

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
Faculdade de Ciências - Câmpus Bauru

Produção e caracterização de ligas não equiatômicas de alta entropia para uso como biomateriais

Relatório de pesquisa de pós-doutoramento.
Pesquisadora: Mariana Luna Lourenço
Supervisor: Diego Rafael Nespeque Correa

Bauru (SP)
2026

1. Introdução

Biomateriais metálicos são os constituintes básicos para a fabricação de dispositivos de fixação, como pinos, placas e parafusos, ou de substituição de tecidos duros do corpo humano, como os implantes ortopédicos, odontológicos e cardiovasculares. Os materiais comerciais atuais englobam a classe dos aços inoxidáveis, ligas à base de Co-Cr, o titânio comercialmente puro e suas ligas (PRASAD; BAZAKA; CHUA; ROCHFORD *et al.*, 2017). O titânio tem sido a principal escolha para estas aplicações, uma vez que o elemento metálico já reúne boas propriedades mecânicas, excelente resistência à corrosão e reconhecida biocompatibilidade (KAUR; SINGH, 2019). Entretanto, a adição de elementos de liga ao Ti e o desenvolvimento de novas ligas ainda se fazem necessários para diminuir o módulo de elasticidade e aumentar sua resistência mecânica e ao desgaste, visando utilizações por longos períodos no corpo humano. Dispositivos para utilização biomédica requerem materiais que melhor representem as propriedades do complexo sistema do corpo humano e resistam às variadas solicitações biomecânicas. Um baixo módulo de elasticidade pode evitar uma possível falha do implante, relacionada com o efeito blindagem óssea e reabsorção óssea (ANNUR; KARTIKA; SUPRIADI; SUHARNO, 2021).

Dispositivos de fixação são biomateriais utilizados no tratamento de fraturas ou trincas de ossos do corpo humano, sendo frequentemente usados na área ortopédica e odontológica, na forma de arames, fios, placas, pinos, parafusos e hastes. Possuem a função de estabilizar, unir e alinhar a região óssea, manter as funções biomecânicas locais e facilitar a recuperação e regeneração dos ossos (LI; QIN; YANG; MA *et al.*, 2020). Os métodos de fixação desempenham um papel orientador no processo de cura de uma fratura, e a fixação adequada é responsável por criar um ambiente adequado para a recuperação. Os diversos dispositivos ortopédicos de fixação constituem um mercado estimado em US\$ 5,5 bilhões atualmente (HO-SHUI-LING; BOLANDER; RUSTOM; JOHNSON *et al.*, 2018; LI; QIN; YANG; MA *et al.*, 2020)

Neste sentido, apesar de sua grande utilização e boas propriedades, os atuais biomateriais metálicos (aços inoxidáveis, ligas de Co-Cr, e o Ti e suas ligas) ainda não atendem totalmente a complexa combinação de propriedades do corpo humano e nem apresentam um adequado custo-benefício, o que requer o desenvolvimento de novos materiais, em especial para a manufatura de dispositivos de fixação óssea.

1.1. Liga de alta entropia

As ligas de alta entropia (HEA – *High Entropy Alloy*) são uma nova classe de ligas que têm sido desenvolvidas, combinando cinco ou mais elementos de liga. Este tipo de mistura tende a aumentar a entropia do sistema, tornando solutos e solventes indistinguíveis. Apesar da adição de múltiplos elementos na composição, estes materiais tendem inicialmente a apresentar estruturas cristalinas simples (como CCC e CFC). Como um resultado do endurecimento por solução sólida, estas ligas geralmente apresentam uma superior resistência mecânica, ductilidade, resistência à corrosão e ao desgaste, quando comparadas com materiais metálicos convencionais (CASTRO et al., 2021; TORRENTO et al., 2022).

No início dos anos 2000, Yeh e Cantor propuseram a formação de HEAs, com estrutura cristalina simples e propriedades únicas, que estão se mostrando úteis para potenciais aplicações em energia, infraestrutura, aeronáutica e medicina (GAO et al., 2022). A formação de estruturas cristalinas simples ocorre em virtude da elevada entropia do sistema devido à mistura de elementos químicos, conforme expresso pela equação (1). Como um resultado da elevada entropia, há uma diminuição da energia livre de Gibbs, equação (2), e estabilização de fases únicas.

$$S_{mix} = -k_B \sum_{i=1}^N x_i \ln x_i \quad (1)$$

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T \Delta S_{mix} \quad (2)$$

Onde S_{mix} é a entropia da mistura, k_B a constante de Boltzmann, x_i a fração atômica do i-ésimo óxido, G_{mix} a energia livre de Gibbs da mistura, H_{mix} a entalpia da mistura, e T a temperatura (ALBEDWAWI et al., 2021).

Nos últimos anos, uma nova classe de ligas tem sido desenvolvida, combinando 5 ou mais elementos de liga (CASTRO; JAEGER; BAPTISTA; OLIVEIRA, 2021). Este tipo de mistura, denominada de liga de alta entropia (HEA), tende a aumentar a entropia do sistema, tornando solutos e solventes indistinguíveis. Apesar da adição de múltiplos elementos na composição, estes materiais tendem inicialmente a apresentar estruturas cristalinas simples (como CCC ou CFC) (SENKOV; WILKS; MIRACLE; CHUANG *et al.*, 2010). Como um resultado do endurecimento por solução sólida, estas ligas geralmente apresentam uma superior resistência mecânica, ductilidade, resistência à corrosão e ao desgaste, quando comparadas com materiais metálicos convencionais (AVILA-RUBIO; BALDENELOPEZ; SOTO-ROJO; CEBALLOS-MENDIVIL *et al.*, 2020; CHEN; SUPRIANTO, 2020).

Modelos teóricos *ab initio* têm sido usados no *design* destas novas ligas. A definição da composição química de HEAs é baseada em parâmetros termodinâmicos e na regra de Hume-Rothery para a formação de soluções sólidas. Do ponto de vista termodinâmico, a adição de uma determinada concentração atômica de um elemento acarreta mudanças nos valores de entropia (ΔS) e entalpia (ΔH) da mistura, os quais por sua vez tendem a diminuir a energia livre de Gibbs (ΔG) para a formação de estruturas ccc ou cfc (SENKOV; MIRACLE, 2016; YEH, 2013). As regras de Hume-Rothery determinam as condições para uma completa mistura dos elementos de liga, como específicos valores de raios atômicos (δr), eletronegatividade ($\Delta \chi$), razão elétron-átomo (e/a) e valência eletrônica (VEC) (LILENSTEN; COUZINIE; BOURGON; PERRIÈRE *et al.*, 2016; POLETTI; FIORE; SZOST; BATTEZZATI, 2015). Alguns parâmetros desenvolvidos inicialmente para ligas de Ti, também servem de base para o *design* destas novas ligas. A Teoria do Orbital Molecular DV-X α considera os parâmetros B_o e M_d na obtenção de soluções sólidas do tipo CCC de baixo módulo de elasticidade, tendo também auxiliado grandemente na determinação da estequiometria de novas ligas à base de titânio (ABDEL-HADY; FUWA; HINOSHITA; KIMURA *et al.*, 2007).

Alguns estudos preliminares já têm investigado o potencial de utilização das HEAs em aplicações biomédicas, em especial para implantes ortopédicos que requerem uma elevada resistência mecânica. Hori e colaboradores (HORI; NAGASE; TODAI; MATSUGAKI *et al.*, 2019) projetaram a liga TiZrNbTaMo com o intuito de produzir uma liga de boa ductilidade. A ductilidade à temperatura ambiente das HEAs TiNbTaZrMo não-equi-atômicas foram muito maiores do que a equiatômica. Além disso, observou-se uma boa interação entre células ósseas e o material, induzida pela presença de Ti e Zr na composição. Nagase e colaboradores (NAGASE; IJIMA; MATSUGAKI; AMEYAMA *et al.*, 2020) desenvolveram as HEAs Ti-Zr-Hf-0,2Cr-Mo e Ti-Zr-Hf-0,07Co-0,07Cr-Mo com base na combinação dos sistemas de ligas já usados comercialmente, Ti-Nb-Ta-Zr-Mo e Co-Cr-Mo. As ligas foram projetadas usando o diagrama Bo-Md, parâmetros empíricos e cálculos termodinâmicos para a formação de solução sólida. Os materiais desenvolvidos apresentaram biocompatibilidade comparável à do Ti-CP (comercialmente puro), além de alta dureza e baixa temperatura *liquidus* para o processamento. Iijima e colaboradores (IJIMA; NAGASE; MATSUGAKI; WANG *et al.*, 2021) projetaram e produziram HEAs Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-Mo para uso como biomateriais metálicos (Bio-HEAs), também aplicando parâmetros empíricos, a teoria do orbital molecular e cálculos termodinâmicos. Os autores verificaram que os parâmetros Mo_{eq} (molibdênio equivalente) e VEC (concentração de elétrons de valência) foram úteis para projetar Bio-

HEAs de estrutura CCC. Os autores obtiveram uma Bio-HEA 28,33Ti-28,33Zr-28,33Hf-6,74Nb-6,74Ta-1,55Mo (% at.) com biocompatibilidade comparável à do Ti-CP, com maior resistência mecânica, e boa ductilidade a temperatura ambiente.

