

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

Tayná Cristina Germano da Silva

Engenharia Metalúrgica, Escola Politécnica - Universidade Federal do Rio de Janeiro

Orientadora: Prof^ª. Rafaella Martins Ribeiro, DSc.

Avaliadores: Adriana da Cunha Rocha

Leandro Martins de Oliveira, MSc.

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

Tayná Cristina Germano da Silva, Rafaella Martins Ribeiro

RESUMO

Com o crescimento da expectativa de vida da população em geral e os avanços tecnológicos da medicina ao longo dos anos, a demanda por biomateriais aumentou consideravelmente o que levou a necessidade de desenvolver uma nova geração de materiais que apresentam maior biocompatibilidade e propriedades mecânicas superiores que possam atender melhor às necessidades futuras da área biomédica. Assim, as ligas de alta entropia passam a ser muito atraentes para essa aplicação, 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.

Com esse objetivo foi desenvolvido uma liga a base de Ti-Zr-Nb com composição inédita e analisado sua microestrutura. Para esse desenvolvimento 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.

Os testes laboratoriais mostraram que o método CALPHAD utilizado para estudo das fases possíveis se mostrou muito eficiente e que, dentre as ligas estudadas, a TiZrNb30Al10Mo apresentou a microestrutura mais interessante, com uma matriz de solução sólida ccc com precipitados do composto intermetálico Ti₃Al.

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

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais está diretamente relacionado com a história da civilização, sendo no início dos tempos, os únicos materiais conhecidos os naturais, o que eram suficientes às necessidades do ser humano. Ao passar os anos e o desenvolvimento da espécie, a produção de novos materiais e em largas quantidades passou a ser necessária, levando à pesquisa e 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. Com a descoberta e produção de novos elementos por várias tecnologias, 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. Esse novo conceito se tornou um novo marco na história do desenvolvimento de ligas [1,3-5].

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 desenvolvida 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.

2. OBJETIVOS

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).

3. JUSTIFICATIVA

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.

Como as ligas de alta entropia se apresentaram muito promissoras e mostraram seu grande potencial, não só no âmbito da pesquisa tecnológica, como também para possíveis aplicações industriais, o interesse por pesquisadores da área biomédica começou a crescer, pois essa 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, abrindo novas possibilidades para materiais cada vez mais biocompatíveis e com melhores propriedades mecânicas.

Com o objetivo de explorar essa nova geração de materiais para biomedicina, o trabalho apresentará uma liga de alta entropia de formulação inédita com elementos biocompatíveis que possam resultar em um material de ótimas propriedades que possibilite seu uso dentro da área biomédica.

4. METODOLOGIA

4.1 Simulação Computacional

Os diagramas de fases são a chave para o entendimento das 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 [12].

A Tabela 1 apresenta as características básicas de todos os elementos avaliados neste trabalho.

Tabela 1 – Dados dos elementos utilizados. [13,14]

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

Assim, as curvas de resfriamento, diagramas que mostram a fração molar das fases presentes de acordo com a temperatura, foram obtidas através do software Thermo-Calc® (2017b) em um faixa de temperatura de 500°C a 2500°C, 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 1:

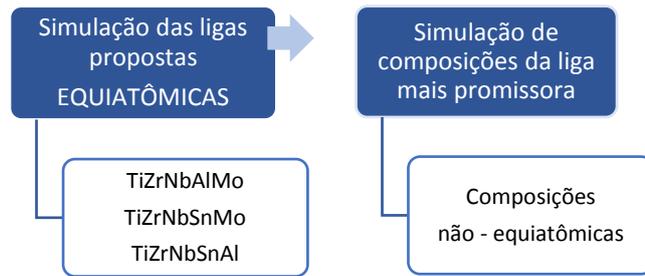


Figura 1 – Esquema de metodologia das simulações

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 2 estão apresentadas as composições quasi-equiatômicas testadas utilizando o mesmo método de simulação computacional para determinação das fases.

Tabela 2 – Composições testadas na segunda etapa (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

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 dessas ligas).

4.2 Materiais

As ligas com composições: TiZrNbAlMo e a liga Ti₂₀Zr₂₀Nb₃₀Al₁₀Mo consideradas promissoras com base nas fases previstas pela simulação computacional foram fundidas para que a caracterização preliminar do material fosse realizada.

As características dos elementos utilizados na produção das duas ligas são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Características dos elementos utilizados.

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

Para esse processo foi utilizado o forno elétrico a arco Bühler VARIO 400 com os seguintes parâmetros: Liga I, 250 a 300 A e Liga II, 270 a 290 A, localizado no DEMAT (Laboratório de Degradação de Materiais) que resultou na produção de 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 4.

Tabela 4 – 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
Massa Total (g)	15,00	15,01	15,00	15,01

4.3 Difração de Raio 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) [15].

4.4 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.

4.5 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, pertencente ao Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica. As imagens foram obtidas no modo elétron secundários, para análise da morfologia, e retroespalhado, para análise de composição.

5. RESULTADOS

5.1 Simulações computacionais

5.1.1 Ligas Propostas

As Figuras 2, 3 e 4 representam as curvas de resfriamento das ligas propostas, TiZrNbAlMo, TiZrNbSnMo e TiZrNbAlSn, respectivamente.

