



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**Faculdade de Ciências Aplicadas**

**FELIPE DUTRA DE OLIVEIRA**

**DESENVOLVIMENTO DE LIGAS DE ALTA ENTROPIA COM SUPERFÍCIES  
NANOESTRUTURADAS**

**DEVELOPMENT OF HIGH ENTROPY ALLOYS WITH SURFACES  
NANOSTRUCTURED**

LIMEIRA

2024

# **FELIPE DUTRA DE OLIVEIRA**

Desenvolvimento de ligas de alta entropia com superfícies  
nanoestruturadas

Development of high entropy alloys with surfaces  
Nanostructured

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências Aplicadas da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Produção e de Manufatura, na área de Manufatura de Materiais Avançados.

**ORIENTADORA: Profa. Dra. Alessandra Cremasco**

**CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Ricardo Floriano**

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO FINAL  
DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO  
FELIPE DUTRA DE OLIVEIRA E ORIENTADA PELA  
PROFA. DRA. ALESSANDRA CREMASCO.

LIMEIRA

2024

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)  
Biblioteca da Faculdade de Ciências Aplicadas  
Ana Luiza Clemente de Abreu Valério - CRB 8/10669

OL41d Oliveira, Felipe Dutra de, 1984-  
Desenvolvimento de ligas de alta entropia com superfícies nanoestruturadas para aplicações biomédicas / Felipe Dutra de Oliveira. – Limeira, SP : [s.n.], 2024.

Orientador: Alessandra Cremasco.  
Coorientador: Ricardo Floriano.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Faculdade de Ciências Aplicadas.

1. Biomateriais. 2. Caracterização. I. Cremasco, Alessandra. II. Floriano, Ricardo. III. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Faculdade de Ciências Aplicadas. IV. Título.

Informações complementares

**Título em outro idioma:** Development of high entropy alloys with surfaces nanostructured for biomedical applications

**Palavras-chave em inglês:**

Biomaterials

Characterization

**Área de concentração:** Manufatura de Materiais Avançados

**Titulação:** Mestre em Engenharia de Produção e de Manufatura

**Banca examinadora:**

Alessandra Cremasco [Orientador]

Rodrigo José Contieri

Carlos Triveño Rios

**Data de defesa:** 18-12-2024

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia de Produção e de Manufatura

**Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS)**

Não se aplica

**Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)**

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0009-0009-9386-5743>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/6220376178288613>

Profa. Dra. Alessandra Cremasco (orientadora)  
Faculdade de Ciências Aplicadas - FCA/Unicamp

Prof. Dr. Rodrigo José Contieri (membro)  
Faculdade de Ciências Aplicadas - FCA/Unicamp

Prof. Dr. Carlos Triveño Rios (membro externo)  
Universidade Federal do ABC – UFABC

A Ata da Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação e na Secretaria do Programa da Unidade.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus por me conceder vida, força e sabedoria para enfrentar os desafios ao longo desta jornada e auxiliar em tudo até esse momento.

À minha família, pelo amor, apoio e compreensão. Eles são a motivação para que eu pudesse alcançar meus objetivos e superar obstáculos.

A minha orientadora Profa. Dra. Alessandra Cremasco e meu co-orientador Prof. Dr. Ricardo Floriano, gostaria de agradecer a orientação, paciência, conhecimento compartilhado e confiança em meu potencial. Suas orientações e conselhos foram essenciais para o meu crescimento acadêmico e profissional.

## RESUMO

Materiais para implantes médicos tem sido objeto de muita pesquisa e desenvolvimento nos últimos anos pelo aumento da expectativa de vida. Um biomaterial deve ser biocompatível e possuir elevada resistência mecânica e alta resistência a corrosão. Assim ligas de alta entropia tem se mostrado uma alternativa eficaz. Elas consistem na adição de cinco ou mais elementos entre 5-35% (% em átomo), formando soluções sólidas monofásicas. O objetivo do presente trabalho foi desenvolver ligas de alta entropia baseadas no sistema TiNbZrTa com adição de Sn e avaliar o efeito da composição química e tratamento térmico na microestrutura, propriedade mecânica de dureza, no comportamento a corrosão e na viabilidade para o crescimento de nanotubos. O procedimento experimental envolveu o design das ligas por simulação termodinâmica usando o software Thermo-Calc® para predição das fases, seguido da fusão em forno à arco em atmosfera de argônio, com composições nominais  $Ti_{25}Nb_{25}Zr_{25}Ta_{25}$  e  $Ti_{23.75}Nb_{23.75}Zr_{23.75}Ta_{23.75}Sn_5$ . Os lingotes foram seccionados e parte das amostras foram tratados termicamente à 900 °C por 10 horas com resfriamento ao forno. A caracterização microestrutural foi feita por microscopia de luz visível (MLV), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX) e o comportamento mecânico avaliado através do ensaio de dureza Vickers. A composição química das amostras foi aferida por fluorescência de raios-X (FRX) e indicaram a composição das amostras próximas à composição nominal. A microestrutura das ligas revelou-se como dendrítica, típica em ligas provenientes do processo de fundição. A difração de raios-X confirmou a característica monofásica da liga TiNbZrTa, com estrutura CCC, mas para a liga com a adição de 5% de Sn revelou uma microestrutura dual, composta de duas fases CCC, designada como CCC e CCC-2, ficando mais evidente após a realização do tratamento térmico com intensa segregação dos elementos químicos. A adição de Sn aumentou a dureza da liga na condição bruta, e ao ser submetida ao tratamento térmico, a liga TiZrNbTa apresentou um aumento de dureza, enquanto a liga contendo Sn houve uma acentuada diminuição nos valores desta propriedade. O comportamento à corrosão foi avaliado por ensaios de polarização anódica em solução 0,9% NaCl após 1h de estabilização do potencial em circuito aberto, e os resultados indicaram que as ligas apresentam similar resistência a corrosão, com tendência a corrosão por pites e comportamento menos nobre para a liga contendo Sn. A modificação superficial das ligas foi feita mediante anodização à 20 V em solução 0,25M  $NH_4F$  contendo 75% de glicerol e 25% de água destilada por 1h, tendo resultado em camada óxida anódica, com indícios de nanoestruturas na liga sem adição de Sn. Com os resultados obtidos, pode-se concluir que a liga TiZrNbTa com adição de Sn pode ser considerada uma liga multicomponente por apresentar duas fases CCC, com alta resistência mecânica e resistência à corrosão e ainda passíveis de formação de óxidos anódicos nanoestruturados podendo ser um potencial material para implante.

