



# Síntese e Caracterização de Ligas de Alta Entropia para Aplicação Biomédica

**Palavras-Chave:** Ligas de Alta Entropia, Biocompatibilidade e Biomateriais.

**Aluno:**

JULIANA JORGE STEK

**Orientador:**

Prof. Dr. RICARDO FLORIANO

*Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Ciências Aplicadas*

## INTRODUÇÃO:

Recentemente, uma nova classe de materiais proposta por Yeh et al. e Cantor et al., conhecida como ligas de alta entropia (HEAs: *High Entropy Alloys*), passou a despertar muita atenção devido ao seu amplo espectro de propriedades de interesse. As HEAs são ligas multicomponentes com a presença de no mínimo cinco elementos com proporções atômicas entre 5 e 35%. Além disso, seus valores de entropia configuracional têm como mínimo requerido o valor de  $1,5R$  ( $R = 8,314 \text{ J/K mol}$ ) [1]. Devido ao potencial competitivo do desempenho dessas ligas, nos últimos quatro anos essas ligas foram testadas como biomateriais, e resultados mecânicos e biológicos muito relevantes foram reportados, tornando-as potenciais candidatas quando comparadas aos materiais tradicionais destinados a esse tipo de aplicação, com por exemplo as ligas de Titânio. Além de apresentar propriedades de biocompatibilidade adequada, as HEAs ainda se caracterizam por propriedades de tenacidade à fratura única, alta tensão de escoamento, elevada resistência à corrosão e baixo módulo elástico [2]. Até o momento na literatura, as seguintes HEAs foram testadas com sucesso em aplicações biomédicas: TiNbTaZrMo [3,4], TiZrHfNbTa [5], Ti<sub>2.6</sub>NbTaZrMo [6], Ti<sub>1.4</sub>Zr<sub>1.4</sub>Nb<sub>0.6</sub>Ta<sub>0.6</sub>Ta<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.6</sub>, Ti<sub>1.7</sub>NbTaZrMo<sub>0.5</sub> e Ti<sub>1.5</sub>NbTaZrMo<sub>0.5</sub> [7].

A elevada entropia configuracional, a distorção severa de rede e o efeito coquetel característicos das HEAs podem ser os responsáveis pelo sucesso da aplicação dessas ligas na área biomédica. Através da adição de elementos principais na composição das HEAs, sua entropia aumenta, tendendo a formar soluções sólidas, o que acarreta em um endurecimento do material; tal endurecimento provoca um aumento da resistência e manutenção de boa ductilidade [13]. O segundo efeito - distorção severa de rede - pode estar associado ao grande número de átomos em solução sólida, apresentando ligações e tensões distintas ao longo da rede, o que gera uma distorção da mesma; em geral, esse fenômeno aumenta a dureza e a resistência mecânica dos materiais através do endurecimento por solução sólida, diminui a condutividade térmica, reduz a condutividade elétrica [8]. Por fim, o efeito coquetel é potencializado uma vez que, com um grande número de elementos, as propriedades podem ser mais refinadas; este efeito varia muito de acordo com as composições escolhidas, uma vez que as propriedades dependem das características de cada elemento e da forma como interagem entre si [8].

O primeiro estudo em HEAs utilizada como biomaterial de composição TiNbTaZrMo foi desenvolvido por Nakano et al. [3,4], em 2017. A liga foi obtida por fusão a arco e demonstrou a presença de duas fases cúbicas de corpo centrado (CCC). Quando tratada termicamente, a liga apresentou, nos testes de compressão e cultura de células, propriedades mecânicas e de biocompatibilidade muito superiores às da liga no estado fundido e aos outros biomateriais, como aço, CoCrMo e Ti-CP. Nos testes de compressão, a liga estudada apresentou tensões de

escoamento próxima a 1500 MPa [3,4], superior à da liga Ti-6Al-4V (800-1100 MPa) [15]; além disso, no cultivo de células, a densidade celular reportada foi significativamente maior para a liga, quando comparada à densidade encontrada para o Ti-CP, no mesmo experimento e condições. Assim, devido aos resultados de propriedades mecânicas superiores e excelente biocompatibilidade, a TiNbTaZrMo demonstrou grande potencial como biomaterial metálico.

Neste estudo, a liga de alta entropia de composição TiZrNbSnTa - ainda não reportada na literatura - foi produzida por fusão a arco e investigada para potencial aplicação como biomaterial. A escolha da composição TiZrNbSnTa envolveu simulação termodinâmica usando o método CALPHAD devido à sua elevada tendência de formação de fase única com estrutura CCC. Para fins de comparação, uma amostra de referência de composição TiNbSn também foi produzida. Em busca de resultados ainda mais promissores, a inclusão de uma etapa posterior do processamento por torção sob alta pressão (HPT: *High-Pressure Torsion*) foi avaliada nas ligas produzidas.