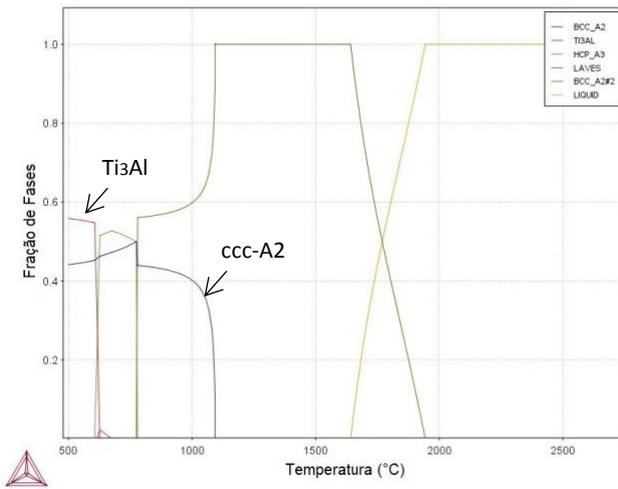


Figura 2 – Curvas de resfriamento das liga TiZrNbAlMo.

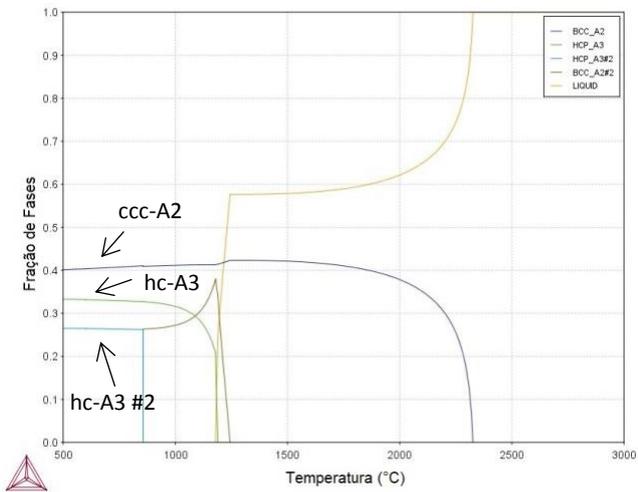


Figura 3 – Curvas de resfriamento da liga TiZrNbSnMo.

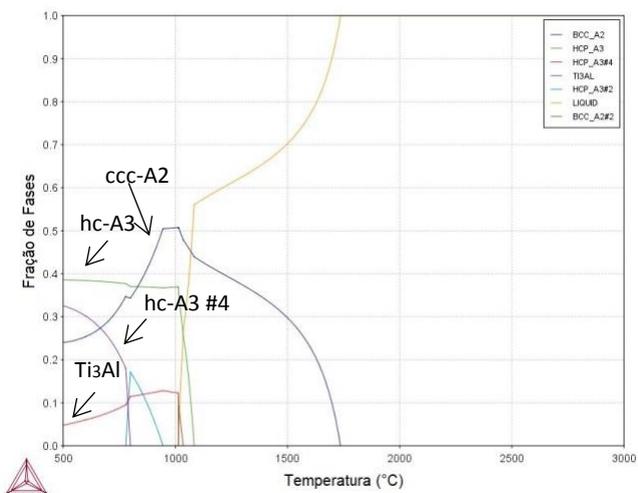


Figura 4 – Curvas de resfriamento da liga TiZrNbAlSn.

Nas curvas de resfriamento acima pode-se analisar tanto as temperaturas de solidificação e a primeira fase a ser formada, assim como todas fases que são vistas ao longo

do resfriamento da liga, assim como as temperaturas de transformações da fase. Como, por exemplo, para o processo de solidificação na liga TiZrNbAlMo, Figura 4, que inicia-se a uma temperatura de 1950°C com a formação de uma fase ccc-A2 #2, seguindo a curva de resfriamento, as fases encontradas em temperatura ambiente seriam uma fase ccc, 45% e a outra o composto intermetálico (Ti3Al), 55%.

Enquanto para a liga TiZrNbSnMo, 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. Então, seguindo a curva de resfriamento as fases presentes em temperatura ambiente seriam duas hc (hc-A3 com 33, 2% e hc-A3 #2 com 26,3%) e a fase ccc-A2, 40,5%.

A Figura 4 mostra a curva de resfriamento da liga TiZrNbAlSn, com processo de solidificação iniciando em 1740°C com a formação da fase ccc-A2, continuando pela curva de resfriamento, à temperatura ambiente a liga 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°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°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 5 apresenta um resumo das características das ligas propostas.

Tabela 5 – 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
		Ti3Al	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
		Ti3Al	30,19

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 na tabela 15, 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.*, [16] composta de elementos compatíveis com a liga TiZrNbAlMo apresentou duas fases ccc como microestrutura e a liga Ti-30Nb-8Zr estudada por *Fonsesa* [9] apresentou ótimas propriedades, sua microestrutura é uma solução sólida ccc com precipitados de uma segunda fase. Ambas as ligas apresentaram biocompatibilidade, juntamente com excelentes propriedades, indicando a possibilidade dessas HEAs serem usadas como uma nova classe de biomateriais metálicos. Outro estudo que apresentou excelentes propriedades estruturais e alta resistência mecânica foi o da liga equiatômica TiZrNbNiCo por *Zhidong et al.* [17] 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.

5.1.2 Ligas TiZrNbAlMo não-equiatômicas

Para o melhor entendimento da influência dos elementos de liga na formação de fases na liga TiZrNbAlMo, foi estudado as curvas de resfriamento das ligas TiZrNb, TiZrNbMo e TiZrNbAl, mostradas na figura abaixo, para entender como a adição de elementos podem modificar o comportamento da base da liga, TiZrNb.

