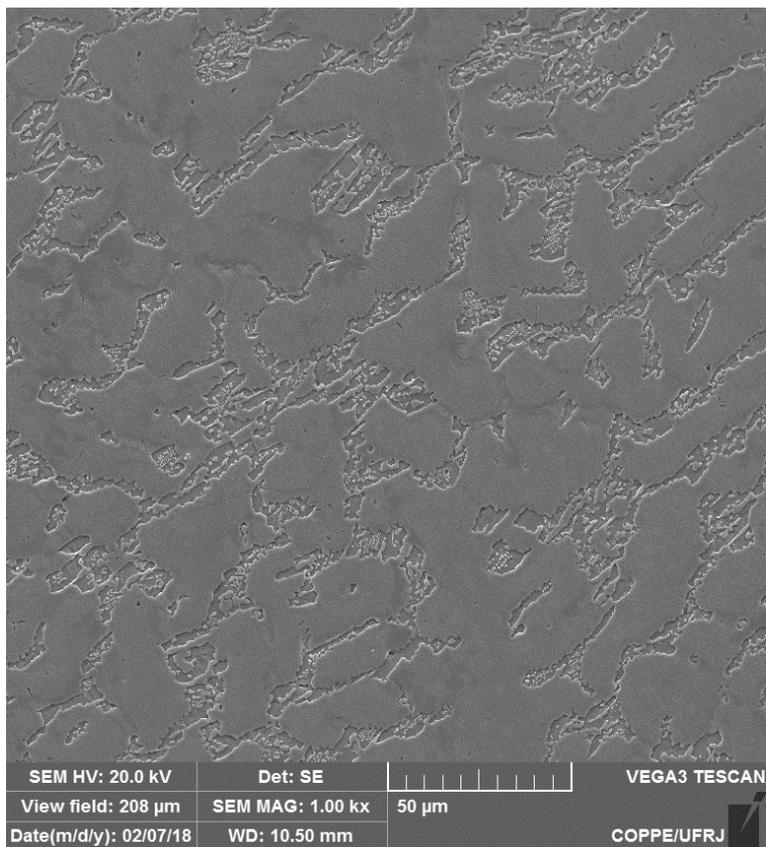


Figura 54 – detalhe da microestrutura da liga TiZrNb₃₀Al₁₀Mo, região afastada do meio da amostra.

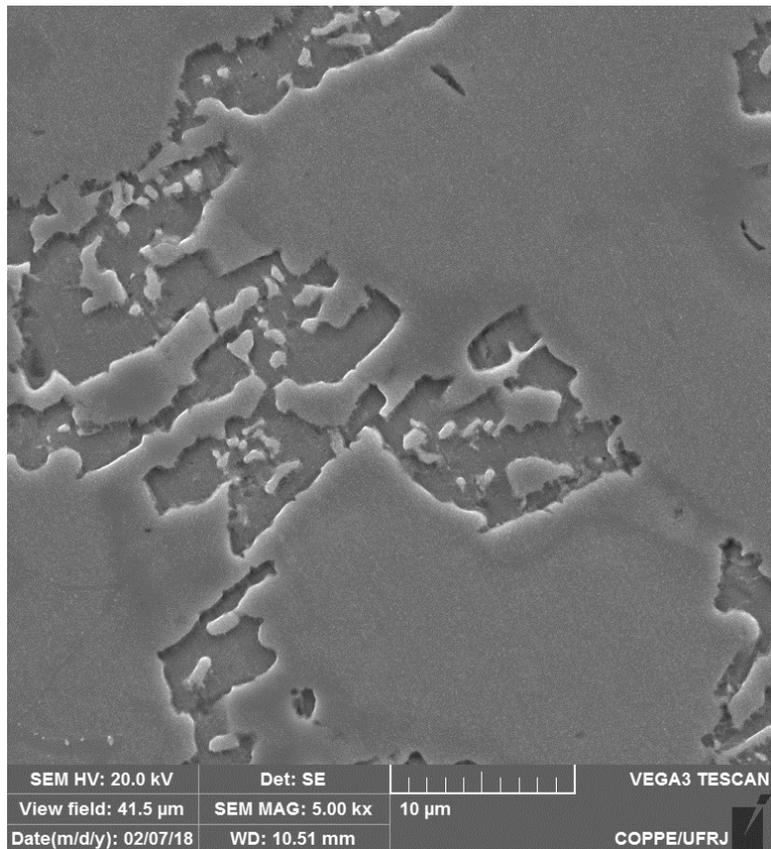


Figura 55 – detalhe da microestrutura da liga TiZrNb₃₀Al₁₀Mo, região afastada do meio da amostra.