## ABSTRACT

Materials for medical implants have been the subject of much research and development in recent years due to the increase in life expectancy. A biomaterial must be biocompatible and have high mechanical strength and high resistance to corrosion. Thus, high entropy alloys have proven to be an effective alternative. They consist of the addition of five or more elements between 5-35% (% at.), forming single-phase solid solutions. The objective of the present work was to develop high entropy alloys based on the TiNbZrTa system with addition of Sn and to evaluate the effect of chemical composition and heat treatment on the microstructure and mechanical properties and the growth of nanotubes. The experimental procedure involved the design of the alloys by simulation using Thermo-Calc® software for phase prediction, followed by melting in an arc furnace in an argon atmosphere, with nominal compositions  $Ti_{25}Nb_{25}Zr_{25}Ta_{25}$  and  $Ti_{23.75}Nb_{23.75}Zr_{23.75}Ta_{23.75}Sn_5$ . The ingots were sectioned, and heat treated at 900 °C for 10 hours with furnace cooling. The microstructural characterization was carried out by light optical microscopy (LOM), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). Their mechanical behavior was evaluated using the Vickers hardness. The chemical composition of the samples was measured by X-ray fluorescence (XRF) and indicated that the composition of the samples was close to the nominal composition. The microstructure of the alloys was revealed to be dendritic, typical in alloys from the casting process. X-ray diffraction confirmed the single-phase characteristic of the TiNbZrTa alloy, with CCC structure, but for the alloy with the addition of 5%Sn it revealed a dual microstructure, composed of two CCC phases, designated CCC and CCC-2, becoming more evident after carrying out heat treatment with intense segregation of chemical elements. The addition of Sn increased the hardness of the alloy in the cast condition, and when subjected to heat treatment, the TiZrNbTa alloy showed an increase in hardness, while the alloy containing Sn showed a marked decrease in the values of this property. The corrosion behavior was evaluated through anodic polarization tests in a 0.9% NaCl solution after 1 hour of potential stabilization in an open circuit. The results indicated that the alloys exhibit similar corrosion resistance, with a tendency for pitting corrosion and a less noble behavior for the alloy containing Sn. The surface modification of the alloys was carried out by anodization at 20 V in a 0.25M NH<sub>4</sub>F solution containing 75% glycerol and 25% distilled water for 1 hour, and resulted in an anodic oxide layer, with evidence of nanostructures in the alloy without Sn addition. Based on the obtained results, it can be concluded that the TiZrNbTa alloy with Sn addition can be considered a multi-component alloy, as it presents two CCC phases, and shows a high mechanical strength, good corrosion resistance, and the potential for the formation of nanostructured anodic oxides, making it a promising material for implants.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 - Distorção do parâmetro de rede em ligas de alta entropia (WANG <i>et al.</i> , 2017).....	26
Figura 2.2– Imagens de microscopia de luz visível da liga Ti-Ta-Nb-Zr-Mo (KUMAR <i>et al.</i> , 2023).....	27
Figura 2.3 – Imagens de MEV da superfície da liga TiZrNbTa após anodização à 60 V por tempos de 0,5 min (a), 1 min (b) e 2 min (ce); após cristalização à 350 °C por 1 h (f) (XIANG <i>et al.</i> , 2022).....	36
Figura 2.4 – Diagrama esquemático do processo de anodização e mecanismo presente para formação de nanoestruturas obtidas à 60 V em diferentes tempos de anodização (0,5 min, 1 min e 2 min) (XIANG <i>et al.</i> , 2022).....	37
Figura 2.5 – Imagens MEV de HEA TiNbZrHfTa anodizado nos potenciais e tempos de (a) 5 V-2 h, (b) 10 V-2 h, (c) 15 V-2 h, (d) 20 V-2 h e (e) 30 V-2 h (BERGER <i>et al.</i> , 2021).....	38
Figura 2.6 – Imagens de MEV da seção transversal da morfologia dos nanoporos mostrando a região superior formada a 30 V para os tempos de anodização de a) 0,5 h e b) 2 h. A espessura média da camada de nanoporos foi de 90 nm (BERGER <i>et al.</i> , 2021). .....	41
Figura 3.1 - Forno de Fusão à arco. ....	45
Figura 3.2 - Máquina de corte de precisão. ....	46
Figura 3.3 - Forno mufla resistivo. ....	46
Figura 3.4 - Microscópio de luz visível Olympus BX53M. .....	47
Figura 3.5 - Microscópio eletrônico de varredura, FEI Inspect F50. ....	48
Figura 3.6 - Difratorômetro de raios-X. ....	49

Figura 3.7 - (a) Esquema para obtenção dos valores de dureza obtido a partir do ensaio de dureza Vickers e (b) Durômetro Vickers.....	50
Figura 3.8 - Potenciostato Autolab PGSTAT 302N.....	51
Figura 3.9 - Esquema do processo de anodização (Adaptado de JAFFAR <i>et al.</i> , 2012).....	52
Figura 4.1 - Curvas de resfriamento em condições de equilíbrio termodinâmico para a liga (a) TiZrNbTa e (b) TiZrNbTaSn obtidas pelo método CALPHAD.....	53
Figura 4.2 - Imagens de MLV (esquerda) e MEV (direita) das ligas (a) $Ti_{25}Zr_{25}Nb_{25}Ta_{25}$ e (b) $Ti_{23,75}Zr_{23,75}Nb_{23,75}Ta_{23,75}Sn_5$ na condição bruta (BF). ....	55
Figura 4.3 - Padrão de difração de raios-X das ligas $Ti_{25}Zr_{25}Nb_{25}Ta_{25}$ e (b) $Ti_{23,75}Zr_{23,75}Nb_{23,75}Ta_{23,75}Sn_5$ na condição bruta (BF). . ....	56
Figura 4.4 - Imagens de mapeamento de raios-X da liga $Ti_{25}Zr_{25}Nb_{25}Ta_{25}$ na condição bruta (BF). ....	56
Figura 4.5 - Imagens de mapeamento de raios-X da liga $Ti_{23,75}Zr_{23,75}Nb_{23,75}Ta_{23,75}Sn_5$ na condição bruta (BF). ....	57
Figura 4.6 - Imagens de MLV (esquerda) e MEV (direita) das ligas (a) $Ti_{25}Zr_{25}Nb_{25}Ta_{25}$ e (b) $Ti_{23,75}Zr_{23,75}Nb_{23,75}Ta_{23,75}Sn_5$ na condição tratada termicamente (TT). ....	58
Figura 4.7 - Padrão de difração de raios-X das ligas $Ti_{25}Zr_{25}Nb_{25}Ta_{25}$ e (b) $Ti_{23,75}Zr_{23,75}Nb_{23,75}Ta_{23,75}Sn_5$ na condição tratada termicamente à 900 °C por 10 h e resfriada em forno (TT). ....	59
Figura 4.8 - Imagens de mapeamento de raios-X da liga $Ti_{25}Zr_{25}Nb_{25}Ta_{25}$ na condição tratada termicamente (TT). ....	59
Figura 4.9 - Imagens de mapeamento de raios-X da liga $Ti_{23,75}Zr_{23,75}Nb_{23,75}Ta_{23,75}Sn_5$ na condição tratada termicamente (TT). ....	60
Figura 4.10 - Gráfico de corrosão das ligas TiZrNbTa(Sn) na condição bruta e após tratamento térmico de recozimento. ....	62

Figura 4.11 - Imagens de MEV da liga  $Ti_{25}Zr_{25}Nb_{25}Ta_{25}$  (a) formação dos nanotubos (b) secção transversal dos nanotubos na condição bruta (BF). ..... 63

Figura 4.12 - Imagens de MEV da liga  $Ti_{25}Zr_{25}Nb_{25}Ta_{25}$  (a) formação dos nanotubos (b) secção transversal dos nanotubos na condição tratada termicamente (TT)..... 64

Figura 4.13 - Imagens de MEV da superfície da liga  $Ti_{23,75}Zr_{23,75}Nb_{23,75}Ta_{23,75}Sn_5$  na condição bruta (BF) (a) formação óxida acompanhando a microestrutura (b) camada oxida (c) imagem da secção transversal da camada óxida e na condição tratada termicamente (TT) (d) formação óxida acompanhando a microestrutura (e) formação dos desordenada dos nanotubos (f) tentativa de imagem da secção transversal da camada óxida.. ..... 65