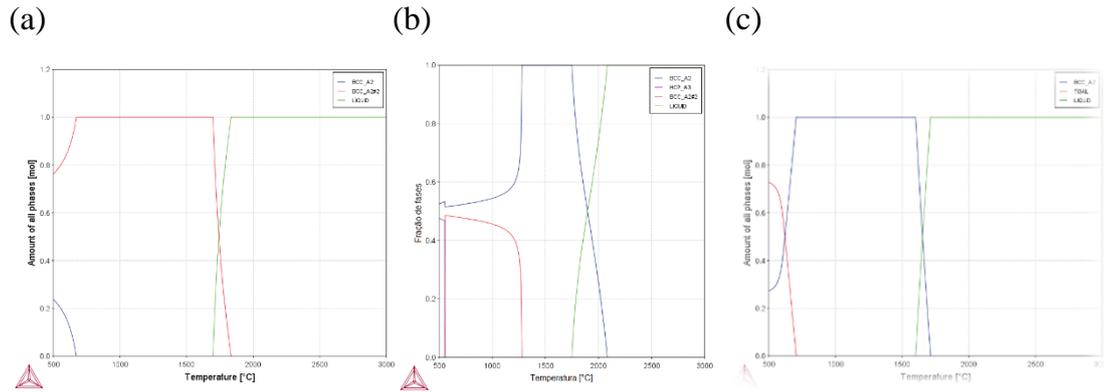


Figura 5 – Curvas de resfriamento (a) liga ternária TiZrNb, (b) liga quaternária TiZrNbMo, (c) liga quaternária TiZrNbAl.

Comparando a liga TiZrNbAlMo com as ligas apresentadas acima, 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, deixará de existir pois com a formação do composto Ti₃Al, 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 Ti₃Al. De acordo com *Tretyachenko* [18], em ligas de titânio com adição de Al e Mo, fase α , fase β e Ti₃Al são observadas.

➤ Composições não-equiatômicas

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-equiatômicas, visando reduzir ou eliminar a presença do composto intermetálico Ti₃Al e a manutenção da solução sólida ccc. A Figura 6, 7, 8 e 9 apresentam as curvas de resfriamento das quatro composições não-equiatômicas, TiZrNb₂₁Al₁₉Mo, TiZrNb₂₂Al₁₈Mo, TiZrNb₂₅Al₁₅Mo e TiZrNb₃₀Al₁₀Mo, respectivamente.

Na Figura 6 está apresentada a curva de resfriamento da liga TiZrNb₂₁Al₁₉Mo. Acompanhando a cura de resfriamento solidificação da liga inicia-se em 1960°C com a fase ccc-A2 #2 e estará completa em 1630°C, que finalizará com as seguintes fases em temperatura ambiente: 55% Ti₃Al, 43,75% ccc-A2 e 1,25% de fase de Laves.

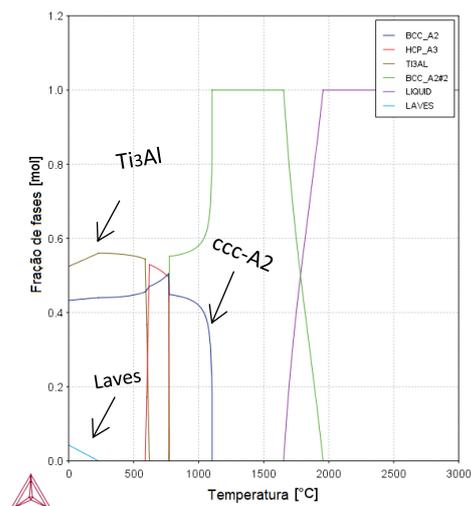


Figura 6 – Curvas de resfriamento de liga TiZrNb21Al19Mo.

Na Figura 7 está apresentada a curva de resfriamento da liga TiZrNb22Al18Mo, na qual podemos acompanhar a curva de resfriamento iniciando com a solidificação da fase ccc-A2 #2 em 1970°C, após todo processo de resfriamento e transformações de fases teremos em temperatura ambiente: 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.

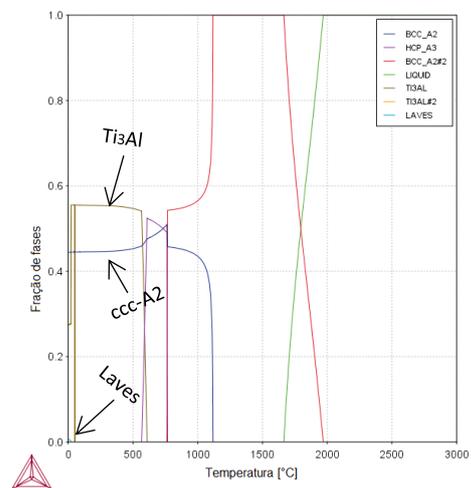


Figura 7 – curvas de resfriamento da liga TiZrNb22Al18Mo

Da mesma forma acontecerá para as ligas TiZrNb25Al15Mo, Figura 8 e TiZrNb30Al10Mo, Figura 9. Então, para a liga TiZrNb25Al15Mo, a solidificação da liga inicia-se em 2010°C com a fase ccc-A2 #2 e finalizando, a temperatura ambiente, a fração de fases será 54,38% Ti3Al, 45,62% ccc-A2. Para a liga TiZrNb30Al10Mo, a solidificação

da liga inicia-se em 2090°C com a fase ccc-A2 #2, então após todo processo de resfriamento, a fração de fases em temperatura ambiente será 50,00% ccc-A2, 33,85% Ti3Al e 16,15% hc-A3.