Para observar a variação da composição das fases, as imagens foram obtidas por elétron retroespalhado da microestrutura, Figuras 56 e 57. Utilizando como base as análises feitas no DRX, assim como a TiZrNbAlMo, essa liga apresenta uma fase mais clara que seria a solução sólida ccc1, uma fase com cinza intermediário que está nos contornos, a solução sólida ccc2, de acordo com Wang *et al.* [49]. Os precipitados que também se encontram nos contornos de grão são o composto intermetálico Ti₃Al.

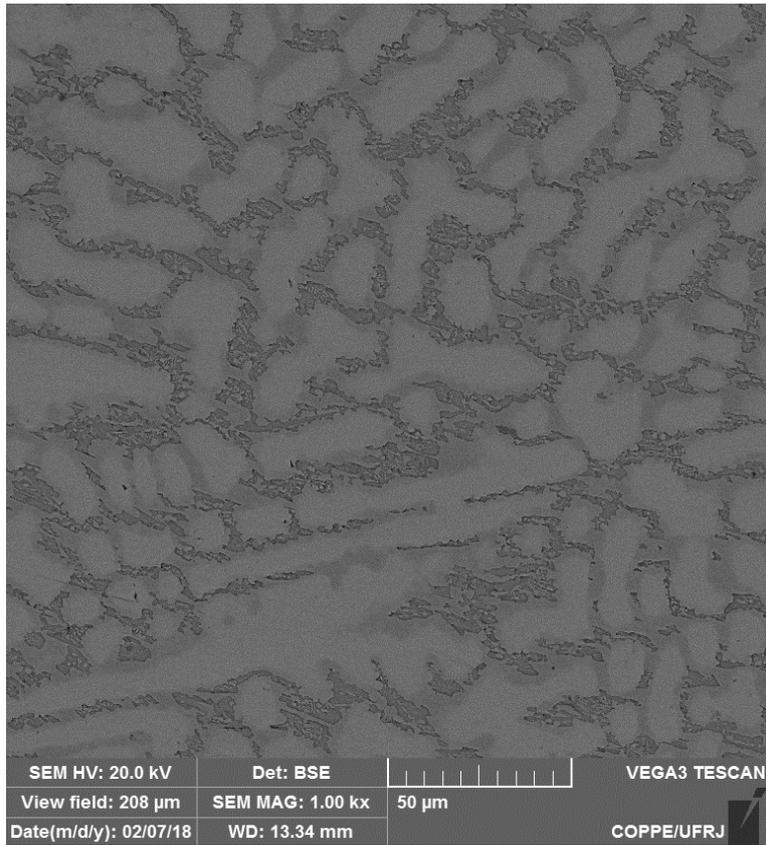


Figura 56 – Microestrutura da liga TiZrNbAlMo, MEV modo retroespalhado.