Mais recentemente Hua e colaboradores (HUA; WANG; WANG; YE *et al.*, 2021) estudaram as HEAs de xTi-Zr-Nb-Ta-Mo (x = 0,5, 1, 1,5 e 2, %at.) e verificaram uma estrutura dendrítica com duas fases do tipo CCC. A HEA 0,5TiZrNbTaMo exibiu uma alta dureza (500 HV), alta resistência à compressão (2.600 MPa) e grande deformação plástica (30%). Além disso, demonstrou alta resistência à corrosão e ao desgaste. Xiang e colaboradores (XIANG; DU; CAI; LI *et al.*, 2022) desenvolveram as HEAs equiatômicas 25Ti-25Zr-25Nb-25Ta com tecnologia de sinterização a plasma por faísca (SPS). Eles obtiveram grãos por volta 134 nm, resistência ao escoamento de 2212 MPa e aproximadamente a mesma biocompatibilidade que o Ti puro comercial. Wang e colaboradores (WANG; YANG; WANG; DAI *et al.*, 2022) estudaram as HEAs refratárias Ti-Zr-Hf-Nb-Fe e observaram estrutura dendrítica com fases cúbica de corpo centrado (CCC) + Laves. Entre as ligas, a HEA TiZrHfNbFe0.5 apresentou boas propriedades mecânicas com dureza de 420 HV, resistência à compressão de 1450 MPa e deformação plástica de cerca de 8%. Além disso, apresentou melhor resistência à corrosão do que o Ti-6Al-4V. Chen e colaboradores (CHEN; LU; GAO; TIAN *et al.*, 2022) projetaram e sintetizaram a HEA 40Co-35Fe-16Cr-8Ni-1Ti para utilização em *stents* coronários e obtiveram boa biocompatibilidade em um material com precipitação das fases R e Laves, com uma combinação perfeita de alta resistência mecânica, ductilidade, e excelente resistência à corrosão.

Uma primeira classe de HEAs foi desenvolvida por Cantor (CANTOR *et al.*, 2004), sendo baseadas em FeCoCrMnNi em proporção equiatômica. Esta liga apresentou estrutura CFC simples, com notável resistência à deformação, estabilidade térmica e resistência à corrosão, o que impulsionou as pesquisas na área. Posteriormente, as HEAs desenvolvidas por Senkov (SENKOV *et al.*, 2011), baseadas na proporção equiatômica de TaNbHfZrTi, começaram a chamar a atenção também para aplicações industriais. Estas ligas possuem estrutura CCC simples e alguns metais refratários em sua composição, garantindo uma excepcional resistência à deformação plástica, elevada estabilidade em elevadas temperaturas e resistência à corrosão. As ligas de Senkov (R-HEAs) acabaram por expandir ainda mais este campo de pesquisa, principalmente em aplicações envolvendo condições extremas. Mais recentemente, Nakano e colaboradores (TODAI *et al.*, 2017) produziram e caracterizaram, pela primeira vez, HEAs baseadas em metais não tóxicos e alergênicos de TiNbTaZrMo em proporção equiatômica, para potencial uso como biomaterial. As ligas do tipo Nakano (Bio-

HEAs) apresentam microestrutura bifásica, composta por duas estruturas do tipo CCC, porém com um bom conjunto de propriedades mecânicas, anticorrosivas e biocompatibilidade para uso no corpo humano. E por fim, Raabe e colaboradores (LI et al., 2016) expandiram ainda mais o campo das HEAs ao desenvolverem a liga CoCrFeMnNi, em proporção não equiatômica. Esta liga apresentou uma composição bifásica (dual-HEA), composta por estruturas do tipo CFC e HC, e com propriedades ainda mais superiores que as HEAs equiatômicas e monofásicas.

Neste cenário, as HEAs têm se estabelecido com uma categoria de ligas metálicas promissoras para aplicações tecnológicas de alta performance, que exigem um adequado conjunto de propriedades para uso em longo prazo e em condições extremas. Logo, o desenvolvimento de pesquisas na área pode potencializar o processamento de materiais avançados que atendam às demandas atuais da sociedade.

2. Objetivos:

O presente projeto objetiva desenvolver e caracterizar novas ligas de alta entropia em concentração não equiatômica por fusão a arco voltaico, com vistas a aplicações industriais, em especial na área biomédica. Avaliar o efeito dos elementos de liga na composição de fase, estrutura cristalina e microestrutura.

3. Materiais e métodos

3.1. Processamento das amostras

Neste projeto, estudou-se quatro ligas de HEAs, em proporção não equiatômica, com diferentes composições químicas e de fase, a Tabela 1 mostra as ligas levadas em consideração para o presente estudo.

Tabela 1 - HEAs a serem usadas neste projeto.

Designação	Composição	Fase prevista	Referência
Cantor	FeCoCrMnNi	CFC	(CANTOR et al., 2004)
Senkov	TaNbHfZrTi	CCC	(SENKOV et al., 2011)
Nakano	TiNbTaZrMo	CCC ₁ + CCC ₂	(HORI et al., 2019)
Raabe	CoCrFeMnNi	CFC + HC	(GEORGE; RAABE; RITCHIE, 2019)

Para o desenvolvimento do projeto, foram utilizados metais puros obtidos comercialmente com pureza de no mínimo 99%, sendo separados nas respectivas proporções em massa de cada liga. As amostras de HEAs foram produzidas em um forno de fusão a arco-voltaico, utilizando atmosfera de gás inerte de argônio, cadinho de cobre e eletrodo não consumível de tungstênio, ambos refrigerados em água. Foram preparados um lingote de 50g para cada HEA, cada uma foi refundida por no mínimo 5x para garantir uma adequada mistura dos elementos de liga, assegurando a homogeneidade dos lingotes.

Posteriormente, os lingotes foram submetidos a um tratamento térmico de homogeneização, para uniformização da microestrutura, em vácuo de 10^{-7} Torr, temperatura de 1000°C, durante 12 horas e com posterior resfriamento lento com taxa de descida de 10 °C/min.

3.2. Caracterização estrutural e microestrutural

Para a análise estrutural foi utilizado o método do pó com a ajuda de uma lima. Elas foram presas numa morsa e foram limadas a fim de obter o pó das amostras. O processo de lixamento foi realizado de forma lenta e com cautela, de forma a evitar aquecimento e possíveis alterações na estrutura do material.

Para a análise da composição foi realizada por difratometria de raios X (DRX), com radiação monocromática CuK_α ($\lambda = 0,1544$ nm), potencial de 40 kV, corrente de 30 mA, filtro de Ni, modo tempo fixo, passo de $0,02^\circ$ e tempo de coleta de 1,6 s.

Para a análise microestrutural os lingotes passaram por uma preparação, primeiramente foram cortados numa cortadora IsoMet 1000 da marca Buehler e embutidos em baquelite, numa embutidora modelo PRE 300 fabricada pela Arotec, foram lixadas, polidas e atacadas em uma politriz modelo Aropol da marca Arotec, com lixas d'água de granulação 300, 400, 500, 600, 800, 1200 e 1500, e pano autoadesivo de polimento com solução coloidal de alumina (1 μm) por ± 10 min até ficar com aspecto espelhado. Após o polimento, as amostras foram atacadas com uma solução ácida de Kroll (80 ml H_2O , 15 ml de HNO_3 e 5 ml de HF).

A microestrutura foi verificada por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV), enquanto um espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDS), acoplado ao equipamento, determinou a composição química e a distribuição dos elementos

de liga em cada fase, de forma qualitativa e semiquantitativa. A densidade das ligas também foi medida utilizando o método de Arquimedes.