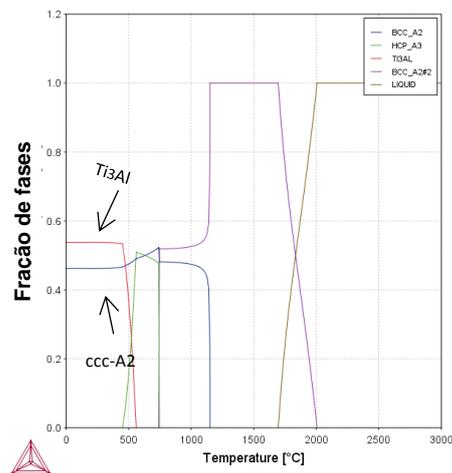


Figura 8 – Curvas de resfriamento de liga TiZrNb25Al15Mo.

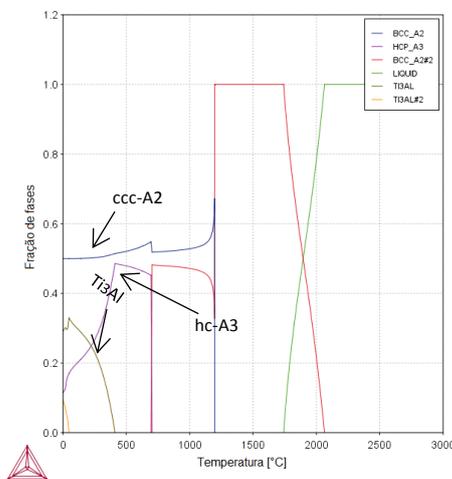


Figura 9 – Curvas de resfriamento da liga TiZrNb30Al10Mo.

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.

Na Tabela 6 e nas curvas de resfriamento pode-se perceber que a formação de composto intermetálico Ti3Al está em temperaturas cada vez mais baixas.

Tabela 6 – Temperaturas de formação de fases das ligas.

Ligas	T (°C) solidificação	T(°C) ccc	T(°C) Laves	T(°C) hc	T(°C) Ti3Al
TiZrNb21Al19Mo	1630	1115	215	769	615
TiZrNb22Al18Mo	1640	1120	45	764	555
TiZrNb25Al15Mo	1700	1150	-	735	460
TiZrNb30Al10Mo	1750	1205	-	696	415

Analisando a Tabela 6 e o gráfico da liga TiZrNbAlMo, Figura 2, e as ligas não-equiatômicas, pode-se perceber que a formação de fases nas ligas se comporta 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.

Nas Figuras 10, 11, 12, estão apresentadas as variações temperaturas importantes e variação da formação de fases em relação ao teor de nióbio ou alumínio na composição.

Pelo gráfico na Figura 10, 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 11, 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.

Já a Figura 12 apresenta um gráfico com a variação de fração de fases a 500 °C de acordo com o teor de nióbio, no qual gráfico pode-se perceber que com a redução do alumínio, a fase Ti3Al 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 Ti3Al reduziu.

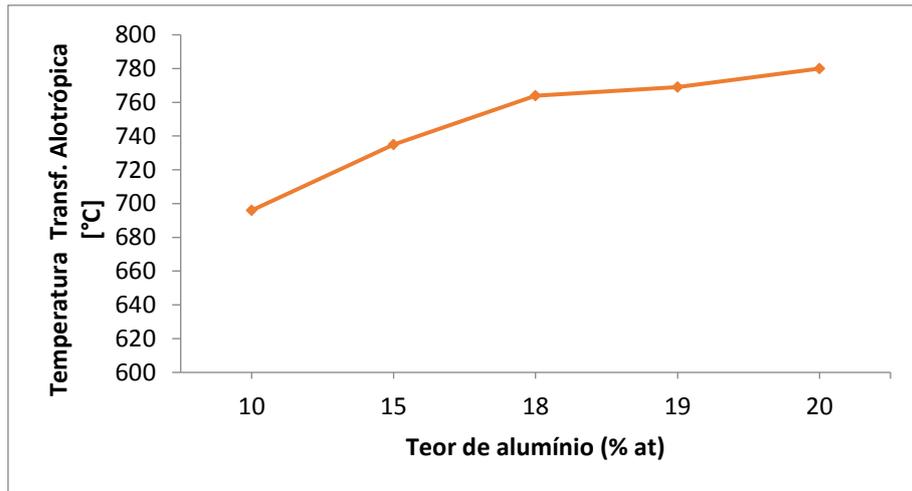


Figura 10 – T(°C) de transformação alotrópica versus porcentagem do alumínio.

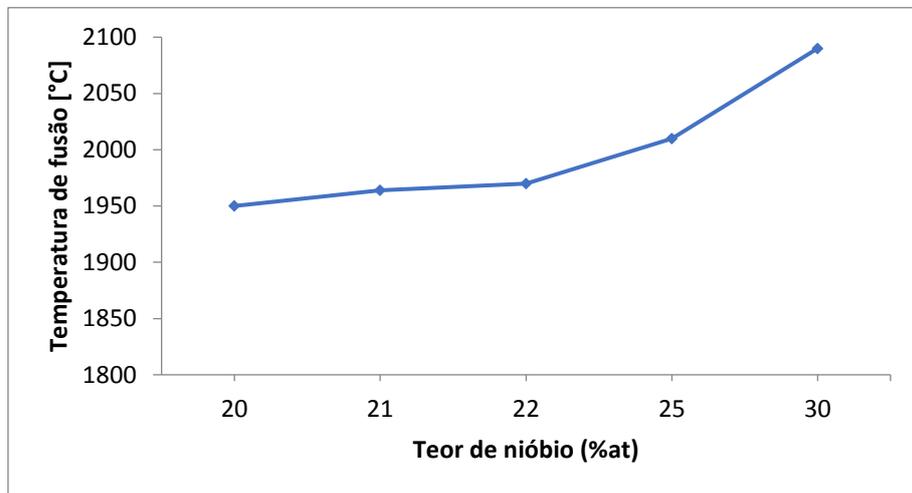


Figura 11 – T(°C) de fusão versus a porcentagem do nióbio.