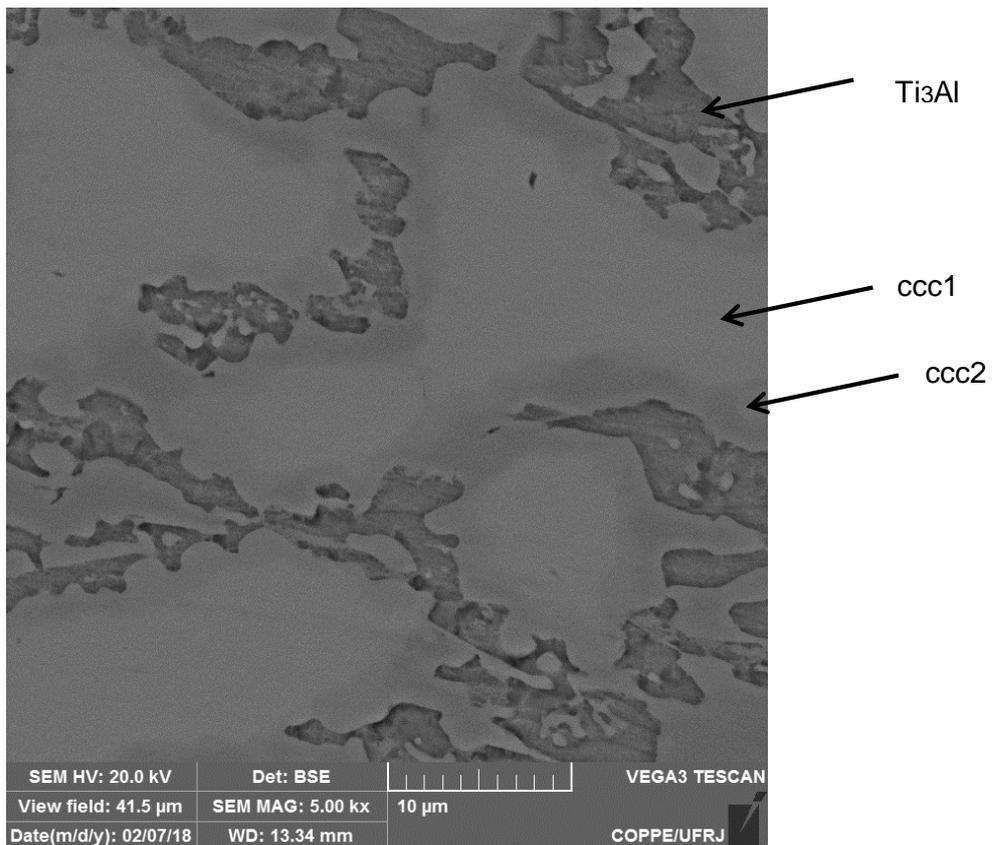


Figura 57 – Detalhe da microestrutura da liga TiZrNbAlMo, MEV modo retroespalhado.

Assim como na liga TiZrNbAlMo, de acordo com a coloração das fases, existe uma diferença na composição das fases.

Com a diminuição do alumínio na composição, a fase de Laves deixa de existir como foi apresentado também nas simulações computacionais. O aparecimento de fases como a fase de Laves pode acontecer devido a velocidade de resfriamento do material. Assim, a liga equiatômica TiZrNbAlMo apresenta duas soluções sólidas ccc (ccc1 e ccc2), fase de Laves e o composto intermetálico Ti₃Al, em pouca quantidade e na liga TiZrNb₃₀Al₁₀Mo (não-equiatômica) apresenta duas soluções sólidas ccc (ccc1 e a ccc2) e o composto intermetálico Ti₃Al.

De acordo com o objetivo do projeto, a liga TiZrNb₃₀Al₁₀Mo apresentou a microestrutura mais interessante, apresentando uma matriz de solução sólida ccc com precipitados do composto intermetálico Ti₃Al, além de ter sido a microestrutura mais coincidente com as simulações computacionais.

5. Conclusão

A partir dos resultados obtidos e discutidos sobre a caracterização microestrutural no presente trabalho, pode-se concluir:

- ✓ O método de simulação computacional CALPHAD utilizado para estudo das fases possíveis se mostrou muito eficiente na exploração das composições de ligas e na influência do elementos nas fases formadas de acordo com composição das ligas.
- ✓ A utilização de carga em pó, mesmo que compactada, não é recomendado para processo de fusão usado no presente trabalho em função do acúmulo de gases e, conseqüentemente, geração de poros, pois esse tipo de defeito volumétrico pode ser extremamente danoso para a aplicação em questão.
- ✓ De acordo com o DRX, as fases presentes na liga TiZrNbAlMo são fase ccc1, outra fase ccc2, minoritária, fase de Laves e, por fim, o composto intermetálico Ti_3Al , enquanto na liga TiZrNb₃₀Al₁₀Mo são uma fase ccc1, outra fase ccc2, minoritária, e o composto intermetálico Ti_3Al , o que também foram identificadas nas imagens da microestrutura no microscópio ótico e no MEV.
- ✓ A liga TiZrNb₃₀Al₁₀Mo apresentou a microestrutura mais interessante, apresentando uma matriz de solução sólida ccc com precipitados do composto intermetálico Ti_3Al . Sendo assim, a liga TiZrNb₃₀Al₁₀Mo é a liga mais promissora.