4. Resultados e discussões:

Os lingotes saíram do forno a arco de fusão e estão demonstrados na Figura 1. Os lingotes CoCrFeMnNi (1) e FeCoCrMnNi (2) saíram com um aspecto escuro, provenientes dos elementos cobalto e ferro. E os lingotes TiNbTaZrMo (3) e TaNbHfZrTi (4) saíram com um aspecto prateado. Nenhum dos quatro lingotes saíram com um aspecto colorido característico de quando a amostra foi contaminada com algum gás.

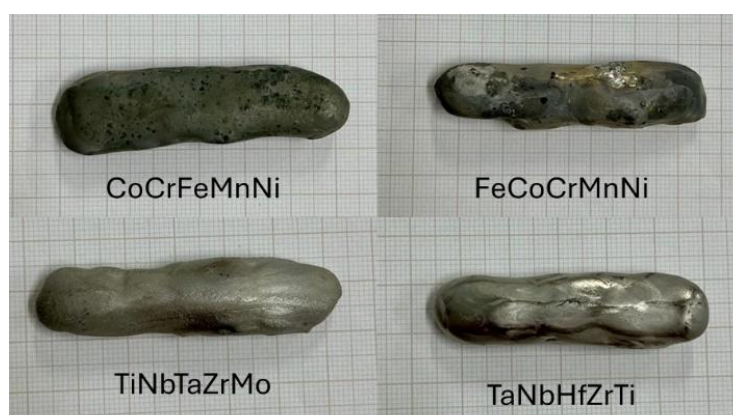


Figura 1 - Lingotes após a fusão.

Uma análise semi-quantitativa da composição química das amostras foi realizada por medidas de EDS e mapeamento químico. Os gráficos dos elementos obtido por EDS (Figura 2) apresentaram apenas picos provenientes dos elementos de liga, demonstrando assim que no processo de fusão não houve contaminação com outros elementos químicos. As Tabelas de 2 a 5 estão apresentando a composição química das amostras. As ligas estão com os valores dos elementos de ligas com uma quantidade esperada, visto que não era querido ser ligas equiatômicas. Uma análise de composição química por ICP OES será realizada no prosseguimento do trabalho, para ter uma composição química mais assertiva, visto que a técnica é uma análise semi-quantitativa.

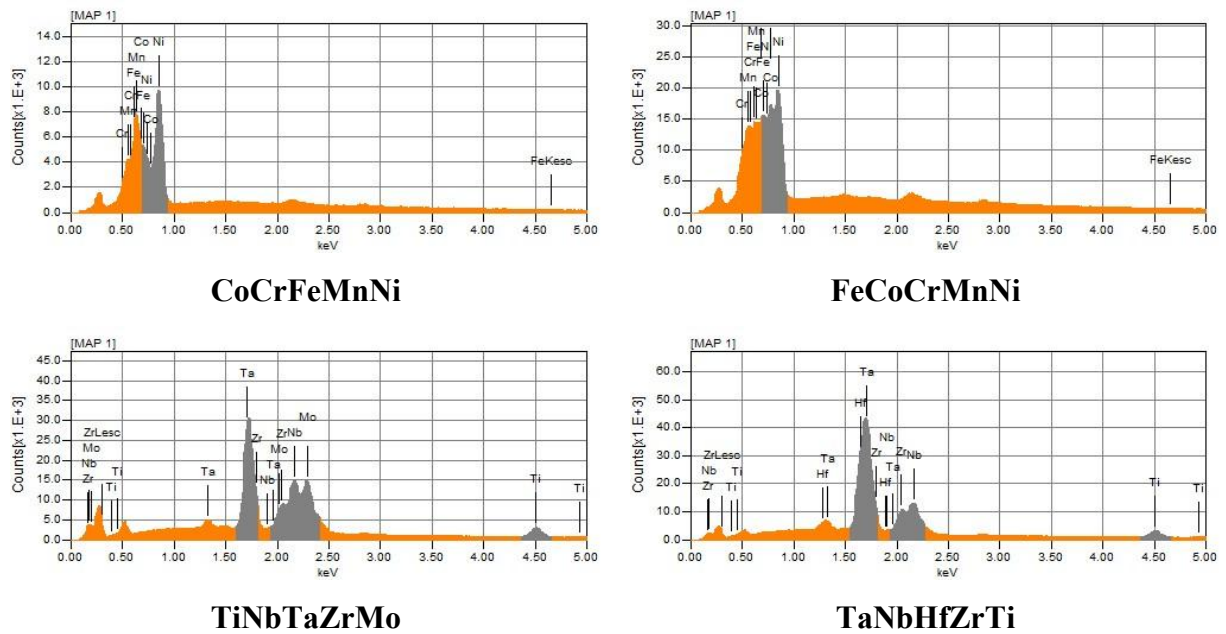


Figura 2 - Difratogramas de EDS.

Tabela 2 - Composição química por EDS para a liga CoCrFeMnNi.

CoCrFeMnNi	% Peso		% Atômica	
	Esperado	Experimental	Esperado	Experimental
Co	6,26	12,21 ± 0,01	6,00	11,76 ± 0,01
Cr	1,84	1,61 ± 0,01	2,00	1,76 ± 0,01
Fe	21,77	17,50 ± 0,01	22,00	17,79 ± 0,01
Mn	38,93	34,02 ± 0,01	40,00	35,16 ± 0,01
Ni	31,19	34,67 ± 0,01	30,00	33,53 ± 0,01

Tabela 3 - Composição química por EDS para a liga FeCoCrMnNi.

FeCoCrMnNi	% Peso		% Atômica	
	Esperado	Experimental	Esperado	Experimental
Fe	19,92	16,82 ± 0,01	20,00	16,94 ± 0,01
Co	21,02	22,01 ± 0,01	20,00	23,57 ± 0,01
Cr	18,54	18,82 ± 0,01	20,00	20,35 ± 0,01
Mn	19,59	17,74 ± 0,01	20,00	18,15 ± 0,01
Ni	20,93	24,61 ± 0,01	20,00	23,57 ± 0,01

Tabela 4 - Composição química por EDS para a liga **TiNbTaZrMo**.

TiNbTaZrMo	% Peso		% Atômica	
	Esperado	Experimental	Esperado	Experimental
Ti	9,41	8,86 ± 0,01	20,00	19,99 ± 0,01
Nb	18,26	17,88 ± 0,01	20,00	20,79 ± 0,01
Ta	35,56	45,08 ± 0,01	20,00	26,91 ± 0,01
Zr	17,93	10,04 ± 0,01	20,00	11,89 ± 0,01
Mo	18,86	18,13 ± 0,01	20,00	20,42 ± 0,01

Tabela 5 - Composição química por EDS para a liga **TaNbHfZrTi**.

TaNbHfZrTi	% Peso	% Peso	% Atômica	% Atômica
	Esperado	Experimental	Esperado	Experimental
Ta	30,59	29,27 ± 0,01	20,00	18,86 ± 0,01
Nb	15,71	16,57 ± 0,01	20,00	20,80 ± 0,01
Hf	30,18	30,91 ± 0,01	20,00	20,20 ± 0,01
Zr	15,42	14,26 ± 0,01	20,00	18,23 ± 0,01
Ti	8,09	9,00 ± 0,01	20,00	21,91 ± 0,01

Os mapeamentos químicos das amostras aparecem nas Figuras 3 a 6, onde mostram os elementos bem distribuídos, não havendo segregações ou precipitados de fase, demonstrando assim que os lingotes foram bem-preparados, passando por no mínimo cinco fusões cada lingote sugerindo fortemente a homogeneidade dessas ligas em escala micrométrica, em uma escala sub micrométrica outras análises, como por exemplo medidas de transmissão pode dar mais informações.

As densidades das ligas estão apresentadas na Tabela 6, juntamente com o Ti comercialmente puro, aço 316L e a liga Ti-6Al-4V (TORRENTO; SOUSA; CRISTINO DA CRUZ; SANTOS DE ALMEIDA *et al.*, 2022), que são ligas usadas comercialmente. Os valores experimentais permaneceram próximos dos valores teóricos com pequenas variações possivelmente resultantes das discrepâncias entre as composições nominais e experimentais das amostras, possivelmente pela variação na composição química. As densidades das ligas estudadas ficaram com a mesma ordem de grandeza das ligas comerciais, é importante que a

densidade de implantes se mantém baixas para que não cause dor local ao paciente ao qual foi implantado (QUADROS; KURODA; ZAMBUZZI; FERNANDES *et al.*, 2024).