## METODOLOGIA:

- I. **Escolha dos materiais de partida:** Os materiais utilizados no estudo para a preparação das ligas foram obtidos comercialmente na forma de pedaços metálicos de elevada pureza: Ti, Zr, Nb, Sn e Ta, todos com pureza acima de 99%.
- II. **Simulação Termodinâmica da Liga TiZrNbSnTa:** O método utilizado foi baseado na simulação termodinâmica do método CALPHAD (software Thermocalc), onde a variação de fases resultantes da mudança de composição da liga e a influência dos elementos adicionados são analisadas. As fases presentes tiveram as suas proporções estimadas através de curvas de resfriamento no equilíbrio, enquanto a distribuição dos elementos foi avaliada por simulações de composição no equilíbrio. Através da simulação, foi possível analisar e selecionar a proporção de elementos da liga com altas chances de resultar na formação de fase única com estrutura do tipo CCC, e a partir das fases observadas, avaliar quais teriam maior afinidade para aplicação como biomaterial.
- III. **Consolidação e Processamento da Liga de Alta Entropia:** As proporções dos materiais, anteriormente previstas pela simulação, foram pesadas usando uma balança de precisão, utilizando atmosfera controlada dentro de uma glove-box modelo MBRAUM Unilab para evitar a contaminação. Os materiais passaram, então, pela fusão a arco em forno resistivo, transformando-se em lingotes da liga, que foram cortados em discos com raio de 10 mm e espessura de 1 mm. Os resultados que serão obtidos para a liga poderão comparar seu desempenho após o processamento proposto com relação à liga de referência utilizada, Ti-35Nb-4Sn. Após a fusão, a inclusão do processamento por HPT foi avaliada.
- IV. **Caracterização da Liga TiZrNbSnTa:** Para as análises estruturais, microestruturais e mecânicas, as técnicas utilizadas foram: difração de raios-X (DRX), ensaio de dureza vickers; medida do módulo de elasticidade pela técnica de excitação por impulso; ensaio de citotoxicidade direta (Teste MTT).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO:

### I. Simulação termodinâmica

A Figura 1 representa a curva de resfriamento da liga TiZrNbSnTa, contendo a fração das fases otimizadas e calculadas pelo método CALPHAD.

A curva de resfriamento mostra que o processo de solidificação da liga inicia-se em uma temperatura de 2000°C, com formação de fase de estrutura do tipo CCC (cúbica de corpo centrado), que se solidifica completamente a aproximadamente 1687°C. É importante ressaltar que, após o resfriamento, a composição inicial no estado líquido transformou-se integralmente em fase única CCC, fator desejável para o andamento do trabalho.

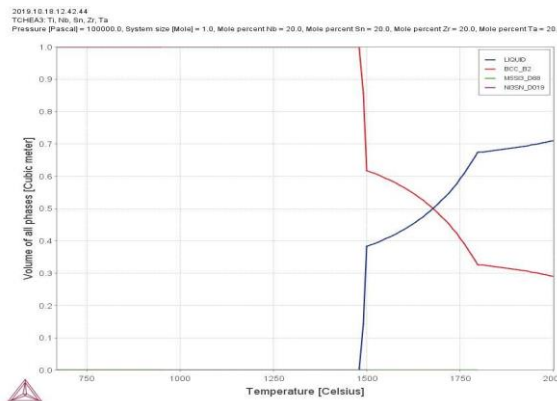


Figura 1 - Curva de resfriamento TiZrNbSnTa contendo a fração das fases calculadas pelo método CALPHAD.

## II. Caracterização microestrutural

A técnica de difração de raio-X foi utilizada para a identificação das fases presentes na liga após o processamento por fusão a arco e posteriormente com a etapa extra de HPT (após 1 e 5 passes) e seu respectivo difratograma obtido pode ser observado na Figura 2, juntamente ao da liga padrão, Ti-35Nb-4Sn.

O difratograma da liga TiZrNbSnTa indicou a presença de 50% da fase CCC, 39% hexagonal ( $(\text{Sn}_3\text{Zr}_5)$ ) e 10,5% cúbica ( $(\text{Nb}_{0.97}\text{Zr}_{0.66})_3\text{Sn}$ ). Assim, os resultados obtidos demonstram que a liga TiZrNbSnTa solidificou-se com microestrutura trifásica, possuindo estrutura CCC de forma majoritária, além da hexagonal compacta (HC) e cúbica simples (CS). Já a liga padrão Ti-35Nb-4Sn solidificou-se com estruturas cristalinas do tipo CCC e CFC.