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Vantagens e desvantagens de diferentes materiais utilizados em implantes médicos. Adaptado de (BROWN <i>et al.</i> , 2009); (HARA <i>et al.</i> , 2006); (MANI <i>et al.</i> , 2007); (HAWANA <i>et al.</i> , 2009).....	18
Tabela 2.2 – Relevância das propriedades para os biomateriais (BREME <i>et al.</i> , 1998).	20
Tabela 2.3 - impacto biológico de alguns elementos com potencial aplicação biomédica. Adaptado e Traduzido de (BIESIEKIERSKI <i>et al.</i> , 2012).....	22
Tabela 2.4 - Relevância dos processos de fabricação para os biomateriais. Adaptado de: (DAVIS, 2003). .....	23
Tabela 2.5 - Módulo de elasticidade de alguns materiais. Adaptado de: (BARTOLO <i>et al.</i> , 2012; RATNER <i>et al.</i> , 2004; XIANG <i>et al.</i> , 2023; KUMAR <i>et al.</i> , 2023; ASM INTERNACIONAL, 2000). .....	29
Tabela 2.6 - Tempo de anodização e dimensões dos nanotubos. Adaptado de: (DAS <i>et al.</i> , 2009).....	35
Tabela 2.7 - Dimensões médias para cada potencial aplicado na anodização da liga TiNbZrHfTa. Adaptado de: (BERGER <i>et al.</i> , 2021).....	39
Tabela 2.8 - Parâmetros de anodização utilizados para obtenção de nanotubos de titânio encontrados na literatura.....	42
Tabela 4.1 - Composição química dos elementos Ti, Zr, Nb, Ta e Sn (% átomo) das ligas preparadas por fusão em forno à arco e aferida por FRX.....	54
Tabela 4.2 - Dureza Vickers das ligas TiZrNbTa(Sn) na condição como-fundida e após tratamento térmico de recozimento.....	61
Tabela 4.3 - Dimensões dos nanotubos das ligas TiZrNbTa(Sn) na condição como-fundida e após tratamento térmico de recozimento. ....	63
Tabela 4.4 - Potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão e potencial de passivação das amostras. ....	66

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

**°C:** Graus Celsius

**μm:** Micrometro

**BF:** Bruta de Fusão

**BSE:** Elétrons Secundários Retroespalhados

**CCC:** Cúbica de Corpo Centrado

**CE:** Contra-eletrodo

**CVD:** Deposição Química a Vapor

**DRX:** Difração de Raios-X

**E<sub>corr</sub>:** Potencial de Corrosão

**EDS:** Espectroscopia por Dispersão de Elétrons

**E<sub>pite</sub>:** Potencial de Pite

**ER:** Eletrodo de Referência

**ET:** Eletrodo de Trabalho

**FRX:** Fluorescência de Raios-X

**g:** Gramas

**gf:** Grama Força

**h:** Hora

**HC:** Hexagonal Compacta

**HEA:** *High Entropy Alloy* – Liga de alta entropia

**HV:** Dureza Vickers

**i<sub>corr</sub>:** Densidade de Corrente de Corrosão

**i<sub>pass</sub>:** Densidade de Corrente de Passivação

**kV:** Quilo Volt

**M:** Mol

**mA:** Mili Ampere

**MEV:** Microscopia Eletrônica de Varredura

**MLV:** Microscopia de Luz Visível

**Mo:** Molibdênio

**MOxs:** Nanotubos de Óxidos Metálicos

**Nb:** Nióbio

**NTs:** Nanotubos

**OCP:** Potencial de Circuito Aberto

**PVD:** Deposição Física a Vapor

**s:** Segundos

**SE:** Elétrons Secundários

**Sn:** Estanho

**Ta:** Tântalo

**Ti:** Titânio

**TNZ:** Sistema TiNbZr

**TNZT:** Sistema TiNbZrTa

**TT:** Tratada Termicamente

**V:** Volts

**Zr:** Zircônio

**Δ:** Delta Maiúsculo

**δ:** Delta Minúsculo

**Ω:** Ômega

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	15
1.1 Considerações Iniciais .....	15
1.2. Objetivos.....	16
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	18
2.1 Biomateriais.....	19
2.2 Ligas de Alta Entropia.....	23
2.2.1 Ligas de alta entropia para uso como biomaterial .....	27
2.3. Modificação Superficial dos Biomateriais .....	31
2.3.1 Anodização .....	33
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	44
3.1 Obtenção das ligas .....	44
3.2 Caracterização microestrutural .....	46
3.2.1 Microscopia de luz visível e Microscopia eletrônica de varredura .....	47
3.2.2 Difração de raios-X .....	48
3.3 Análise do comportamento mecânico.....	49
3.3.1 Dureza Vickers .....	49
3.4 Ensaio de corrosão.....	50
3.5 Anodização .....	51
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	53
<b>5. CONCLUSÕES</b> .....	66
<b>6. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	67
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	68

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 Considerações Iniciais

Nos últimos anos, o campo dos materiais para implantes médicos tem sido objeto de intensa pesquisa e desenvolvimento (GAO *et al.*, 2016). A busca por materiais que possam oferecer maior biocompatibilidade e resistência mecânica compatível com a aplicação tem impulsionado avanços significativos nessa área (GAO *et al.*, 2016).

Um biomaterial precisa ser isento de elementos tóxicos e alergênicos, possuir elevada resistência mecânica e alta resistência a corrosão. Recentemente, uma nova classe de ligas metálicas denominadas de ligas de alta entropia (do inglês, *High Entropy Alloys*, HEAs) tem sido desenvolvida para potencial uso em implantes ósseos e cardiovasculares, as quais tem atendido satisfatoriamente estes requisitos.

A escolha adequada de materiais para implantes médicos desempenha um papel crucial no sucesso dos procedimentos cirúrgicos e na qualidade de vida dos pacientes (GAO *et al.*, 2016). Tradicionalmente, ligas metálicas como o aço inoxidável 316L, ligas Co-Cr-Mo e as ligas de titânio têm sido amplamente utilizadas devido à sua resistência à corrosão e capacidade de suportar cargas mecânicas. No entanto, esses materiais apresentam limitações em termos de composições possíveis, o que restringe o desenvolvimento de novas microestruturas e propriedades (GAO *et al.*, 2016).

Diferentemente das ligas convencionais, as HEAs consistem na adição de cinco ou mais elementos com concentração equiatômica ou próxima desta que formam soluções sólidas com estrutura monofásica. A formação de uma solução sólida em vez de compostos intermetálicos entre os átomos dos diferentes metais decorre da configuração de alta entropia da fase de solução sólida. Exemplo de ligas de alta entropia recentemente desenvolvidas para aplicação biomédica incluem TiNbTaZrMo,  $Ti_{2,6}NbTaZrMo$ ,  $Ti_{1,4}Zr_{1,4}Nb_{0,6}Ta_{0,6}Mo_{0,6}$ ,  $Ti_{1,7}NbTaZrMo_{0,5}$ ,  $Ti_{1,5}NbTaZrMo_{0,5}$ , TiZrHfNbTa,  $Ti_{1,5}ZrTa_{0,5}Hf_{0,5}Nb$  e TiZrNbTaFe (NAGASI *et al.*, 2020). No entanto, quando ocorre o desvio dessa regra de solução sólida monofásica, a formação de compostos intermetálicos ou fases amorfas podem ocorrer resultando em ligas multifásicas, tais como a TiZrNbHfSi (CALIM *et al.*, 2020).

A biocompatibilidade dos elementos de liga é um dos fatores fundamentais a ser considerado no projeto de liga para uso como biomaterial, assim como a entropia da

mistura ( $\Delta S_{\text{mix}}$ ) e os parâmetros: delta ( $\delta$ ), responsável por determinar a diferença de tamanho atômico em ligas multicomponentes, ômega ( $\Omega$ ), que é definido pela combinação de  $\Delta S_{\text{mix}}$  e  $\Delta H_{\text{mix}}$  e as temperaturas de fusão dos elementos constituintes da liga (TODAI *et al.*, 2017). Outros fatores não menos importante incluem *Tlíquidus*, que deve ser reduzida para facilitar a fabricação da liga, e a quantidade de elétrons de valência, que para garantir ductilidade à temperatura ambiente também deve ser inferior a 5 (HORI *et al.*, 2019). Considerando a liga TiNbTaZrMo equiatômica, cujos elementos são todos considerados biocompatíveis, uma estratégia para diminuir a *Tlíquidus* e aumentar simultaneamente a ductilidade da liga à temperatura ambiente consiste em aumentar a concentração dos elementos Ti e Zr e diminuir a concentração dos elementos Nb, Ta e Mo (HORI *et al.*, 2019).