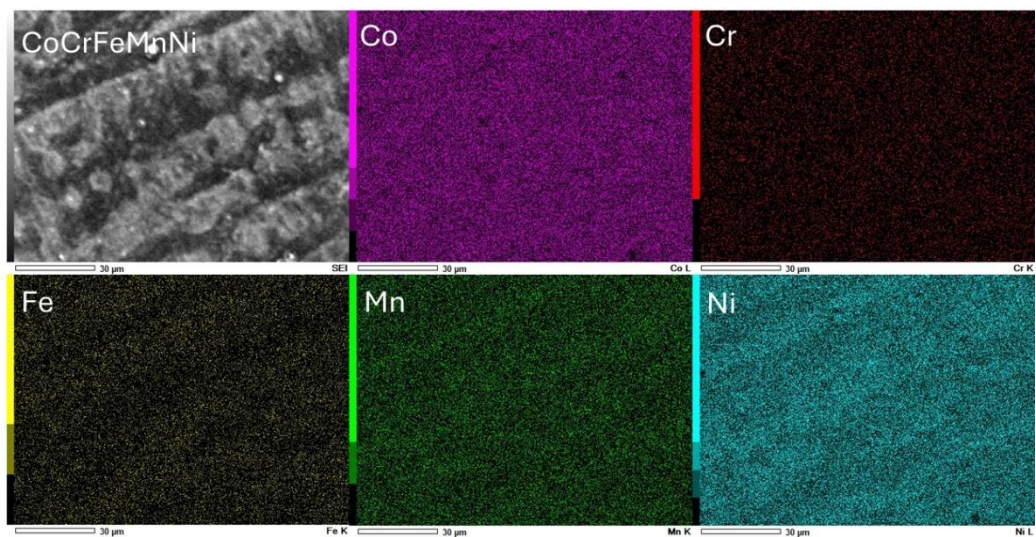


Figura 3 - Mapeamento químico da amostra **CoCrFeMnNi**.

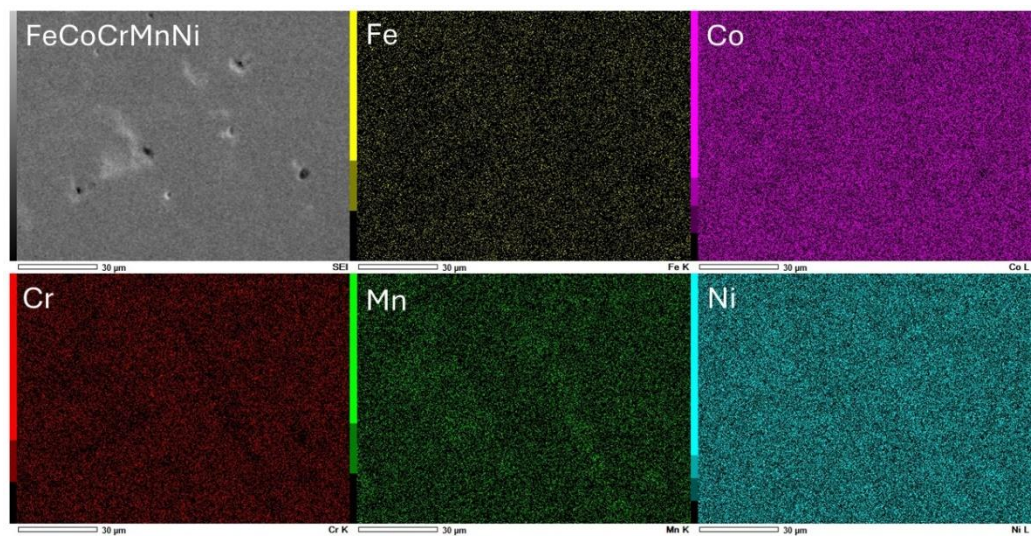


Figura 4 - Mapeamento químico da amostra **FeCoCrMnNi**.

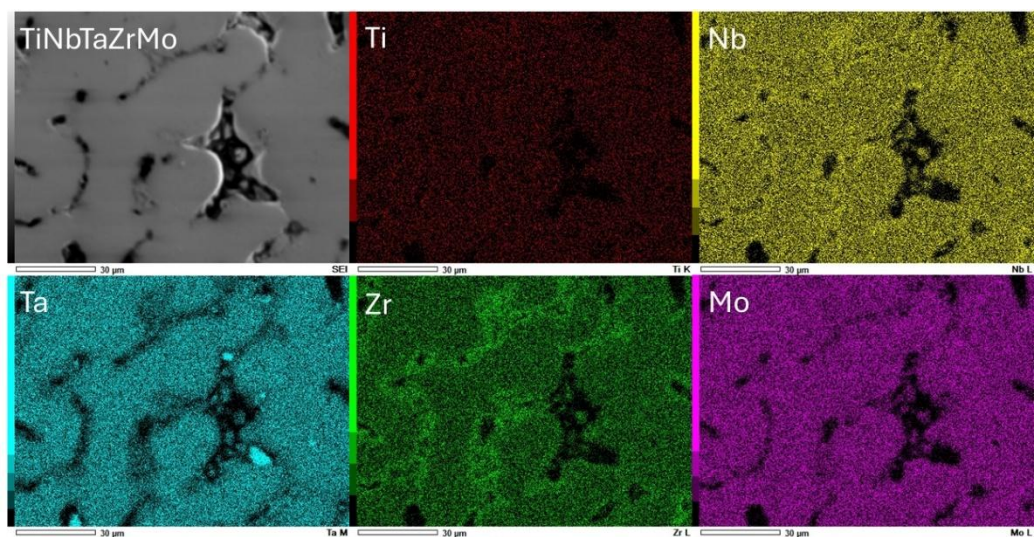


Figura 5 - Mapeamento químico da amostra **TiNbTaZrMo**.

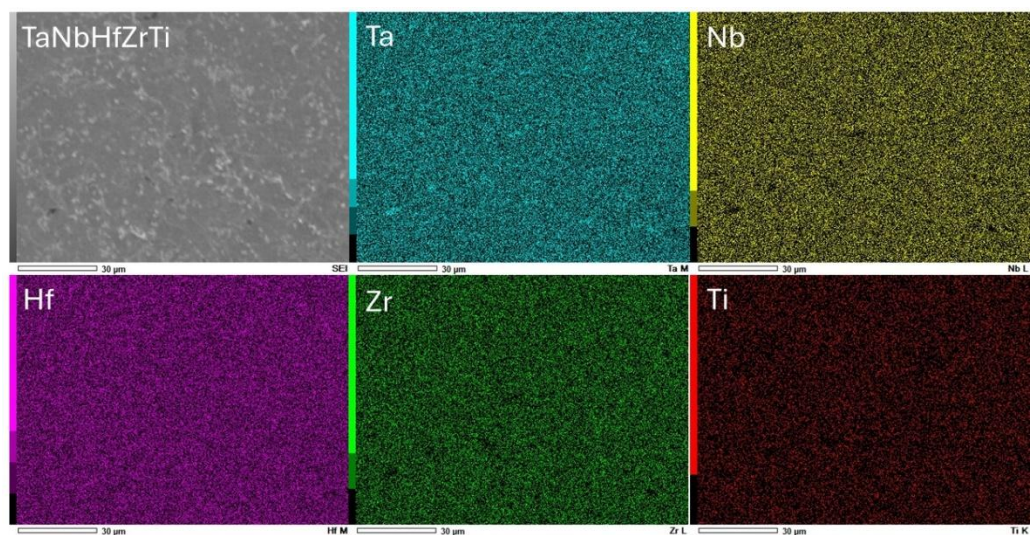


Figura 6 - Mapeamento químico da amostra **TaNbHfZrTi**.

Tabela 6 - Densidade das amostras estudadas e de algumas ligas comerciais.