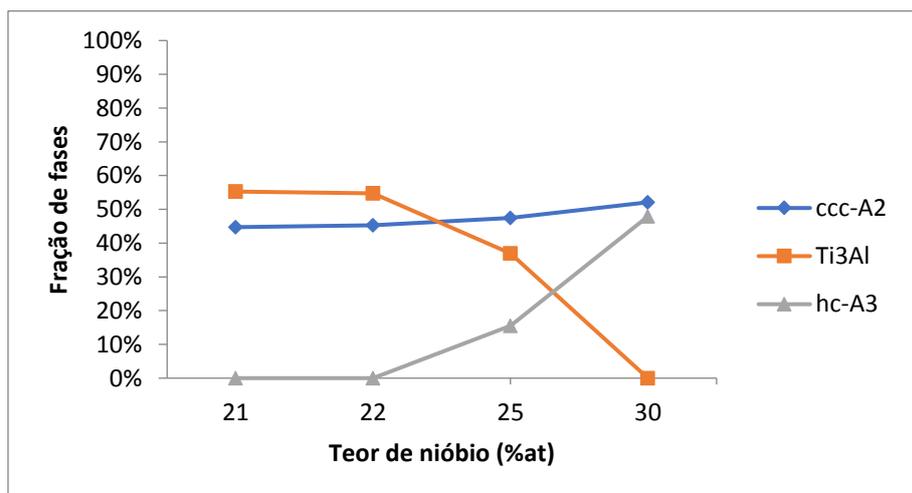


Figura 12 – Fração de fases versus a (%) do nióbio na T(°C) de equilíbrio de 500°C.

Analisando os gráficos anteriores e também o gráfico da Figura 12, 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.

5.2 FUSÃO

As duas ligas conseguiram ser fundidas com todos os elementos juntos, sem a necessidade de co-fusão. Devido a utilização de Nb em fitas finas, o processo de fusão iniciou com correntes mais baixas para evitar projeção, enquanto a utilização de Mo na forma de pó prensado gerou um efeito de “efervescência” e algumas projeções. Uma vez que a pastilha de molibdênio apresenta poros que podem aprisionar gases que não são retirados durante a fusão devido ser realizada sob vácuo, pode ocasionar porosidade no lingote, como mostra a Figura 13.

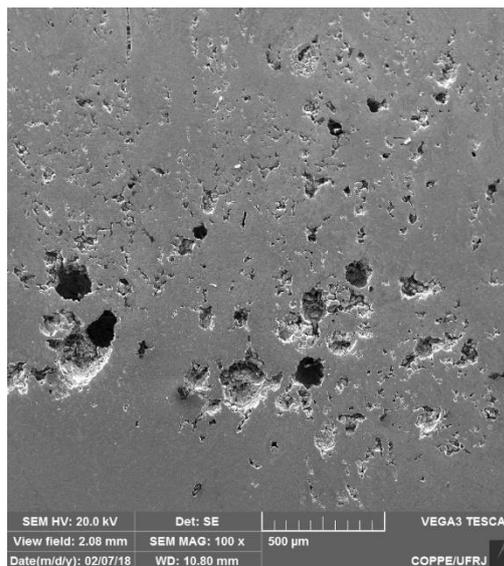


Figura 13 - Falha de fusão na amostra da liga TiZrNbAlMo.

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. 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.

Para garantir a homogeneização da composição foram realizadas seis refusões, processo que consiste 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). O lingote foi girado 180° (sem abertura da câmara) em cada etapa para observação da qualidade superficial do lingote, verificar fusão de todos os elementos e ajudar na homogeneização da composição. O resfriamento foi realizado dentro do próprio forno com cadinho de cobre, que é resfriado à água. Procedimentos de fusão similares a este são seguidos na literatura [16,18,19] com a adequação dos procedimentos às composições e ao equipamento disponível.

Na Tabela 7 está as dimensões e peso dos lingotes. As perdas após fusão foram entre 0,5 e 1,5%, aproximadamente. A Figura 14 apresenta a foto das duas amostras.

Tabela 7 – 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

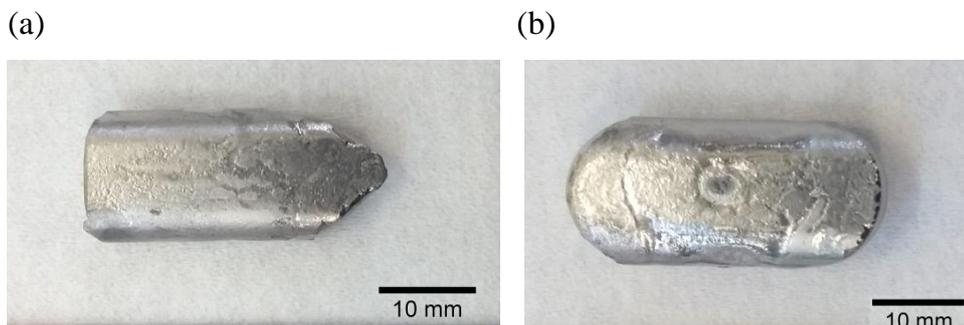


Figura 14 – Fotos das amostras (a)Liga I e (b) Liga 2.