A corrosão é o processo de degradação mais frequente que leva a reações biológicas adversas e falhas de implantes. Em se tratando de HEAs, este problema pode ser agravado devido a diversidade de elementos presentes com distintos potenciais eletroquímicos. Métodos para melhorar esta propriedade pode ser imprescindível e a anodização é uma alternativa viável por ser de baixo custo e de fácil execução. Esse método possibilita o crescimento de óxidos desordenados sob a superfície que resulta em um aumento da resistência a corrosão e da biocompatibilidade. Este óxido pode apresentar um ordenamento vertical na forma de nanotubos que pode contribuir com a aceleração da atividade celular (ZHANG *et al.*, 2009). Os biomateriais com superfícies micro ou nanoestruturadas são capazes de interagir de forma mais eficiente com as funções celulares por imitar suas características naturais (GAO *et al.*, 2016). Essas superfícies podem melhorar a adesão celular, promover a regeneração tecidual de maneira mais eficiente e reduzir a resposta inflamatória, resultando em implantes mais eficazes e duráveis com melhora da qualidade de vida dos pacientes.

## 1.2. Objetivos

O presente trabalho consiste em desenvolver HEAs baseadas no sistema TiNbZrTa com adição de Sn e recobertas com óxidos metálicos nanoestruturados. Este objetivo será atingido através dos seguintes estudos, que corresponde aos objetivos específicos desta dissertação:

- Preparação de ligas TiNbZrTa(Sn) por meio de fusão a arco voltaico com a subsequente avaliação microestrutural, mecânica e do comportamento à corrosão para a compreensão da relação da combinação de fases com as propriedades dos materiais.
- Crescimento de camada óxida nanoestruturada sobre os substratos das HEAs por meio da técnica de anodização, acompanhado da caracterização morfológica dos nanotubos.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Por muito tempo as ligas metálicas tradicionais eram produzidas baseadas em um ou dois elementos principais e isso proporcionou o desenvolvimento de muitos materiais para diversas aplicações, inclusive para implantes médicos. Conforme mostra a Tabela 2.1, essa prática se mostrou limitada quanto as possibilidades de composições, restringindo o progresso de novas microestruturas, propriedades e aplicações (GAO *et al.*, 2016).

Tabela 2.1 - Vantagens e desvantagens de diferentes materiais utilizados em implantes médicos. Adaptado de (BROWN *et al.*, 2009); (HARA *et al.*, 2006); (MANI *et al.*, 2007); (HAWANA *et al.*, 2009).

<b>Metal</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
<b>Aço inoxidável 316L</b>	Boas propriedades mecânicas e excelente resistência à corrosão.	Natureza ferromagnética, baixa densidade, reações alérgicas devido à liberação de íons.
<b>Platina-irídio (Pt-Ir)</b>	Radiopacidade, resistência à corrosão.	Deficiente propriedade mecânica, susceptível a reações inflamatórias, biocompatibilidade limitada.
<b>Nitinol® (Ni-Ti)</b>	Boas propriedades mecânicas, liga com memória de forma e alguma resistência à corrosão.	Liberação de íons de níquel e efeitos tóxicos nos tecidos.
<b>Cobalto-crômio (Co-Cr)</b>	Boas propriedades mecânicas, microestrutura ultra-finas e radiopacidade.	Baixa plasticidade e difícil processo de produção.
<b>Titânio-Alumínio-Vanádio (Ti-Al-V)</b>	Boas propriedades mecânicas e resistência à corrosão	Módulo de elasticidade elevado, baixa resistência ao desgaste e potencial tóxico do Al e V.
<b>Tântalo (Ta)</b>	Excelente resistência à corrosão e elevada densidade.	Propriedades mecânicas inadequadas e fratura-se facilmente.
<b>Titânio (Ti)</b>	Excelente resistência à corrosão e excelente biocompatibilidade.	Propriedades mecânicas inadequadas e baixa ductilidade.
<b>Ferro (Fe)</b>	Biodegradável e boas propriedades mecânicas.	Degradação muito lenta.
<b>Magnésio (Mg)</b>	Biodegradável, promove vasodilatação das artérias e Baixo potencial trombogênico.	Propriedades mecânicas inadequadas (por isso não se utiliza Mg puro, mas ligas de Mg) e não é radiopaco.

Uma nova classe de material denominada de ligas de alta entropia (High Entropy Alloys – HEAs) tem sido desenvolvida nos últimos anos. Estas ligas consistem na adição de múltiplos elementos principais em proporções equiatômicas ou próximas de equiatômicas, aumentando a entropia configuracional. Assim, a exploração desse vasto espaço de composições oferecido pelo conceito das ligas de alta entropia tem-se a possibilidade para novas e grandes ideias de desenvolvimento (MIRACLE *et al.*, 2017).

Conforme a termodinâmica estatística, a entropia configuracional diz respeito ao número de maneiras distintas pelas quais a energia disponível pode ser distribuída ou combinada entre as partículas de um sistema. Ela se eleva com a quantidade de componentes variados envolvidos no processo, resultando em um maior número de microestados possíveis. Na análise da entropia de mistura, há a influência de quatro fatores (configuracional, vibracional, dipolo magnético e eletrônica), sendo que a entropia configuracional é a mais significativa e, por isso, é utilizada para representar a entropia de mistura. Também foram identificados quatro efeitos principais que esses materiais poderiam apresentar: o impacto da alta entropia de mistura que resulta em soluções sólidas de fase única; a distorção da rede cristalina em razão da combinação de elementos com diferentes raios atômicos; a difusão lenta; e o efeito “cocktail”, que se relaciona à variedade de propriedades que poderiam ser observadas nesses novos materiais (JIEN-WEI, 2006).

## 2.1 Biomateriais

No âmbito da medicina existem alguns desafios relacionados a dispositivos que atendam a demanda de implantes, sejam eles permanentes ou temporários. Os materiais utilizados para tais dispositivos são chamados de biomateriais. Essa nomenclatura foi instituída em 1982 na Conferência do Instituto Nacional de Desenvolvimento de Consenso em Saúde, a qual o define como “*qualquer substância (outra que não droga) ou combinação de substâncias, sintética ou natural em origem, que possa ser usada por um período, completa ou parcialmente como parte de um sistema que trate, aumente ou substitua qualquer tecido, órgão ou função do corpo*” (HELMUS *et al.*, 1995).

Para serem utilizados como substituto de tecido, órgão ou exercer alguma função do corpo existe a necessidade da utilização de diversos materiais podendo ser metálicos,

cerâmicos, poliméricos ou compósitos, desde que se adaptem adequadamente no contato com os fluidos corpóreos. Os metais podem ser empregados na ortopedia como próteses de diversos tipos, parafusos e placas de fixação de fratura, assim como, em implantes de cirurgias cardiovasculares e cerebral e destacam-se os aços inoxidáveis, o titânio e suas ligas e as ligas de cobalto (DAVIS, 2003). Outras ligas, usadas para válvulas de coração mecânico como também para implantes ortopédicos e odontológicos, porém menos utilizadas, são as ligas de níquel-titânio, tântalo e magnésio (BLACKWOOD, 2003). Um biomaterial deve atender à algumas características importantes quanto as propriedades físicas, químicas e mecânicas, conforme mostra a Tabela 2.2 (BREME *et al.*, 1998).