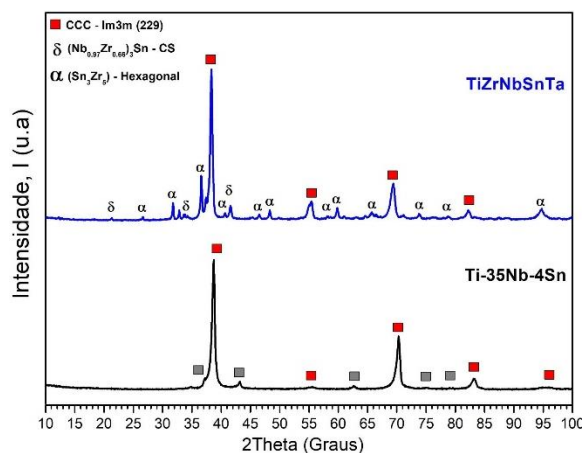


Figura 2 - Difratograma ligas TiZrNbSnTa e Ti-35Nb-4Sn.

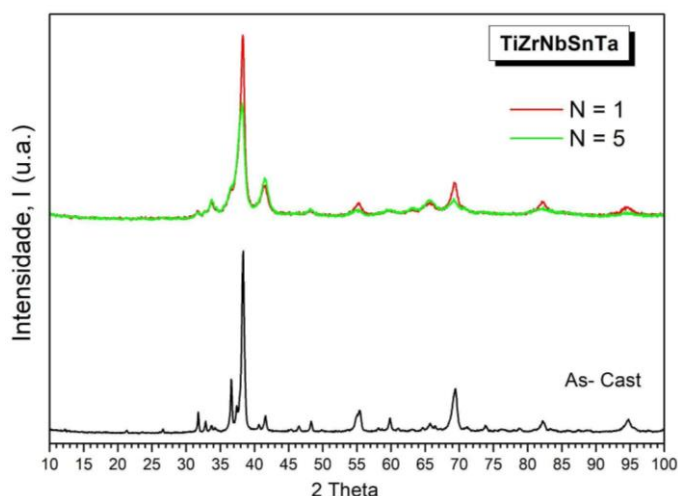


Figura 3 - Difratograma da liga TiZrNbSnTa em estado fundido, após 1 volta HPT e após 5 voltas HPT

Na Figura 3, pode-se observar o comportamento da liga estudada após 1 e 5 voltas de HPT com relação ao estado fundido. Após o incremento do número de voltas, as amostras demonstraram uma leve redução dos picos de intensidade (curvas verde e vermelha), indicando, possivelmente, a redução do tamanho de cristalito devido a deformação plástica severa imposta, o que também significa uma maior distribuição das fases hexagonais e cúbicas indesejáveis na matriz do material.

### III. Caracterização mecânica depois do HPT

A Fig. 4 apresenta o diagrama de microdureza dos discos das ligas TiZrNbSnTa e TiNbSn processadas por torção sob alta pressão (HPT).

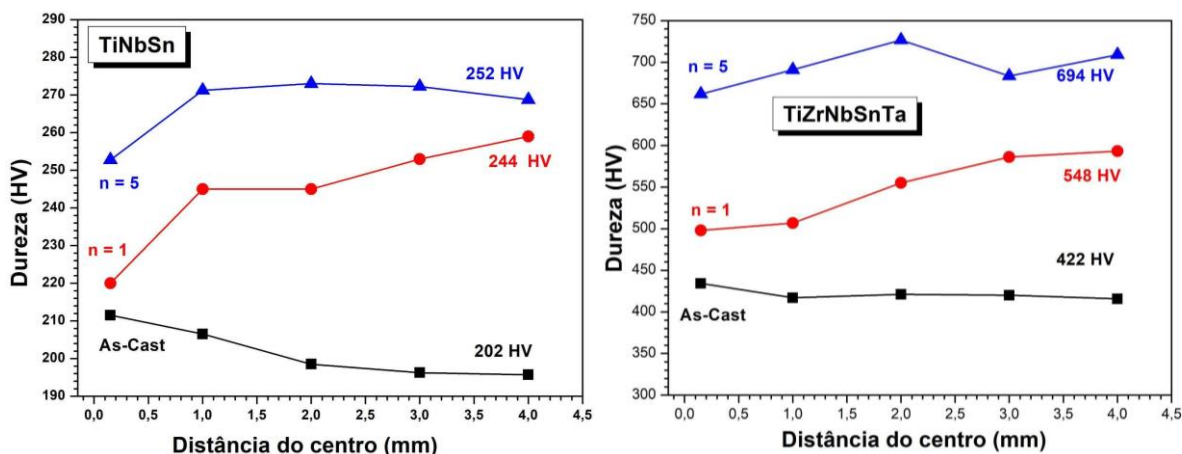


Figura 4 - Diagrama de Microdureza Vickers da liga TiZrNbSnTa em estado fundido, após 1 volta HPT e após 5 voltas HPT sob 6 GPa.