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,

consequentemente, a geração de poros. Esse tipo de defeito volumétrico pode ser extremamente danoso para a aplicação em questão.

5.3 Caracterização

5.3.1 Difração de Raios X

O difratograma da liga TiZrNbAlMo, figura 15 (a) 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, figura 15 (b), 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.* [16] e *Wang et al.* [19] ao estudar liga de alta entropia com composição TiZrNbTaMo. *Bulanova et al.* [20] com o estudo de ligas a base de titânio e alumínio também identificou o composto intermetálico Ti₃Al e *Blazina et al.* [21] com o estudo de ligas a base de titânio e zircônio identificou uma fase de Laves.

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

Nas simulações feitas no Thermo-Calc® para a liga TiZrNbAlMo também puderam ser observadas as quatro fases identificadas no DRX ao longo da evolução das fases, porém as fases presentes em temperatura ambiente seriam uma solução sólida ccc e o composto intermetálico Ti₃Al. Assim, 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 não houve transformação da fase ccc #2 em fase hc e a fase hc teve transformação completa em composto Ti₃Al, também devido ao resfriamento no forno.

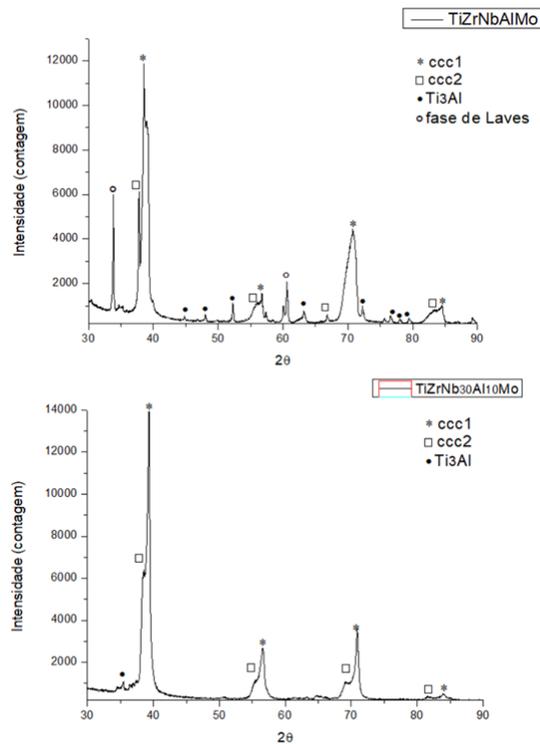


Figura 15 – Difratoogramas (a) liga TiZrNbAlMo, (b) liga TiZrNb30Al10Mo

5.3.2 Análise Microestrutural

5.3.2.1 Microscopia ótica

As ligas TiZrNbAlMo e TiZrNb30Al10Mo foram observadas por microscopia ótica e por microscopia eletrônica de varredura. A Figura 16 apresenta a microestrutura das ligas estudadas no estado bruta de fusão, apresentando um direcionamento na solidificação, fator esperado em uma microestrutura bruta de fusão, devido a solidificação começar no encontro do molde com o líquido em direção ao centro do lingote.

(a)

(b)

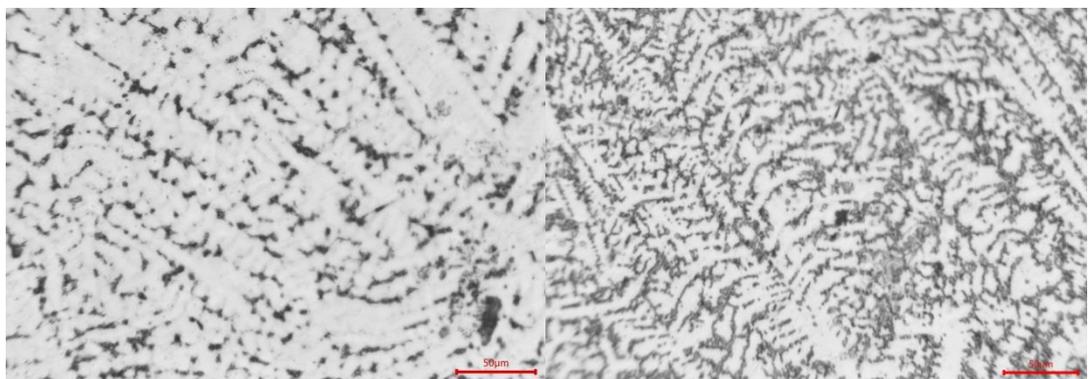


Figura 16 – (a) dendritas na liga TiZrNbAlMo; (b) dendritas na liga TiZrNb30Al10Mo. Aumento 200x

Foi feita uma análise de quantificação das fases em ambas as ligas, que apresentaram mais fase dendrítica do que interdendrítica. Pode-se observar que a liga TiZrNbAlMo, Figura 16 (a), apresenta uma menor quantidade de segunda fase na região interdendrítica, quando comparado à liga TiZrNb30Al10Mo, apresentada na Figura 16 (b).

De acordo com as simulações feitas, em ambas as ligas, a primeira fase a se solidificar é a solução sólida ccc, então assume-se 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.