Tabela 2.2 – Relevância das propriedades para os biomateriais (BREME *et al.*, 1998).

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

Em suma, o biomaterial deve ser isento de elementos tóxicos e alergênicos, possuir uma boa resistência mecânica, um módulo de elasticidade compatível com a aplicação, alta resistência a fadiga e alta resistência a corrosão. Além disso, deve possuir elevada resistência ao desgaste e boa osseointegração (no caso de próteses ósseas) (BREME *et al.*, 1998).

Em termos de biocompatibilidade, a necessidade de uso de elementos não tóxicos garante que não haja a liberação tóxica de íons metálicos, os quais podem ocasionar a rejeição do implante. Além disso, um material usado em uma cirurgia ortopédica pode não ser apropriado para uma aplicação cardiovascular, decorrentes às suas propriedades trombogênicas. Alguns estudos mostra a classificação da biocompatibilidade conforme a sua habilidade de induzir tecidos ou células à morte (citotoxicidade), de dano genético (mutagenicidade), de resposta imunológica (imunogenicidade), de coagulação de sangue (trombogenicidade) ou mesmo formação de câncer (YODA, 1998).

Por outro lado, a compatibilidade mecânica e geométrica também são aspectos relevantes quando se trata de materiais para implantes e que não podem ser negligenciados, tendo em vista que muitos problemas podem surgir sem um projeto adequado ou mesmo subdimensionado, os quais independem das propriedades dos materiais (D'ANGELO *et al.*, 2010).

A prioridade ao criar um biomaterial é a sua biocompatibilidade, ou seja, como ele se comportará ao entrar em contato com o organismo humano. Assim, a seleção de um biomaterial está ligada à avaliação de certos critérios, como a biodegradabilidade e a taxa de degradação do material (BORTOLAN *et al.*, 2010). Para avaliar a biocompatibilidade de um material, é fundamental compreender os fenômenos que ocorrem na interface entre o material e o sistema biológico com o qual ele irá interagir. Dessa forma, a composição, a estrutura e a morfologia da superfície do biomaterial têm um papel crucial nos fenômenos que acontecem na interface (OSHIDA, 2013).

Nos biomateriais metálicos, a composição química do material terá grande influência nestes fenômenos, assim como sua microestrutura. A superfície do material metálico pode ser similar ao do volume ou pode ser modificada com a adição de outros elementos químicos por um processo externo com a finalidade de atender aos requisitos de biocompatibilidade.

A Tabela 2.3 apresenta o impacto biológico dos principais elementos químicos constituintes de ligas metálicas visando uma potencial aplicação biomédica. Essa análise incluiu aproximadamente 40 referências, na qual classifica os elementos com base nos seus efeitos no processo biológico em termos de biocompatibilidade e quanto ao comportamento carcinogênico (causador de câncer), mutagênico (causador de mutações), genotóxico (prejudicial ao DNA), citotóxico (destrói ou mata células), alergênico (possam causar reações alérgicas) e de resistência à corrosão em meio biológico. A partir da análise desta tabela conclui-se que os elementos Ti, Au, Sn, Ta, Nb, Ru e Zr podem ser classificados como altamente biocompatíveis (BIESIEKIERSKI *et al.* 2012).

Tabela 2.3 - impacto biológico de alguns elementos com potencial aplicação biomédica. Adaptado e Traduzido de (BIESIEKIERSKI *et al.*, 2012).

Posição Tabela	Elemento	Biocompatível	Carcinogênico	Mutagênico	Genotóxico	Citotóxico	Alergênico	Propensão à corrosão	Outros *	
3d	Ti	Sim	Não	Não	Não	Médio	Não	Não	Não	
	V	Não	Sim	Sim	Sim	Alto	Não Notificado	Não	Não	
	Cr	Não	Não Notificado	Sim	Sim	Alto	Sim	Não	Não	
	Mn	Não	Não	Sim	Não	Alto	Não	Sim	Não	
	Fe	Não	Não	Sim	Não Notificado	Médio	Não	Sim	Não	
	Co	Não	Sim	Sim	Sim	Alto	Sim	Sim	Sim	
	Ni	Não	Sim	Sim	Sim	Alto	Sim	Sim	Sim	
	Cu	Não	Não	Sim	Sim	Alto	Sim	Sim	Sim	
4d	Zr	Sim	Não	Não	Não	Baixo	Não	Não	Não	
	Nb	Sim	Não	Não	Não	Baixo	Não	Não	Não	
	Mo	Não	Não Notificado	Sim	Sim	Baixo	Sim	Sim	Sim	
	Tc	<b>Não - Radioativo -</b>								
	Ru	Sim	Não	Não	Não	Médio	Não	Não	Sim	
	Rh	Não	Sim	Sim	Sim	Alto	Unknown	Não	Não	
	Pd	Não	Sim	Não	Não Notificado	Médio	Sim	Não	Não	
Ag	Não	Não	Não	Não	Alto	Sim	Não	Sim		
5d	Hf	Desconhecido	Desconhecido	Desconhecido	Desconhecido	Médio	Não	Não	Desconhecido	
	Ta	Sim	Não	Não	Não	Baixo	Não	Não	Não	
	W	Não	Sim	Sim	Não	Médio	Não	Sim	Não	
	Re	Desconhecido	Desconhecido	Desconhecido	Desconhecido	Desconhecido	Não	Não	Desconhecido	
	Os	Não	Desconhecido	Sim	Sim	Alto	Não	Sim	Não	
	Ir	Não	Não	Não	Sim	Alto	Não	Não	Sim	
	Pt	Não	Sim	Sim	Sim	Alto	Sim	Não	Não	
Au	Sim	Não	Não	Não	Alto	Não	Não	Não		
Outra	Al	Não	Não	Sim	Não	Baixo	Não	Não	Sim	
	Zn	Não	Não	Não	Não	Alto	Não	Não	Sim	
	Sn	Sim	Não	Não	Não	Baixo	Não	Não	Sim	

Outros\*: Refere-se a problemas como hemólise, efeitos neurológicos e demais.

Outro parâmetro importante é o processo de fabricação para produzir o biomaterial, que deve ser viável em termos de custo e garantir adequada aparência em termos de acabamento superficial e tolerâncias. A Tabela 2.4 mostra alguns processos comumente utilizados no processamento de metais e sua importância na fabricação de implantes.

Tabela 2.4 - Relevância dos processos de fabricação para os biomateriais. Adaptado de: (DAVIS, 2003).

<b>Processamento</b>	<b>Relevância para Biomateriais</b>
<b>Fundição</b>	Importante para metais
<b>Conformação</b>	Importante para metais
<b>Manufatura aditiva</b>	Importante
<b>Soldagem</b>	Importante
<b>Brasagem</b>	Importante
<b>Usinagem</b>	Importante
<b>Metalurgia do pó</b>	Importante para dispositivos específicos
<b>Viabilidade</b>	
<b>Preço do material</b>	Importante
<b>Custo do processamento</b>	Importante
<b>Aparência</b>	Importante somente em aspectos estéticos

Mesmo com um número expressivo de metais e ligas possíveis de serem fabricadas, poucas podem servir para implantes de longa duração. Isso porque um biomaterial deve ser desenvolvido para entrar em contato com o tecido vivo e é imprescindível que o material implantado não tenha efeitos prejudiciais. Segundo (WILLIAMS, 1987), a biocompatibilidade é o termo que abrange todos os aspectos da função do dispositivo, o que também inclui a interação de tecidos e células com o biomaterial.

Recentemente, uma nova classe de ligas metálicas denominadas de ligas de alta entropia tem sido desenvolvida para potencial uso em implantes ósseos e cardiovasculares, as quais podem vir a atender satisfatoriamente estes requisitos.