6. Sugestão para trabalhos Futuros

Como sugestão para trabalhos futuros, considera-se:

- Estudar essas ligas após tratamento térmico de homogeneização para ajuste da microestrutura, para obter uma estrutura mais homogênea.
- Fazer a caracterização das propriedades mecânica das ligas.
- Realizar EDS para melhor caracterização das fases presentes.
- Realização de ensaios para analisar a resistência à corrosão, como o ensaio de polarização. Análise do comportamento das ligas em ambiente corrosivo.

7. Referências Bibliográficas

- [1] Gao M.C., Ye J. W., Liaw P. K. Zhang Y., **High-Entropy Alloys, Fundamentals and Applications**, 2016, ISBN 978-3-319-27013-5.
- [2] YEH, J. W. Recent progress in high-entropy alloys. **Annales de Chimie Science des Materiaux**, v. 31, n. 6, p. 633-648, 2006.
- [3] Cantor, B., Chang, I. T. H., Knight, P. & Vincent, A. J. B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Mater. Sci. Eng. A* 375-377, pp. 213–218 (2004).
- [4] Yeh, J. W. *et al.* Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. **Advanced Engineering Materials**. 6, pp. 299–303, 2004.
- [5] Yeh, J. W. *et al.*, Formation of simple crystal structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V alloys with multiprincipal metallic elements. **Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.** 35A, pp. 2533–2536, 2004.
- [6] Sinhoreti, M. A.; Vitti, R. P.; Correr-Sobrinho, L.. Biomateriais na Odontologia: panorama atual e perspectivas futuras. **Revista da Associação Paulista de Cirurgias Dentistas**, São Paulo, Brasil, v.67, n.4, p. 178-183, 2013.
- [7] Oliveira, L. S., Oliveira, C. S., Machado, A. P., & Rosa, F. P. (s.d.). Biomateriais com aplicação na regeneração óssea – método de análise e perspectivas futuras. **Revista de Ciências Médicas e Biológicas**, p. 37-44, 2010. ISSN 1677-5090
- [8] Ruiz, S., Claro, A., & Grandini, C. R.. Propriedades Mecânicas e Biocompatibilidade em Ligas do Sistemas Ti-Ta contendo oxigênio. **19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat**. Campos do Jordão, SP -Brasil, 2010. p. 4671-4679.
- [9] Fonseca, Y. R. **Caracterização das ligas Ti-43Nb e Ti-30Nb-8Zr**. 2016. Tese de D. Sc., Ciência dos Materiais - IME, Rio de Janeiro.
- [10] Pillar, R. M., “Metallic Biomaterials”. In: *Biomedical Materials*, p. 41-81, 2009. DOI 10.1007/978-0-387-84872-3 2
- [11] Fatichi, A. Z., **Caracterização de ligas Ti-35Nb-xZr com superfícies nanotubulares para aplicações biomédicas**, Tese de D. Sc., Engenharia Mecânica – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2017.
- [12] MIRACLE, D. B.; SENKOV, O. N. “A critical review of high entropy alloys and related concepts”, **Acta Materialia**, v. 122, pp. 448-511, 2017. ISSN 13596454.
- [13] Soares, G. A., **Biomateriais: Classificação, seleção e avaliação**, EE e COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- [14] Resende, S. C. S., *Aplicações dos Biomateriais em Ortopedia*, Tese de D. Sc., Ciências Farmacêuticas – Universidade Fernando Pessoa, Porto, 2014.
- [15] Landuci, M, C. *Caracterização das propriedades mecânicas de biomateriais metálicos*. Tese de D. Sc., Engenharia Mecânica - Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2016.
- [16] Rocha B. A., *Desenvolvimento do Processo de Produção de Próteses Em Ligas de Titânio*, Tese de M. Sc., Engenharia Mecânica – Universidade do Porto, 2010.
- [17] AISI: American Iron and Steel Institute Acesso em: Janeiro de 2018 Disponível em: <http://www.steel.org/>
- [18] Park J. B., Lakes R. S., ***Biomaterials, An Introduction***, 2nd edition, 1992, ISBN 978-1-4757-2158-4, DOI 10.1007/978-1-4757-2156-0
- [19] H.M. Silva, S.G. Schneider, C. De Moura Neto, “Estudo das propriedades mecânicas das ligas Ti-8Nb-13Zr e Ti-8Nb-13Zr para aplicação como biomaterial”. ***Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo***, pp. 5-7, 2003.
- [20] LI, Z. *et al.* “Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength-ductility tradeoff”. ***Nature***, v. 534, n. 7606, p. 227-30, Jun 09 2016. ISSN 1476-4687
- [21] Assis S. L., Wolyneć S., Costa I., Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques, ***Electrochimica Acta***, v.51, pp. 1815-1819, 2016.
- [22] Yang X., Zhang Y., “Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys”. ***Materials Chemistry and Physics***, v. 132, p. 233-238, 2012.
- [23] Poletti M.G., Branz S., Fiore G., Szost B.A., Crichton W.A., Battezzati, “Equilibrium high entropy phases in X-NbTaTiZr (X= Al,V,Cr and Sn) multiprincipal component alloys”, ***Journal of Alloys and Compounds***, v. 655, p. 138-146, 2016
- [24] Yeh J., “Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys”. ***The Minerals, Metals & Materials Society***, v.65, n.12,2013 DOI: 10.1007/s11837-013-0761-6
- [25] Encyclopædia Britannica – Solid solution Acesso: Novembro 2017 Disponível em: <<https://www.britannica.com/science/solid-solution>>
- [26] MASSALSKI, T. B. CHAPTER 3 - STRUCTURE AND STABILITY OF ALLOYS* A2 - CAHN, Robert W. In: HAASEN†, P. (Ed.). *Physical Metallurgy* (Fourth, Revised and Enhanced Edition). Oxford: North-Holland, 1996. pp.135-204. ISBN 978-0-444-89875-3.
- [27] Bhadeshia H., ***Solid Solutions: The Hume-Rothery rules*** Acesso em: Janeiro de 2018 Disponível em: < <http://www.phase-trans.msm.cam.ac.uk/2004/titanium/hume.rothery.html> >
- [28] MURTY, B. S.; YEH, J. W.; RANGANATHAN, S. ***High-Entropy Alloys***. Elsevier, 2014. ISBN: 978-0-12-800251-3