5.3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 17 (a) apresenta a microestrutura da secção transversal na região do meio da amostra da liga TiZrNbAlMo observada no MEV, apresentando uma matriz e os detalhes da segunda fase precipitada. Também pode-se ver umas manchas na matriz, que pode ser a indicação de uma outra fase. Na Figura 17 (b) está apresentada os detalhes da segunda fase, com uma morfologia parecida com fase de laves.

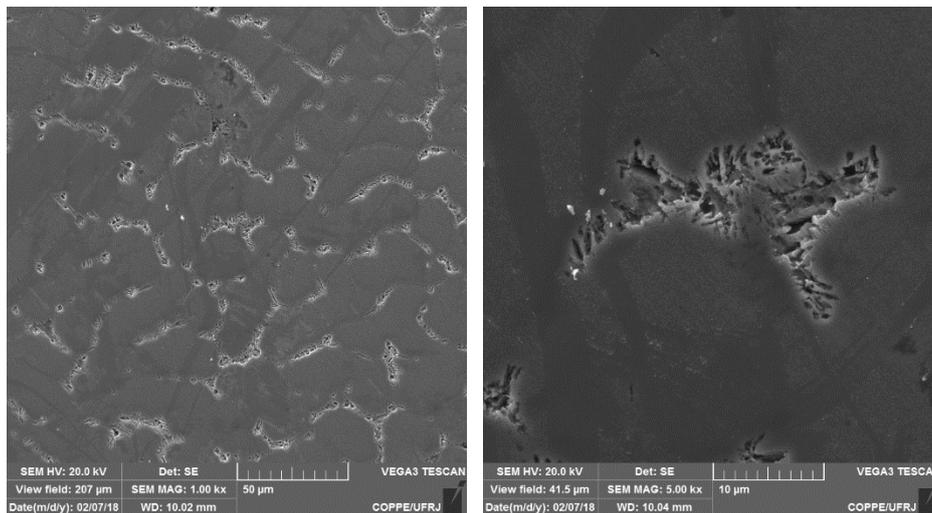


Figura 17 – (a) microestrutura da liga TiZrNbAlMo, (b) fase precipitada na matriz da liga TiZrNbAlMo

As Figuras 18 mostra uma interface na secção transversal, onde pode ser observado a mudança de tamanho dos precipitados. 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.

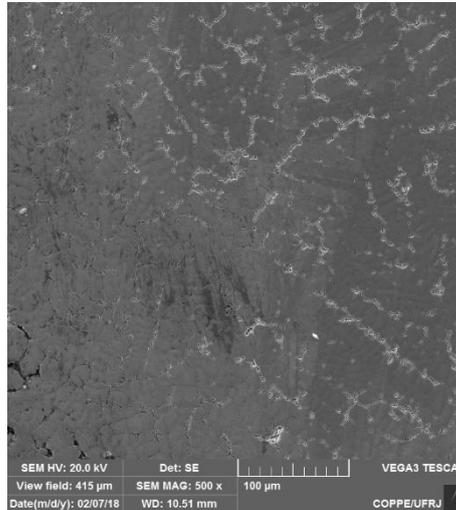


Figura 18 – Mudança do tamanho dos precipitados na matriz da liga TiZrNbAlMo

Para a identificação de diferença de composição entre as fases, algumas fotografias foram obtidas no MEV com modo retroespalhado, observadas nas Figuras 19 e 20. De acordo com as análises 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.* [19]. O precipitado seria fase de Laves [22] com o composto intermetálico Ti₃Al.

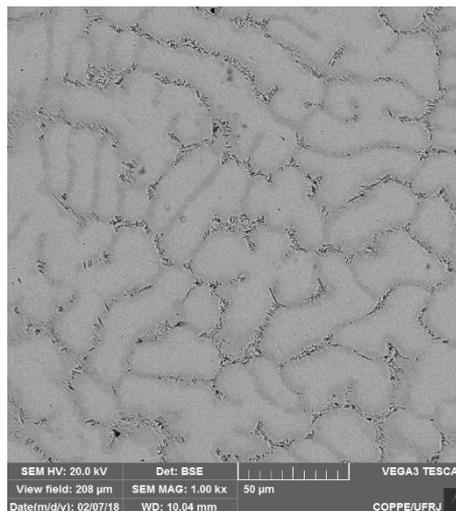


Figura 19 – Microestrutura da liga TiZrNbAlMo fotografada no MEV modo retroespalhado