## **2.2 Ligas de Alta Entropia**

As ligas de alta entropia, *high-entropy alloys (HEAs)*, consiste na adição de cinco ou mais elementos com concentração equiatômica ou próxima disso, que formam soluções sólidas monofásica. A formação de uma solução sólida em vez de compostos intermetálicos entre os átomos dos diferentes metais decorre da configuração de alta entropia da fase em solução sólida (YEH *et al.*, 2004). Portanto, uma das metas mais

importantes na fabricação de ligas de alta entropia é prevenir a criação de fases intermetálicas (YEH, 2014). Exemplo de ligas de alta entropia recentemente desenvolvida para aplicação biomédica incluem as ligas  $TiNbTaZrMo$ ,  $Ti_{2,6}NbTaZrMo$ ,  $Ti_{1,4}Zr_{1,4}Nb_{0,6}Ta_{0,6}Zr_{0,6}$ ,  $Ti_{1,7}NbTaZrMo_{0,5}$ ,  $Ti_{1,5}NbTaZrMo_{0,5}$ ,  $TiZrHfNbTa$ ,  $Ti_{1,5}ZrTa_{0,5}Hf_{0,5}Nb$  e  $TiZrNbTaFe$  (NAGASI et al., 2020). No entanto, quando não ocorre uma solução sólida monofásica, a formação de compostos intermetálicos ou fases amorfas podem ocorrer resultando em ligas multi-elementares, tais como a  $TiZrNbHfSi$  (CALIM et al., 2021).

A partir da definição dos termos utilizados para essa nova classe de materiais, podemos dizer que as ligas de alta entropia são um subgrupo das ligas multicomponentes, as quais compreendem um enorme conjunto de composições metálicas. As ligas de alta entropia foram desenvolvidas com a finalidade de fabricar materiais com uma estrutura cristalina única, formada por uma solução sólida. Uma outra definição de liga de alta entropia vem de pelo menos cinco elementos principais adicionado e que a variação do percentual atômico de cada elemento seja entre 5% e 35% (MIRACLE et al., 2017; MURTY et al., 2014). No entanto, a definição mais utilizada na literatura é aquela que apresenta a entropia configuracional maior ou igual a  $1,5R$  (GAO et al., 2015; TSAI, 2016), definida pela Equação (1) (CHENG et al., 2017).

$$\Delta S_{conf} = -R \sum n_i = X_i \ln X_i \quad \text{Equação (1)}$$

Essa equação representa o cálculo da entropia configuracional em uma solução sólida ideal, sendo  $R$  a constante universal dos gases ( $8,31 \text{ J/kmol}$ ) e  $X_i$  a fração atômica para cada elemento. Ainda que a entropia de uma mistura inclua quatro componentes: configuracional, vibracional, dipolo magnético e densidade eletrônica, a primeira é significativamente superior às outras. Por essa razão, a entropia configuracional é frequentemente utilizada para ilustrar a entropia da liga (MURTY et al., 2014).

De acordo com (LEE et al., 2021), a entropia configuracional é uma grandeza termodinâmica que mede a desordem ou aleatoriedade de um sistema de partículas em termos de suas configurações ou arranjos possíveis. Essa entropia é influenciada pela quantidade, geometria e interação entre as partículas, e é importante em vários ramos da física, química e biologia. A entropia configuracional é geralmente calculada usando métodos estatísticos ou computacionais (LEE et al., 2021).

Muitas ligas de alta entropia vem apresentando propriedades promissoras, como: alta resistência mecânica, resistência ao desgaste, alta estabilidade térmica, alta resistência à fluência e resistência à oxidação (PAUL *et al.*, 2017). Existem quatro principais efeitos que um sistema de alta entropia causam sobre uma estrutura cristalina, onde muitas dessas propriedades mencionadas estão relacionadas. Esses efeitos são utilizados para caracterizar a origem das propriedades das ligas de alta entropia, são chamados: Efeito da alta entropia; Efeito da distorção da rede cristalina; Efeito da difusão lenta e o Efeito coquetel (YE *et al.*, 2016).

A formação de fases em um sistema, causada pela alta entropia, é caracterizada pela variação da energia livre de Gibbs na mistura ( $\Delta G_{mix}$ ). Em uma combinação de elementos distintos, pode-se formar uma nova fase se a energia livre de Gibbs dessa nova fase for inferior à dos elementos isolados. As diversas fases no sistema vão competir para diminuir a energia livre, sendo que a fase com o valor mais negativo de  $\Delta G_{mix}$  será mais favorecida termodinamicamente. A Equação (2) define a energia livre de Gibbs para uma mistura.

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

Nessa equação  $\Delta H_{mix}$  e  $\Delta S_{mix}$  representam a entalpia e entropia de mistura e  $T$  a temperatura absoluta. Para que haja uma solução sólida ideal, a entalpia de mistura deve ser igual a zero ( $\Delta H_{ss} = 0$ ) e neste caso é possível representar a Equação (1) de entropia configuracional como ( $\Delta S_{ss} = \Delta S_{conf}$ ). Ao ser perfeitamente ordenada, a fase intermetálica tem sua entropia de mistura igual a zero ( $\Delta S_{IM} = 0$ ), fazendo com que a variação da energia de Gibbs na fase intermetálica ( $\Delta G_{IM}$ ) corresponda diretamente à entalpia de formação dessa fase ( $\Delta H_{IM}$ ). Portanto, a criação de uma solução sólida ou uma fase intermetálica é definida pela competição entre os valores  $\Delta H_{IM}$  e  $-T\Delta S_{ss}$ , onde o mais favorecido termodinamicamente é o que tem o valor mais negativo (MURTY *et al.*, 2014). Em uma liga composta por cinco elementos e proporções equilibradas, a entropia configuracional é de 1,61R, um valor considerado elevado o suficiente para rivalizar com a entalpia de formação de compostos intermetálicos estáveis, como NiAl e TiAl, levando em conta a influência da temperatura durante a solidificação (CHEN *et al.*, 2018a; GAO *et al.*, 2015; GEORGE *et al.*, 2019).

A alta entropia é vista como a característica mais instigante para o estudo dessas ligas, pois impede a criação de fases intermetálicas, dando preferência à criação de fases

sólidas com estruturas simples (PEŠIČKA *et al.*, 2018). É importante enfatizar que esses cálculos são apresentados sob condições ideais, o que, para a maioria das ligas, não corresponde à realidade. Sabe-se que outros fatores, como a concentração de elétrons de valência e a diferença de tamanho atômico, têm um papel crucial na criação de ligas de alta entropia, contribuindo de alguma maneira para a entalpia e a entropia de formação da mistura. Este efeito está intrinsecamente ligado à estabilidade térmica do material, pois quanto mais alta a T, maior é o termo entrópico para a energia livre de Gibbs (CHEN *et al.*, 2018b; MIRACLE *et al.*, 2017).

A influência da distorção na rede cristalina leva em conta que a fase preferencial criada é uma solução sólida e que cada átomo distinto na liga possui a mesma chance de ocupar cada um dos locais atômicos da estrutura cristalina. No entanto, uma discrepância de tamanho entre os átomos pode resultar em grandes distorções na rede cristalina, impactando o parâmetro da rede de forma semelhante, conforme ilustrado na representação esquemática da Figura 2.1 (PEŠIČKA *et al.*, 2018; PICKERING *et al.*, 2016).