Densidade (g/cm ³)	Experimental	Teórico
CoCrFeMnNi	$7.81 \pm 0,07$	8,05
FeCoCrMnNi	$7,95 \pm 0,08$	8,06
TiNbTaZrMo	$9,18 \pm 0,05$	9,28
TaNbHfZrTi	$9,92 \pm 0,01$	9,90
Ti cp	$4,52 \pm 0,02$	

Aço 316L	$7,97 \pm 0,04$
Ti-6Al-4V	$4,42 \pm 0,01$

As figuras a seguir apresentam as micrografias ópticas e eletrônicas de varredura, na primeira linha são as imagens de MO e na segunda linha as imagens de MEV. As imagens 7 e 8 são da liga CoCrFeMnNi e as figuras 9 e 10 são da liga FeCoCrMnNi, na condição bruta de fusão e tratada termicamente, respectivamente. Na condição #0 (bruta de fusão) é apresentado estruturas dendríticas, proveniente da fase CFC. Já na condição #T (tratada termicamente) não foi detectado a estrutura dendrítica, apenas pontos mais escuros, levando em consideração que o protocolo do processamento metalográfico realizado nas duas condições foi o mesmo, a dureza do material pode ter sido afetada, deixando o material mais resistente ao ataque químico Kroll, não revelando a microestrutura, sendo necessário realizar outro protocolo metalográfico para que isso aconteça. Os padrões de raios X são apresentados na figura 11, e nas duas amostras e nas duas condições foi detectado apenas picos da estrutura CFC.

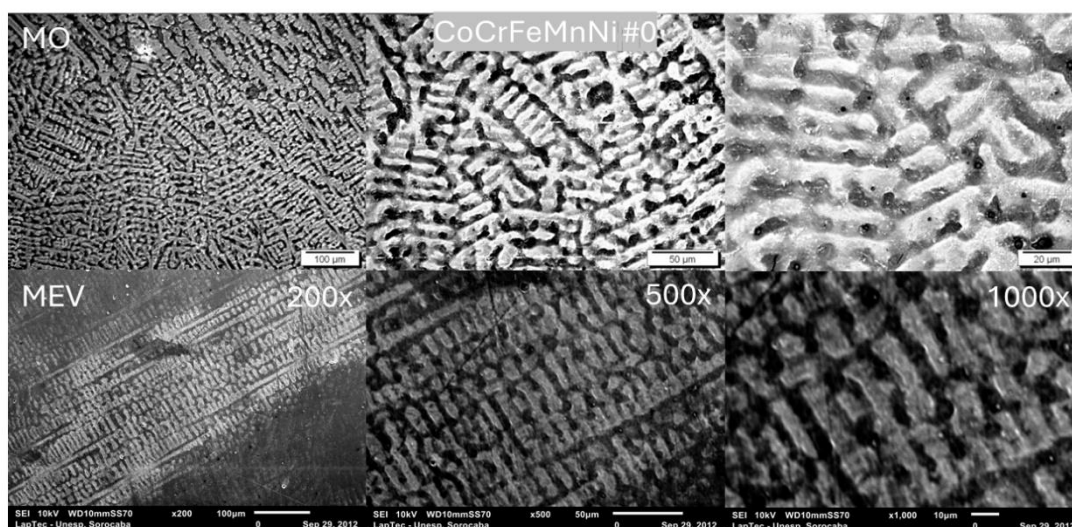


Figura 7 – Micrografias da liga CoCrFeMnNi #0. Na primeira linha imagens de MO e na segunda linha imagens de MEV, ambas na condição bruta de fusão.

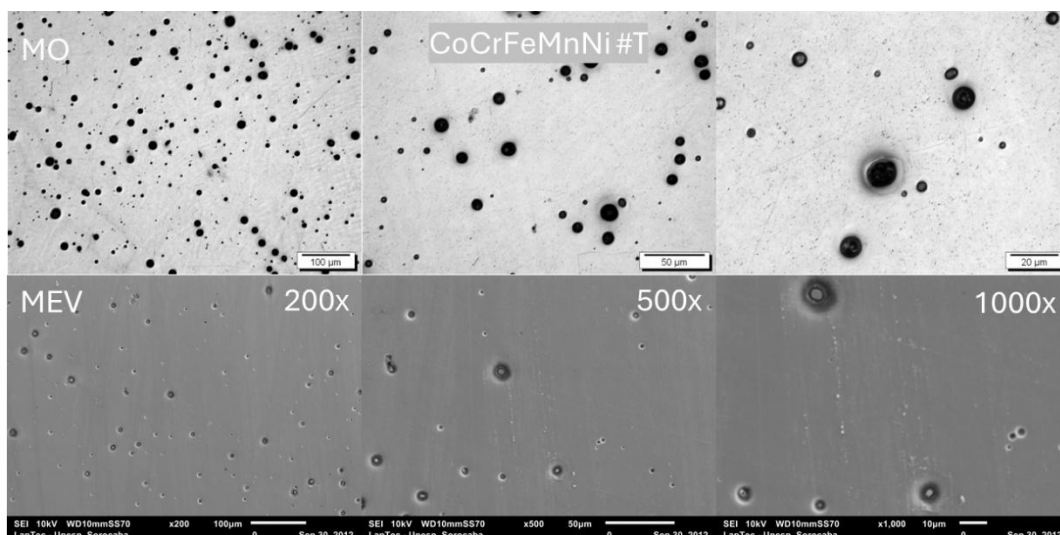


Figura 8 - Micrografias da liga CoCrFeMnNi #T. Na primeira linha imagens de MO e na segunda linha imagens de MEV, ambas na condição após o tratamento térmico.

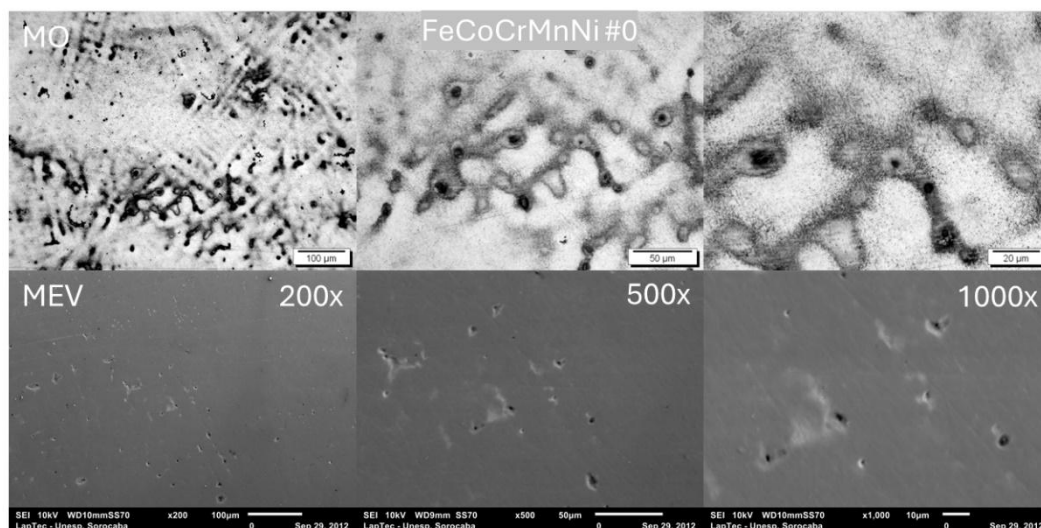


Figura 9 - Micrografias da liga FeCoCrMnNi #0. Na primeira linha imagens de MO e na segunda linha imagens de MEV, ambas na condição bruta de fusão.

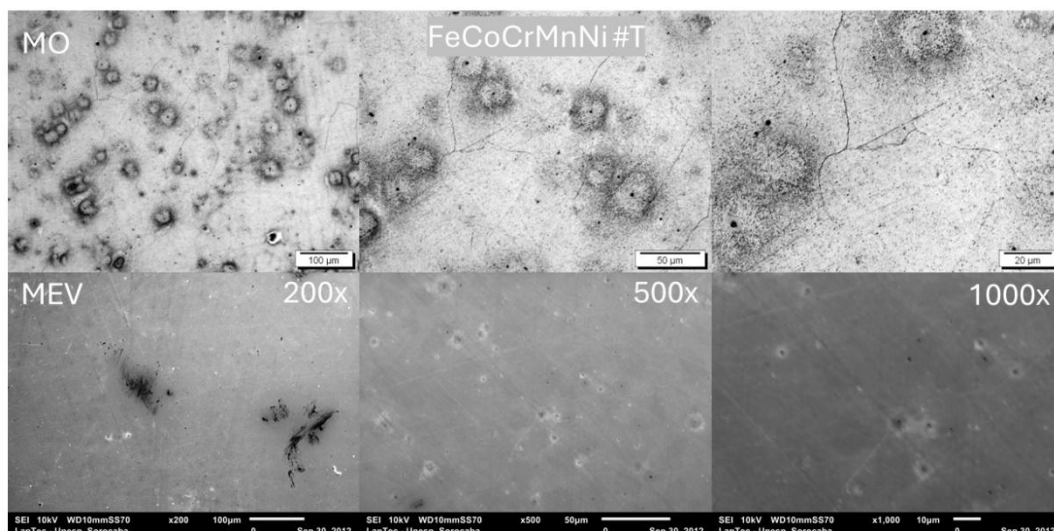


Figura 10 - Micrografias da liga CoCrFeMnNi #T. Na primeira linha imagens de MO e na segunda linha imagens de MEV, ambas na condição após o tratamento térmico.