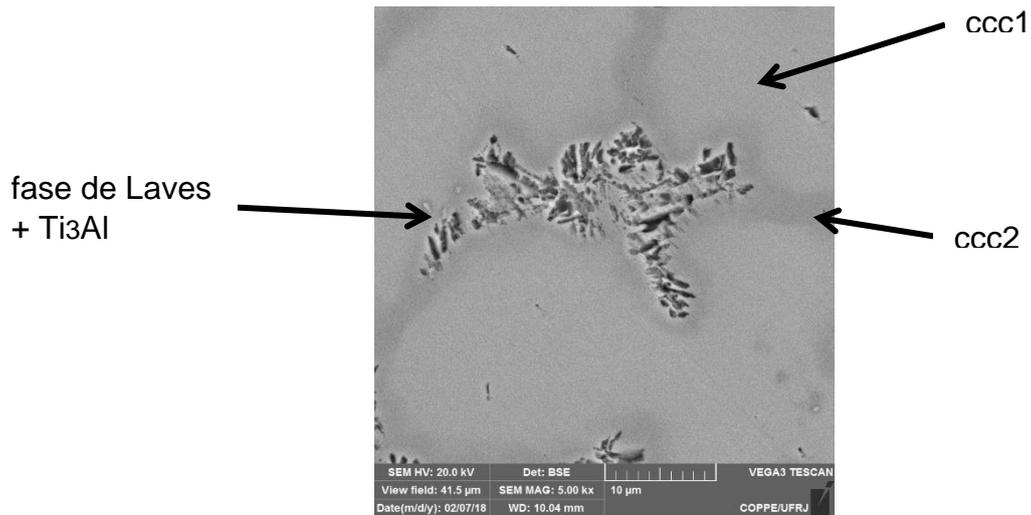


Figura 20 – Microestrutura da liga TiZrNbAlMo fotografada no MEV modo retroespalhado

A Figura 21 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.

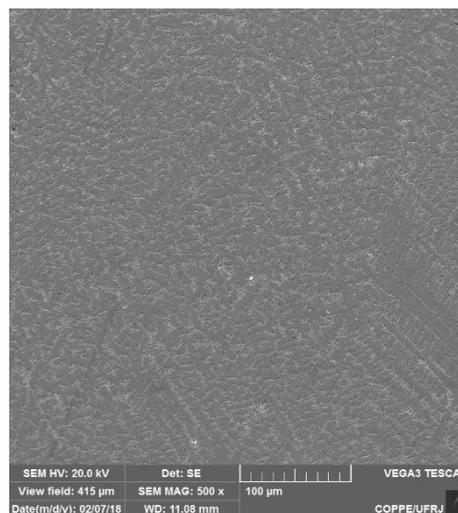


Figura 21 – Microestrutura da liga TiZrNb30Al10Mo fotografada no MEV

A Figura 22 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.

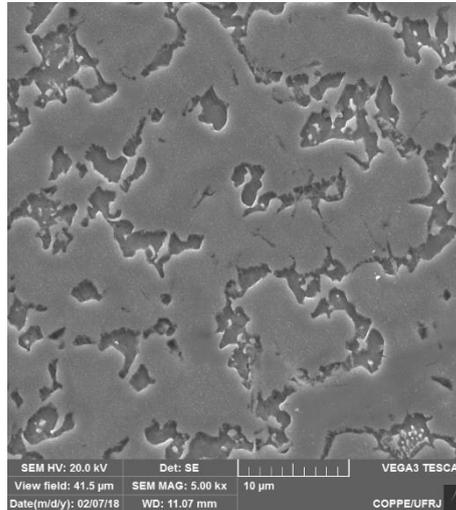


Figura 22 – Detalhe da fase precipitada da liga TiZrNb30Al10Mo.

Para observar a variação da composição das fases, as imagens foram obtidas por elétron retroespalhado da microestrutura, Figura 23. 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.* [19]. Os precipitados que também se encontram nos contornos de grão são o composto intermetálico Ti₃Al.

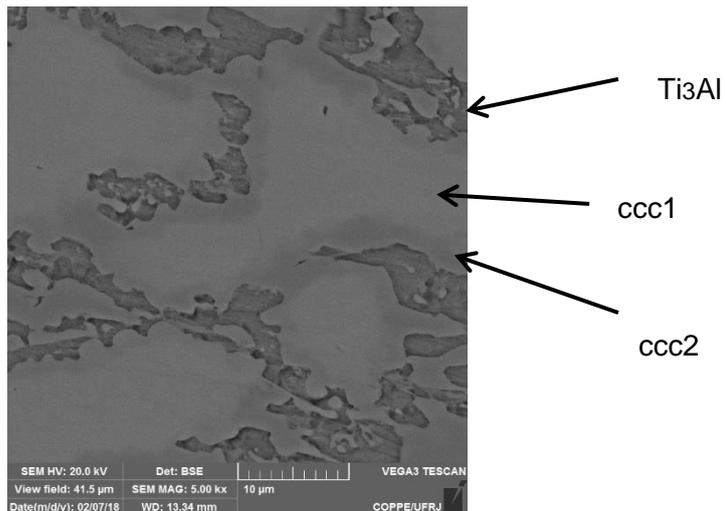


Figura 23 – Detalhe da microestrutura da liga TiZrNbAlMo, MEV modo retroespalhado.

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.

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.

6. CONCLUSÕES

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 dos 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 Ti₃Al, enquanto na liga TiZrNb30Al10Mo são uma fase ccc1, outra fase ccc2, minoritária, e o composto intermetálico Ti₃Al, 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 Ti₃Al. Sendo assim, a liga TiZrNb30Al10Mo é a liga mais promissora.

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 Cirurgiões 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] Callister W. D., *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução*. 5th Ed, 2000.

- [13] MIRACLE, B. D. *et al.* “Exploration and Development of High Entropy Alloys for Structural Applications”. *Entropy*, v. 16, n. 1, 2014. ISSN 1099-4300.
- [14] Duancheng Ma, Mengji Y., Pradeep H.G., Cemal C. Tasan, Springer H., Raabe D., “Phase stability of non-equiatomic CoCrFeMnNi”. *Acta Materialia*, v. 98, pp. 288-296, 2015.
- [15] Inorganic Crystal Structure Database – ICSD Acesso em: Fevereiro de 2018 Disponível: < <https://www.fiz-karlsruhe.de/de/leistungen/kristallographie/icsd.html> >
- [16] 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.
- [17] 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
- [18] 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>
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] 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.