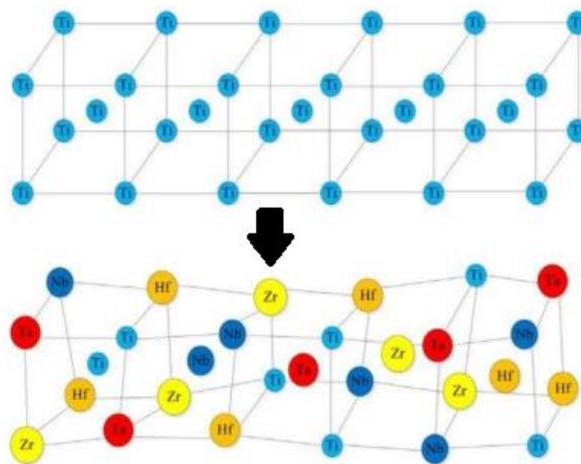


Figura 2.1 - Distorção do parâmetro de rede em ligas de alta entropia (WANG *et al.*, 2017).

A distorção no parâmetro de rede é mais acentuada nestes tipos de ligas em comparação com as ligas convencionais, contribuindo para o aumento da resistência mecânica, devido à redução da movimentação de discordâncias provocada pela tensão dessas distorções. A distorção da rede cristalina é comumente empregada para elucidar as características mecânicas de várias ligas e é sugerida como um dos critérios para a

criação de novas ligas focadas em características específicas (TODA-CARABALLO *et al.*, 2016).

Sendo assim podemos dizer que uma das principais motivações que nos leva ao estudo das ligas de alta entropia tem sido pelo fato de que há uma imensa variedade de composições e isso implica em uma gama de propriedades podendo ser obtidas ligas que sejam capazes de suprir necessidades específicas.

### 2.2.1 Ligas de alta entropia para uso como biomaterial

O estudo das ligas de alta entropia para uso como biomaterial foi iniciada pela liga TiNbTaZrMo, de composição equiatômica, e obtida por fundição em arco voltaico (NAGASE *et al.*, 2018; TODAI *et al.*, 2017). Tal liga na condição bruta (BF) apresenta microestrutura contendo duas fases cúbicas de corpo centrado (CCC), e um posterior tratamento térmico resultou em propriedades mecânicas e de biocompatibilidade superiores às da liga no estado fundido e comparados a outros biomateriais normalmente utilizados, o que demonstra que a liga TiNbTaZrMo tem grande potencial para uso como biomaterial metálico. Kumar *et al* (2023) ao avaliar a análise microestrutural da liga TiNbTaMoZr equiatômica (Figura 2.2) observou que esta consiste em estrutura dendrítica e interdendrítica fina com duas fases principais e secundárias de estrutura CCC (KUMAR *et al.*, 2023).

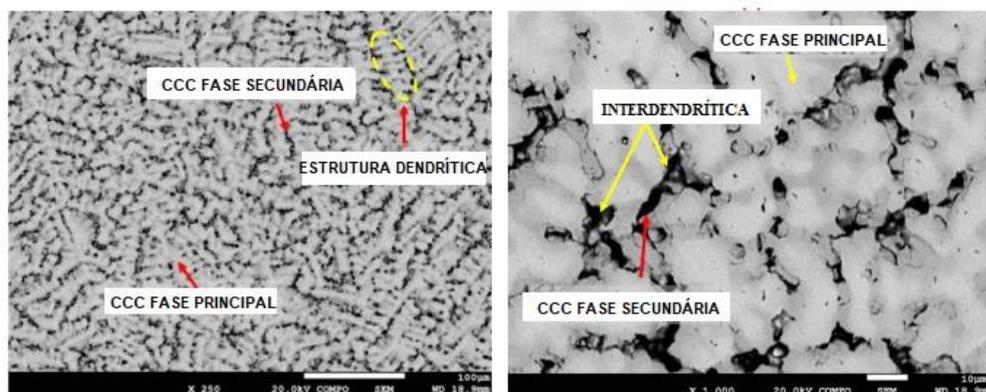


Figura 2.2– Imagens de microscopia de luz visível (MLV) da liga Ti-Ta-Nb-Zr-Mo (KUMAR *et al.*, 2023).

Em um estudo realizado por (BORTOLAN *et al.*, 2010), a fim de estimar o potencial uso em implantes de ligas baseadas no sistema TiNbTaMoZr, foram realizados ensaios de microindentação instrumentada. A dureza (H) e o módulo de elasticidade (E) foram determinados e atingiram valores médios de  $5,8 \pm 1,1$  GPa e  $62,1 \pm 12,0$  GPa, respectivamente. Em relação à dureza, esse valor é superior aos relatados para HEAs semelhantes, tais como NbTaMoV (4,9 GPa), MoNbTaVW (5,3 GPa), NbTiV<sub>2</sub>Zr (3,0 GPa), AlMo<sub>0,5</sub>NbTa<sub>0,5</sub>TiZr (5,8 GPa) e até mesmo a TiNbTaMoZr (4,9 GPa). Esses valores de dureza foram significativamente menores do que os obtidos por (BORTOLAN *et al.*, 2010) o que pode ser atribuído a diferenças composicionais, sendo que quanto mais homogênea é a liga maior o efeito de endurecimento por solução sólida. Além disso, os reduzidos tamanhos de grão alcançados (aproximadamente 1–2  $\mu\text{m}$  vs. 100  $\mu\text{m}$ ) poderia exercer alguma influência no aumento da dureza. Assim, a alta dureza constitui uma característica essencial do implante ósseo permanente feito de materiais metálicos (BORTOLAN *et al.*, 2010).

(NORMAND *et al.*, 2020) avaliou o módulo de elasticidade da liga TiNbTaMoZr tendo obtido um valor de 62,1 GPa. Este valor é inferior ao Ti-CP e à tradicional liga de titânio usada em implantes, a liga Ti-6Al-4V, cujos valores de módulo de elasticidade ficam em torno de 100 e 110 GPa, respectivamente. Sabe-se que muitas ligas de titânio tipo beta utilizam os elementos estabilizadores de fase beta, Nb, Ta e Mo, para reduzir o módulo de elasticidade e, conseqüentemente, minimizar o fenômeno prejudicial de blindagem de tensão, conhecido como *Stress-Shielding*. Essas ligas de titânio tipo  $\beta$  exibem módulo de elasticidade de aproximadamente 60 GPa, o que é semelhante ao do material HEA baseado no sistema TNTMZ desenvolvido no estudo de (NORMAND *et al.*, 2020). É importante notar que, embora este material HEA à base de TiNbTaMoZr seja destinado a implantes de substituição óssea e algumas das propriedades mecânicas mais importantes sejam a dureza e o módulo de elasticidade, para melhores desempenhos mecânicos uma alta resistência ao escoamento, ductilidade e outras propriedades são sempre bem vindas (NORMAND *et al.*, 2020).

A Tabela 2.5 compara o módulo de elasticidade das ligas mais utilizadas como biomateriais e algumas ligas de alta entropia, em referência ao módulo de elasticidade ósseo.

Tabela 2.5 - Módulo de elasticidade de alguns materiais. Adaptado de: (BARTOLO *et al.*, 2012; RATNER *et al.*, 2004; XIANG *et al.*, 2023; KUMAR *et al.*, 2023; ASM INTERNACIONAL, 2000).

MATERIAL	MÓDULO DE ELASTICIDADE (GPa)
Osso	17-35
Ti-6Al-4V	116-120
Aço inoxidável 304	190-225
Aço inoxidável 316L	195-105
CoCr (ASTM F75)	210-253(248)
TiZrNbTaMo	153
TiZrNbTa	116
TiNbTaZrMo	62

(XIANG *et al.*, 2022) estudou ligas HEAs TiZrNbTa em proporções equiatômica e não-equiatômica. A partir da análise da microestrutura por microscopia eletrônica e difração de raios-X foi evidenciado que as ligas de HEAs TiZrNbTa equiatômica e não-equiatômica são ambas bifásicas, com tamanhos de grão em nanoescala. Sendo, portanto, considerada segundo os autores a composição ideal devido às suas excelentes propriedades mecânicas (XIANG *et al.*, 2022).