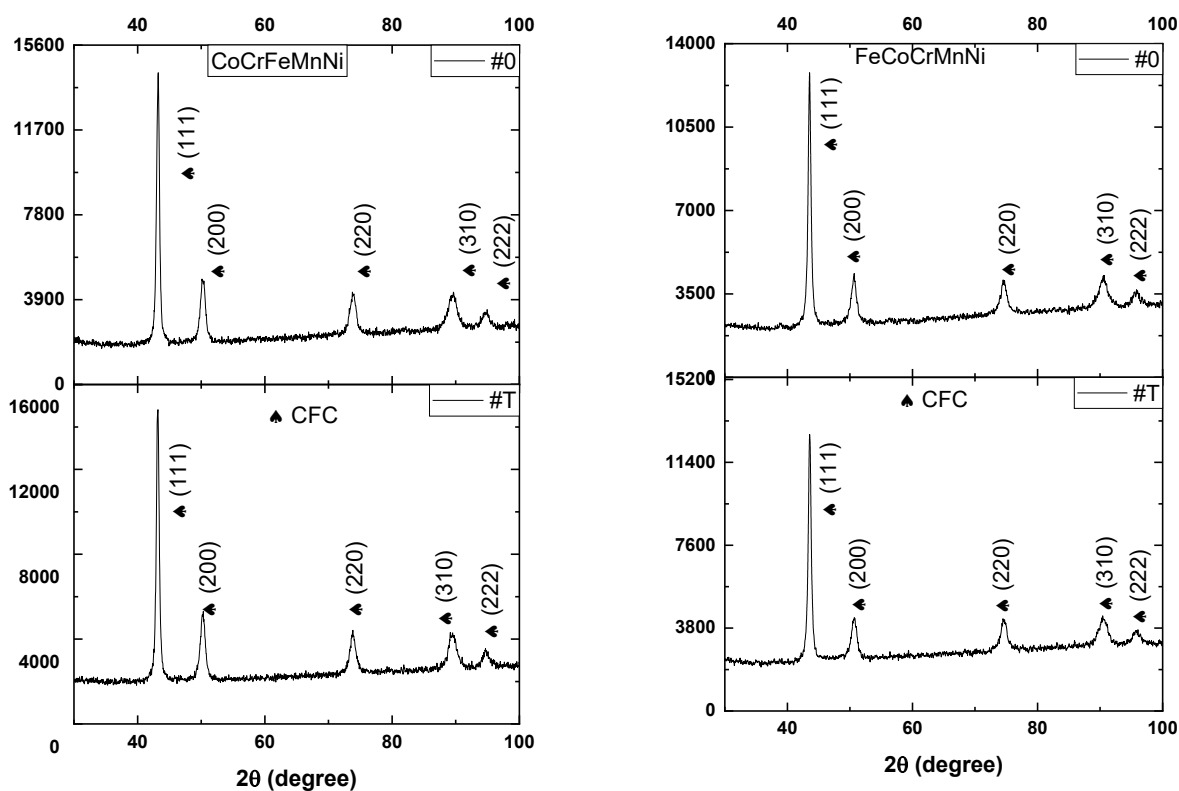


Figura 11 - Difrátogramas de raios X. A direita da liga CoCrFeMnNi e esquerda da liga FeCoCrMnNi.

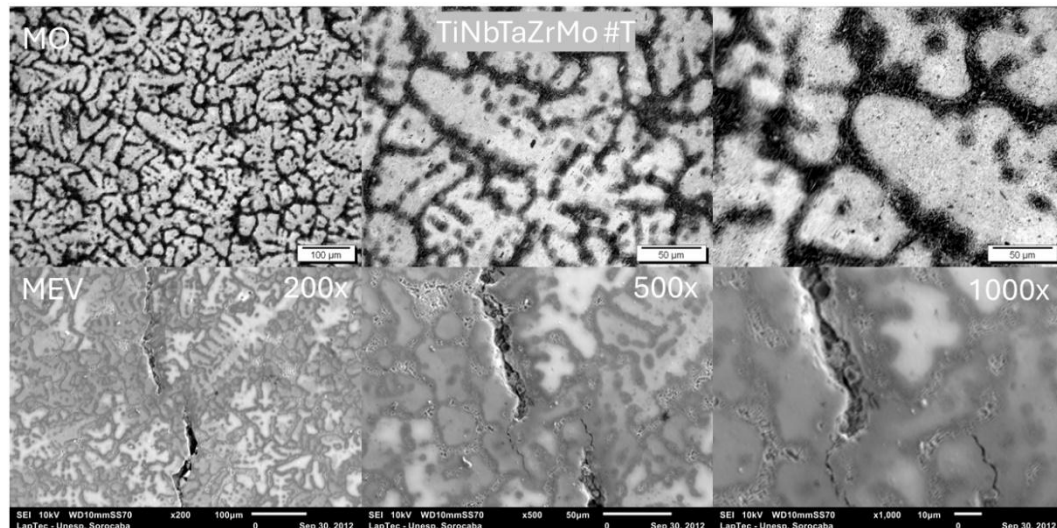


Figura 13 - Micrografias da liga TiNbTaZrMo #T. Na primeira linha imagens de MO e na segunda linha imagens de MEV, ambas na condição após o tratamento térmico.

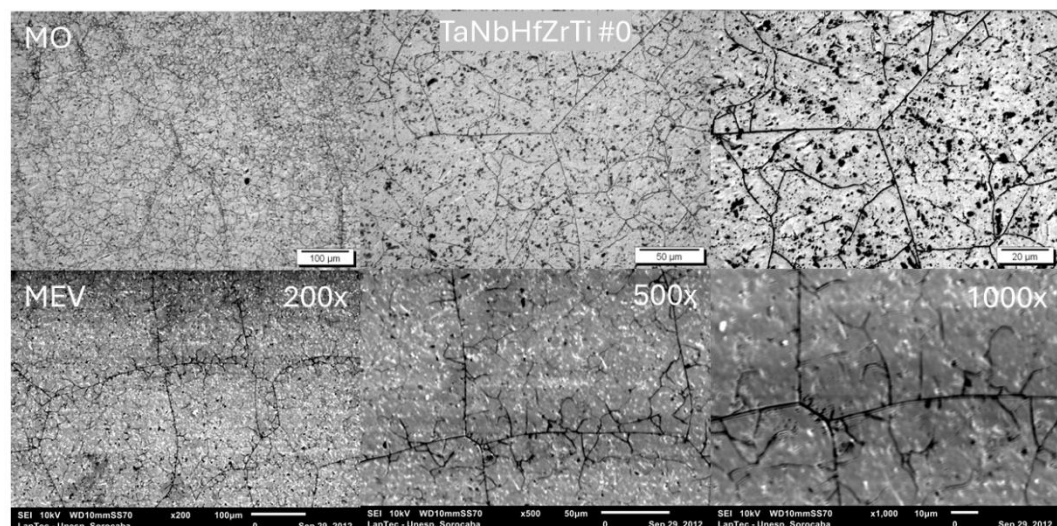


Figura 14 - Micrografias da liga TaNbHfZrTi #0. Na primeira linha imagens de MO e na segunda linha imagens de MEV, ambas na condição bruta de fusão.