- [29] MIRACLE, B. D. *et al.* “Exploration and Development of High Entropy Alloys for Structural Applications”. **Entropy**, v. 16, n. 1, 2014. ISSN 1099-4300.
- [30] Ranganathan S., Alloyed pleasures: multimetallic cocktails. *Curr Science*, v. 85, pp.1404–1406, 2003.
- [31] YE, Y. F. *et al.* “High-entropy alloy: challenges and prospects”. **Materials Today**, v. 19, n. 6, p. 349-362, 7// 2016. ISSN 1369-7021.
- [32] Zhang Y., Zhou Y. J., Lin J. P., Chen G. L., Liaw P. K. Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys, **Advanced Engineering Materials**, v 10, n. 6, pp. 534-538, 2008.
- [33] Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M. C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Ping Lu Z., “Microstructures and properties of high-entropy alloys”. **Progress in Materials Science**, v. 61, p. 1-93, 2014.
- [34] Senkov O. N., Senkova S.V., Woodward C., Miracle D.B., Low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr–Nb–Ti–V–Zr system: Microstructure and phase analysis, **Acta Materialia**, v.61, i.5, pp. 1545/1557, 2013.
- [35] Youssef K., Robertob S., Applications of salt solutions before and after harvest affect the quality and incidence of postharvest gray mold of ‘Italia’ table grapes, **Postharvest Biology and Technology**, v. 87, pp. 95-102, 2014
- [36] Stepanov N. D., Shaysultanov D.G., Salishchev G.A., Tikhonovsky M.A., Structure and mechanical properties of a light-weight AlNbTiV high entropy alloy, **Materials Letters**, v. 142, pp. 153-155, 2015.
- [37] Lu K., Lu L., Suresh S., Strengthening Materials by Engineering Coherent Internal Boundaries at the Nanoscale, **Science**, v. 324, n. 5925, pp. 349-352, 2009.
- [38] Kou H., Lu J., Li Y., High-Strength and High-Ductility Nanostructured and Amorphous Metallic Materials, **Materials Science and Engineering Research in Hong Kong**, v. 26, i.31, pp. 5518-5524.
- [39] Gludovatz B. *et al.*, A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications, **Science**, v. 345, n. 6201, pp. 1153-1158, 2014.
- [40] Callister W. D., **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. 5th Ed, 2000.
- [41] PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E.; SHERIF, M. Y. **Phase Transformations in Metals and Alloys**. 3rd Ed. CRC Press, 2009.
- [42] Melnick A. B., Soolshenko, “Thermodynamic design of high-entropy refractory alloys”, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 694, pp. 223-227, 2017.
- [43] GAO, M.; ALMAN, D. “Searching for Next Single-Phase High-Entropy Alloy Compositions”, **Entropy**, v. 15, n. 10, p. 4504-4519, 2013. ISSN 1099-4300.