No diagrama, é possível observar o incremento considerável da microdureza da liga após o processamento por HPT, uma vez que o mesmo proporciona uma deformação plástica severa no material. Tal deformação plástica proporciona um refinamento da microestrutura através da redução do tamanho dos grãos que, por sua vez, aumentam a área total de contorno de grãos, dificultando a movimentação de discordâncias. Tendo a movimentação de discordâncias dificultada, uma maior dureza é conferida ao material metálico. Essa deformação plástica severa, além de melhorar propriedades mecânicas, como a dureza, também possui grande potencial em melhoria da biocompatibilidade das ligas, conforme evidenciado por estudos da literatura [9,10].

## CONCLUSÕES:

A partir dos resultados obtidos e demonstrados nos tópicos anteriores, as conclusões deste estudo em andamento foram:

- Diferentemente do que foi observado na simulação termodinâmica, a liga TiZrNbSnTa não se solidificou com formação integral de fase CCC, mas sim como liga trifásica contendo fase predominante CCC, além das fases hexagonais e cúbicas. Este resultado pode ser atribuído às condições ideais de equilíbrio termodinâmico nas quais a simulação é realizada. Entretanto, a aplicação de um tratamento térmico na amostra poderá resultar em uma estrutura monofásica.

- Através do processamento por HPT a liga apresentou, em seu difratograma, uma redução das intensidades das fases hexagonal e cúbica em sua estrutura, aumentando a proporção da fase CCC pretendida.
- O processamento por HPT demonstrou um aumento real da microdureza na liga, além de seguir aumentando com a adição de números de voltas, o que é resultado da deformação plástica severa do material.
- Testes de citotoxicidade das ligas deste estudo estão em andamento.

## BIBLIOGRAFIA

[1] B. Gludovatz et al., *Science* 345 (2014) 1153–1158.

[2] B. Gludovatz et al., *Science* 345 (2014) 1153–1158.

[3] M. Todai, T. Nagase, T. Hori, A. Matsugaki, A. Sekita, T. Nakano. Novel TiNbTaZrMo high-entropy alloys for metallic biomaterials *Scr. Mater.*, 129 (2017), pp. 65-68.

[4] T. Nagase, M. Todai, T. Hori, T. Nakano. Microstructure of equiatomic and non-equiatomic Ti-Nb-Ta-Zr-Mo high-entropy alloys for metallic biomaterials. *J. Alloy. Comp.*, 753 (2018), pp. 412-421.

[5] Y. Yuan, Y. Wu, Z. Yang, X. Liang, Z. Lei, H. Huang, H. Wang, X. Liu, K. An, W. Wu, Z. Lu. Formation, structure and properties of biocompatible TiZrHfNbTa high-entropy alloys *Mater. Res. Lett.*, 7 (2019), pp. 225-231.

[6] T. Nagase, K. Mizuuchi, T. Nakano. Solidification microstructures of the ingots obtained by arc melting and cold crucible levitation melting in TiNbTaZr medium-entropy alloy and TiNbTaZrX (X = V, Mo, W) high-entropy alloys, *Entropy*, 21 (2019), p. 483.

[7] T. Hori, T. Nagase, M. Todai, A. Matsugaki, T. Nakano. Development of non-equiatomic Ti-Nb-Ta-Zr-Mo high-entropy alloys for metallic biomaterials. *Scr. Mater.*, 172 (2019), pp. 83-87.

[8] Gao M.C., Ye J. W., Liaw P. K. Zhang Y., *High-Entropy Alloys, Fundamentals and Applications*, 2016, ISBN 978-3-319-27013-5.

[9] T.N. Kim, A. Balakrishnan, B.C. Lee, W.S. Kim, B. Dvorankova, K. Smetana, J.K. Park, B.B. Panigrahi. In vitro fibroblast response to ultra fine grained titanium produced by a severe plastic deformation process. *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 19 (2008), pp. 553-557.

[10] P. Chen, M. Ashida, H. Doi, Y. Tsutsumi, Z. Horita, T. Hanawa. Cytocompatibility of Ti-6Al-7Nb through high-pressure torsion processing. *Mater. Trans.*, 57 (2016), pp. 2020-2025.