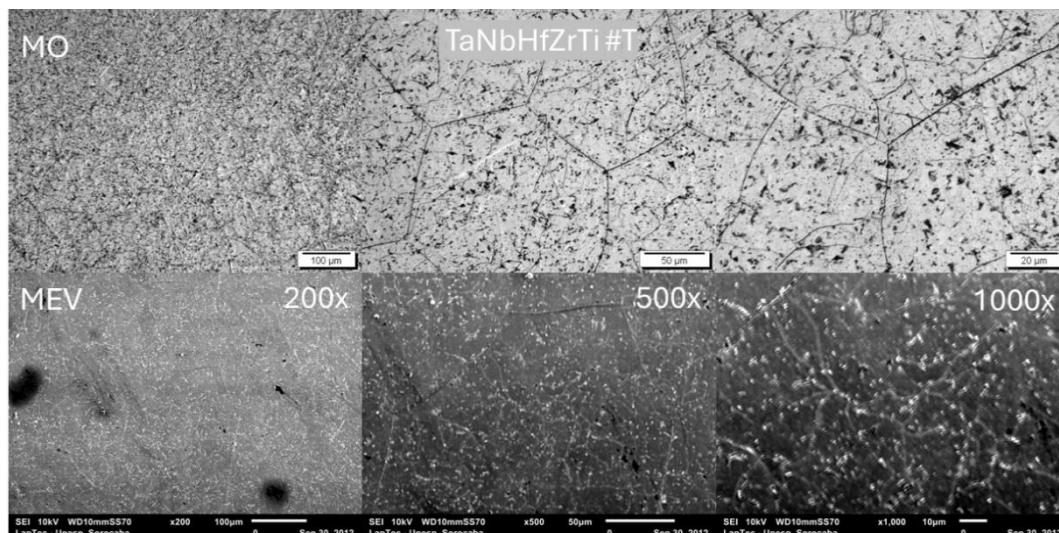


Figura 15 - Micrografias da liga TaNbHfZrTi #T. Na primeira linha imagens de MO e na segunda linha imagens de MEV, ambas na condição após o tratamento térmico.

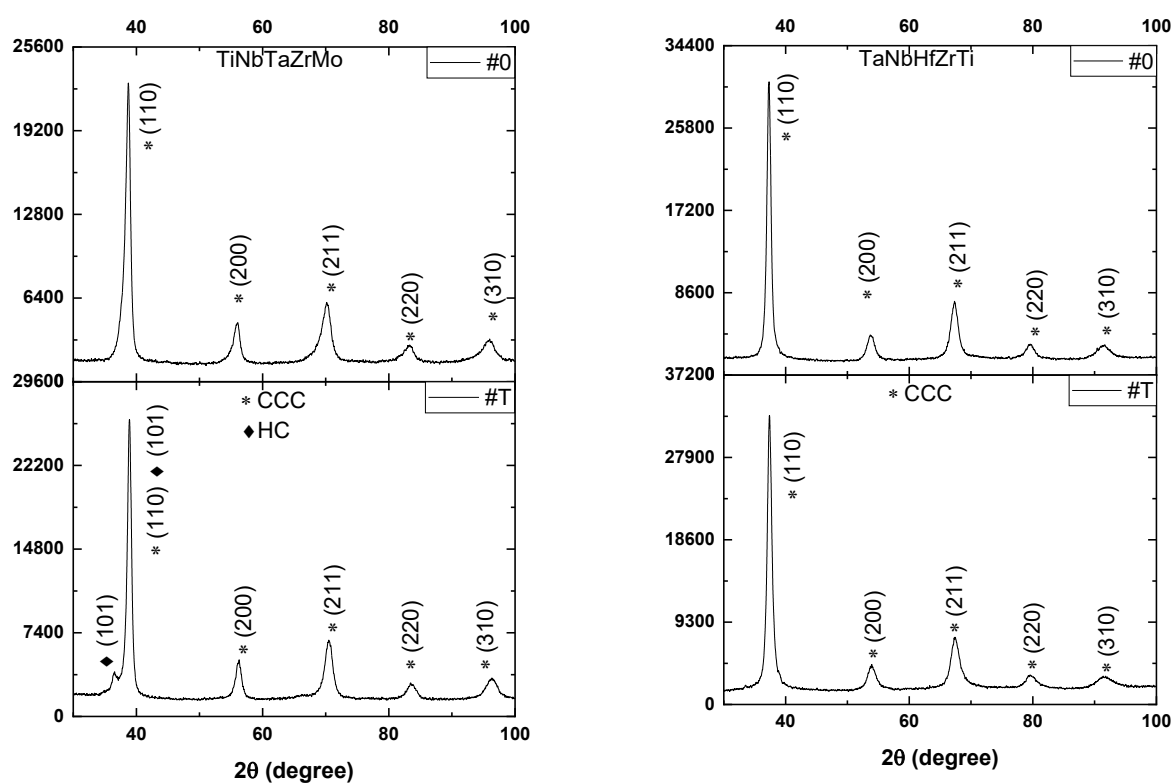
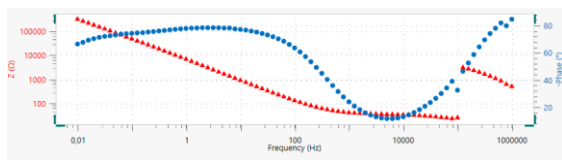


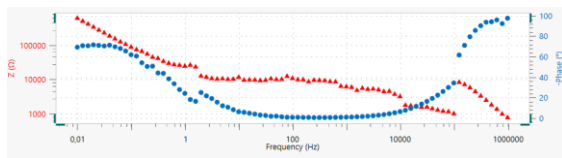
Figura 16 - Difratogramas de raios X. A direita da liga TiNbTaZrMo e esquerda da liga TaNbHfZrTi.

5. Considerações do supervisor:

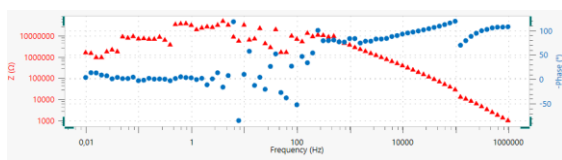
A pós-doutoranda conduziu com sucesso as etapas de produção das amostras por fusão a arco-voltaico e tratamento térmico de homogeneização, com posterior caracterização química, estrutural e microestrutural das amostras utilizando técnicas convencionais da área de Materiais. Estes resultados serão cruciais para a compreensão das propriedades mecânicas, eletroquímicas, tribológicas e biológicas das amostras que estão atualmente em fase de coleta e análise de dados. O projeto foi conduzido de forma adequada e seguindo o cronograma estipulado previamente, contudo, a pós-doutoranda teve a aprovação de uma bolsa FAPESP em outra instituição nos últimos meses precedentes do término do projeto. Com isso, a pós-doutoranda teve que se dedicar com a tramitação da documentação da nova bolsa e com a mudança para uma nova cidade, o que fez com que tivesse menos tempo disponível para realizar uma análise mais aprofundada dos dados. A partir disso, alguns resultados foram coletados com sucesso ao longo do projeto, mas não tiveram tempo hábil para serem analisados de forma adequada. Alguns destes resultados são exibidos abaixo. Por conta deste fato, o artigo científico resultante deste trabalho ainda se encontra em fase de preparação e possui previsão de submissão até o final do ano de 2025. Por fim, ressalto que a aprovação da bolsa FAPESP apenas ressalta a qualificação da pesquisadora de pós-doutorado e a qualidade das pesquisas conduzidas pela mesma. Portanto, considero o relatório adequado para finalização do projeto de pós-doutorado, o que indubitavelmente produzirá resultados de alto impacto para submissão posterior de um artigo científico.



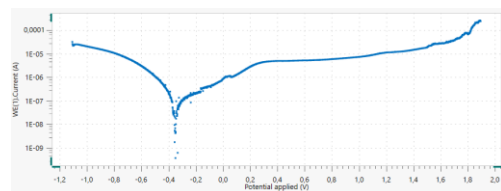
TiNbTaZrMo



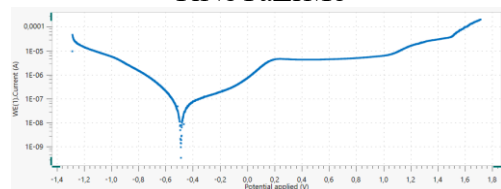
TaNbHfZrTi



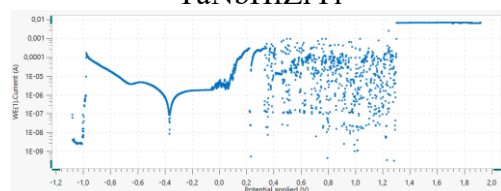
FeCoCrMnNi



TiNbTaZrMo



TaNbHfZrTi



FeCoCrMnNi

Figura 17 – Análise de corrosão das ligas de estudo: impedância eletroquímica (esquerda) e polarização potenciodinâmica (direita).