- [44] RAGHAVAN, R.; HARI KUMAR, K. C.; MURTY, B. S. "Analysis of phase formation in multicomponent alloys". *Journal of Alloys and Compounds*, v. 544, p. 152-158, 12/15/ 2012. ISSN 0925-8388.
- [45] ZHANG Y, M. S., LIAW PK, TANG Z, CHENG YQ. *Broad guidelines in predicting phase formation of high-entropy alloys*, 2014
- [46] ZHANG, C. *et al.* Computational Thermodynamics Aided High-Entropy Alloy Design. *Jom*, v. 64, n. 7, p. 839-845, 2012. ISSN 1047-4838
- [47] DURGA, A.; HARI KUMAR, K. C.; MURTY, B. S. "Phase Formation in Equiatomic High Entropy Alloys: CALPHAD Approach and Experimental Studies". *Transactions of the Indian Institute of Metals*, v. 65, n. 4, p. 375-380, 2012. ISSN 0972-2815
- [48] Todai M., Nagase T., Hori T., Matsugaki A. e Nakano T., "Novel TiNbTaZrMo high-entropy alloys for metallic biomaterials", *Scripta Materialia*, v.129, p.65-68, 2017.
- [49] Wang S.P., Xu J., "TiZrNbTaMo high-entropy alloy designed for orthopedic implants: As-cast microstructure and mechanical properties", *Materials Science and Engineering C*, v. 73, p. 80-89, 2017.
- [50] Duancheng Ma, Mengji Y., Pradeep H.G., Cemal C. Tasan, Spinger H., Raabe D., "Phase stability of non-equiatomic CoCrFeMnNi". *Acta Materialia*, v. 98, pp. 288-296, 2015.
- [51] Inorganic Crystal Structure Database – ICSD Acesso em: Fevereiro de 2018 Disponível: <<https://www.fiz-karlsruhe.de/de/leistungen/kristallographie/icsd.html>>
- [52] Zhidong H. X. L., Shaofan Z., Yang S., Jinfeng L., Kefu Y., Microstructure, phase stability and mechanical properties of Nb–Ni–Ti–Co–Zr and Nb–Ni–Ti–Co–Zr–Hf high entropy alloys, *Progress in Natural Science: Materials International*, v.25, n.5, pp.365-369, 2015
- [53] Almeida L. H., Bastos I. N., Santos I. D., Dutra A. J. B., Nunes C. A., Gabriel S. B., Corrosion resistance of aged Ti–Mo–Nb alloys for biomedical applications, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 615, pp. 666-669, 2014
- [54] Tretyachenko L., Al-Mo-Ti (Aluminium - Molybdenum - Titanium), *Light Metal Systems. Part 3*, v. 11, pp. 287-317. Acesso: Fevereiro de 2018. Disponível em: <https://link.springer.com/chapter/10.1007/10915998_26>
- [55] Bulanova M., Fartushna I., Meleshevich K., Samelyuk A., Isothermal section at 850 °C of the Ti-Dy-Al system in the Ti- TiAl – Dy Al₂-Dy region, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 598, pp.61-67, 2014.
- [56] Blazina Z., Trojko R., Ban Z., High Temperature equilibria in the Zr_{1-x} – Hf_x – Ti_x M₂ (M= Mo or W) systems, *Journal of the Less-Common Metals*, v. 83, pp. 175-183, 1982.

- [57] Schirra J. J., Caless R. H., Hatala R. W., "The Effect of Laves phase on the mechanical properties", *The Minerals, Metals & Materials Society*, pp. 375-388 Connecticut, 1991.
- [58] Maliska A. M., *Microscopia Eletrônica de Varredura, Laboratório de Materiais - LABMAT*, Universidade Federal de Santa Catarina.