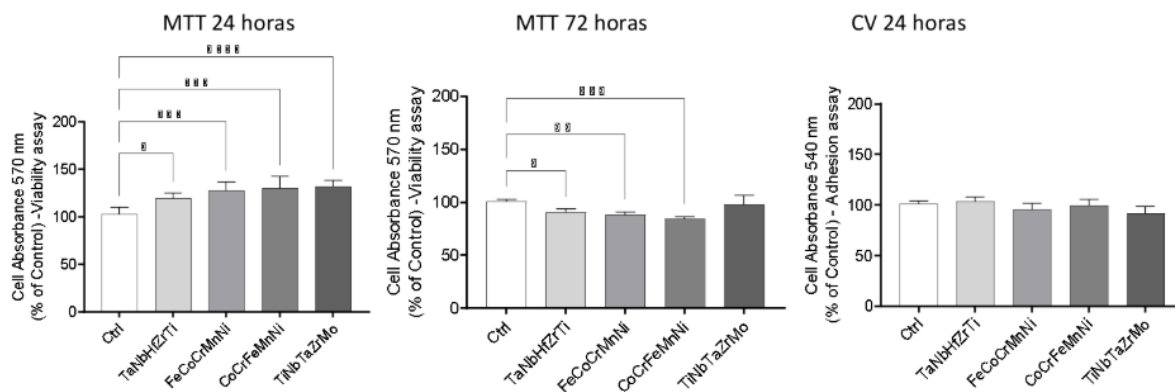


Figura 18 – Análise de citotoxicidade das amostras de estudo.

6. Conclusões:

Os resultados apresentados neste relatório mostram que foi possível de se obter ligas de alta entropia utilizando o método convencional de fusão a arco-voltaico, superando os desafios de obtenção de soluções sólidas multicomponentes atualmente apresentadas na literatura, conforme indicado nos resultados de EDS. A composição de fase, indicado por DRX, e a microestrutura das amostras (MO e MEV) mostraram concordância com as classes de ligas de alta entropia reportadas na literatura, com estrutura majoritária do tipo CCC e CFC, este aspecto será importante para o prosseguimento do trabalho, focado em modificação de superfície. Portanto, este relatório mostra um avanço no conhecimento de processamento de ligas de alta entropia e sua respectiva caracterização estrutural e microestrutural, apresentando um potencial futuro para aplicações biomédicas, conforme demonstrado pelos resultados preliminares de densidade. No prosseguimento deste trabalho, uma avaliação mais profunda será realizada com ensaios mecânicos, eletroquímicos e biológicos, de forma a averiguar a real aplicabilidade destas ligas para uso como biomateriais.

7. Referências

- ABDEL-HADY, M. *et al.* Phase stability change with Zr content in β -type Ti–Nb alloys. **Scripta Materialia**, 57, n. 11, p. 1000-1003, 2007.
- ALBEDWAWI, S. H. *et al.* High entropy oxides-exploring a paradigm of promising catalysts: A review.

Materials & Design, v. 202, p. 109534, abr. 2021.

ANNUR, D. *et al.* Titanium and titanium based alloy prepared by spark plasma sintering method for biomedical implant application-A review. **Materials Research Express**, 8, 2021.

AVILA-RUBIO, M. A. *et al.* Effect of Mo and Ti on the microstructure and microhardness in AlCoFeNiMoTi high entropy alloys prepared by mechanical alloying and conventional sintering. **Advanced Powder Technology**, 2020.

CANTOR, B. *et al.* Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 375–377, p. 213–218, jul. 2004.

CASTRO, D. *et al.* An overview of high-entropy alloys as biomaterials. **Metals**, v. 11, n. 4, 2021.

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

CHEN, X. *et al.* Bidirectional improvement of strength and ductility of CoCrFeNiTi (Co₄₀Cr₁₆Fe₃₅Ni₈Ti₁) high-entropy alloys suitable for coronary stents. **Journal of Materials Research and Technology**, 18, p. 1934–1946, 2022.

CORDEIRO, J. M.; BARÃO, V. A. R. Is there scientific evidence favoring the substitution of commercially pure titanium with titanium alloys for the manufacture of dental implants? **Materials Science and Engineering: C**, 2016.

E384-11E1, A. Standard test method for Knoop and Vickers hardness of materials. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2011.

E1876-09. Standard test method for dynamic Young's modulus, shear modulus, and Poisson's ratio by impulse excitation of vibration. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2009.

GEORGE, E. P.; RAABE, D.; RITCHIE, R. O. High-entropy alloys. **Nature Reviews Materials**, v. 4, n. 8, p. 515–534, 18 jun. 2019.

HO-SHUI-LING, A. *et al.* Bone regeneration strategies: Engineered scaffolds, bioactive molecules and stem cells current stage and future perspectives. **Biomaterials**, 180, p. 143–162, 2018.

HORI, T. *et al.* Development of non-equiatomic Ti-Nb-Ta-Zr-Mo high-entropy alloys for metallic biomaterials. **Scripta Materialia**, v. 172, p. 83–87, nov. 2019.

HUA, N. *et al.* Mechanical, corrosion, and wear properties of biomedical Ti–Zr–Nb–Ta–Mo high entropy alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, 861, p. 157997, 2021.

IJJIMA, Y. *et al.* Design and development of Ti–Zr–Hf–Nb–Ta–Mo high-entropy alloys for metallic biomaterials. **Materials & Design**, 202, p. 109548, 2021.

KAUR, M.; SINGH, K. Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications. **Materials Science and Engineering: C**, 102, p. 844–862, 2019.

LI, J. *et al.* Materials evolution of bone plates for internal fixation of bone fractures: A review. **Journal of Materials Science & Technology**, 36, p. 190–208, 2020.5

LI, Z. *et al.* Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength-ductility trade-off. **Nature**, v. 534, n. 7606, p. 227–230, 2016.

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

NAGASE, T. *et al.* Design and fabrication of Ti–Zr–Hf–Cr–Mo and Ti–Zr–Hf–Co–Cr–Mo high-entropy alloys as

metallic biomaterials. **Materials Science and Engineering: C**, 107, p. 110322, 2020.

POLETTI, M. *et al.* Search for high entropy alloys in the X-NbTaTiZr systems (X = Al, Cr, V, Sn). **Journal of Alloys and Compounds**, 620, p. 283–288, 2015.

PRASAD, K. *et al.* Metallic biomaterials: Current challenges and opportunities. **Materials**, 10, n. 8, p. 884, 2017.

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

SENKOV, O. N. *et al.* Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 20, p. 6043–6048, maio 2011.

TODAI, M. *et al.* Novel TiNbTaZrMo high-entropy alloys for metallic biomaterials. **Scripta Materialia**, v. 129, p. 65–68, mar. 2017.

TORRENTO, J. E. *et al.* Development of non-equiatomic Bio-HEAs based on TiZrNbTa-(Mo and Mn). **APL Materials**, v. 10, n. 8, 2022.

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

XIANG, T. *et al.* Phase-tunable equiatomic and non-equiatomic Ti-Zr-Nb-Ta high-entropy alloys with ultrahigh strength for metallic biomaterials. **Journal of Materials Science & Technology**, 117, p. 196–206, 2022.

YEH, J.-W. Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys. **JOM**, 65, n. 12, p. 1759–1771, 2013.

WANG, W. *et al.* Novel Ti-Zr-Hf-Nb-Fe refractory high-entropy alloys for potential biomedical applications. **Journal of Alloys and Compounds**, 906, p. 164383, 2022.

QUADROS, F. d. F.; KURODA, P. A. B.; ZAMBUZZI, W. F.; FERNANDES, C. J. d. C. *et al.* Chemical, structural, microstructural, mechanical, and biological characterization of Ti–25Ta-xNb system alloys for biomedical applications. *Journal of Materials Research and Technology*, 28, p. 3699–3706, 2024/01/01/ 2024.

SENKOV, O. N.; MIRACLE, D. B. A new thermodynamic parameter to predict formation of solid solution or intermetallic phases in high entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 658, p. 603–607, 2016/02/15/ 2016.

SENKOV, O. N.; WILKS, G. B.; MIRACLE, D. B.; CHUANG, C. P. *et al.* Refractory high-entropy alloys. *Intermetallics*, 18, n. 9, p. 1758–1765, 2010/09/01/ 2010.

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