A avaliação da biocompatibilidade *in-vitro* de ligas TiTaNbMoZr equiatômica visando aplicação para implantes de joelho foi recentemente reportada por (KUMAR *et al.*, 2023). A análise de liberação de íons em solução de fluido corporal simulado (SBF) ajustado em diferentes valores de pH (4,4; 5,4; e 7,4) por períodos de imersão de 1, 3 e 7 semanas foi realizado e os valores médios globais de íons de Ti, Ta, Nb, Mo e Zr liberados foram de 37; 26; 57; 38; e 28 ppb, respectivamente. Além disso, a liberação de íons mostrou-se dependente do valor de pH da solução e duração do tempo de imersão. Além disso, a liga TiTaNbMoZr mostrou excelente biocompatibilidade em termos de avaliação da viabilidade celular (KUMAR *et al.*, 2023).

O comportamento à corrosão da liga TiTaNbMoZr também foi avaliado neste mesmo trabalho por KUMAR *et al.*, 2023, sendo evidenciado a ausência de transição ativa-passiva na mudança da reação catódica para anódica nas curvas de polarização evidenciando sua ótima resistência à corrosão. Tal comportamento foi atribuído aos elementos constituintes Nb, Zr e Ta, que formam na superfície resistentes camadas óxida

passiva ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{NbO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TaO}_2$  e  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) e confirmados por análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva e por difração de raios-X. O aumento do valor de pH da solução (de 4,4 para 7,4) resultou na redução do potencial de corrosão e aumento na densidade da corrente de corrosão, o que resulta em um incremento na taxa de corrosão, concluindo assim que a liga equiatômica TiTaNbMoZr tem melhor resistência à corrosão em menor valor de pH. Apesar dos resultados promissores quanto à viabilidade celular, liberação de íons e comportamento à corrosão, outras investigações são necessárias para estudar as interações da liga TiTaNbMoZr com ossos e tecidos humanos (KUMAR *et al.*, 2023).

O tratamento térmico em ligas de alta entropia permite homogeneizar e modificar a microestrutura da liga, culminando na alteração de suas propriedades mecânicas. Esses tratamentos envolvem a exposição do material a altas temperaturas por períodos de tempo variados com o subsequente resfriamento, que pode ser lento ou rápido, dependendo do tipo e propósito do tratamento térmico. Os principais tipos de tratamentos térmico incluem recozimento, solubilização com têmpera e envelhecimento. O tratamento de recozimento é um tratamento térmico que envolve a exposição do material a uma temperatura elevada com o subsequente resfriamento em forno ou ao ar e é usado para melhorar a ductilidade e a tenacidade do material. Um estudo realizado em uma liga TiZrNbTaMo mostrou que o tratamento de recozimento a 900 °C melhorou a ductilidade do material (TAN *et al.*, 2020).

O tratamento de solubilização com têmpera é um tratamento térmico que envolve a exposição do material a uma temperatura elevada com o subsequente resfriamento rápido do material para melhorar sua resistência mecânica. Um estudo realizado em uma liga TiZrNbTaMo mostrou que o tratamento de solubilização com têmpera em água melhorou significativamente a resistência à fadiga do material (YU *et al.*, 2020). Além disso, o tratamento de solubilização permite dissolver as fases precipitadas e melhorar a homogeneidade química do material. Um estudo realizado em uma liga TiZrNbTaMo mostrou que o tratamento de solubilização a 1200 °C melhorou a homogeneidade química e a resistência à corrosão do material (LIU *et al.*, 2019).

### 2.3. Modificação Superficial dos Biomateriais

A modificação superficial dos biomateriais tem como objetivo melhorar a biocompatibilidade, não alterando as propriedades do volume, tornando um aspecto relevante no desenvolvimento de materiais para este fim (PARK, 1984; SILVER, 1994; KIM *et. al.*, 2000).

Quando ocorre o contato de um biomaterial com o fluido corpóreo ocorre uma série de reações químicas e biológicas que alteram a sua superfície, com o intuito de adequá-la para melhor colonização do tecido. A superfície do biomaterial pode ser alterada de acordo com as propriedades biológicas do ambiente onde o implante será colocado, possibilitando a melhoria da biocompatibilidade, bioatividade (a capacidade de certos materiais de participar de reações biológicas específicas) e osseointegração (a ancoragem de um implante no tecido ósseo, permitindo que ele suporte carga funcional).

A superfície do implante é a primeira a interagir com o ambiente após a sua implantação, e suas características desempenham um papel crucial na interação com os tecidos humanos (ALVES *et al.*, 2013), e desempenha um papel crucial na resposta biológica após a inserção do implante (ALVES *et al.*, 2015). Portanto, assegurar que essa superfície seja biocompatível e bioativa pode aumentar as possibilidades de êxito nos implantes. Outro aspecto relevante é a resistência à tribocorrosão, resultante da degradação causada por desgaste químico e mecânico (TOPTAN *et al.*, 2015), que também está ligada às propriedades da superfície.

O desenvolvimento de biomateriais com superfícies apresentando micro ou nanotopografia tem sido amplamente estudados nos últimos anos, as quais são adequadas para interagir com as funções celulares, podendo imitar suas funções naturais. Por exemplo, os materiais nanoestruturados desempenham um papel fundamental na pesquisa em implantes e *stents* devido à similaridade com as características nanométricas do osso, tais como fibrilas de colágeno nanoestruturadas e nanocristais de apatita (WU *et al.*, 2014). As superfícies nanoestruturadas podem imitar a organização do osso e podem ser utilizados como *scaffolds* em engenharia de tecidos com o intuito de auxiliar a regeneração óssea (CHU *et al.*, 2013; ZHAO *et al.*, 2012). Dos tipos de nanomateriais baseados no dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) podemos encontrar nanopartículas, nanofolhas, nanofibras, nanobastões e nanotubos, os quais podem ser obtidos por diferentes métodos

de preparação, tais como: processo sol-gel, hidrotérmico e por anodização (KULKARNI *et al.*, 2015).

As ligas de alta entropia têm atraído atenção significativa nas últimas décadas devido às suas propriedades mecânicas e químicas. Entre elas, as ligas de alta entropia baseado em titânio têm ganhado destaque, devido à sua alta resistência mecânica, excelente resistência à corrosão e boa biocompatibilidade. No entanto, a modificação de superfícies dessas ligas para melhorar suas propriedades ainda é uma área de incipiente desenvolvimento. As técnicas de modificação de superfícies em ligas de alta entropia baseadas em titânio incluem a deposição de filmes finos e tratamentos químicos (ZHANG *et al.*, 2019).

A deposição de filmes finos pode ser realizada por deposição física a vapor (PVD) e deposição química a vapor (CVD). A deposição física a vapor é uma técnica em que um material de revestimento é evaporado em um vácuo e, em seguida, condensado sobre a superfície do material a ser revestido. A deposição de filmes finos por PVD é uma técnica comum para modificar as propriedades superficiais das ligas de alta entropia. Um estudo recente realizado em uma liga TiZrNbTaMo mostrou que a deposição de filmes finos de nitreto de titânio (TiN) por PVD melhorou significativamente a resistência à corrosão do material (ZHANG *et al.*, 2019).

A deposição química a vapor é outra técnica que pode ser usada para depositar filmes finos em materiais. O processo de CVD envolve a reação química de precursores gasosos na superfície do material a ser revestido, formando um filme fino. Um estudo realizado em uma liga TiAlCrNbY mostrou que a deposição de filmes finos de nitreto de titânio (TiN) por CVD melhorou a resistência à abrasão e a dureza superficial do material (LI *et al.*, 2019).

Os tratamentos químicos envolvem a exposição do material a soluções químicas que alteram a composição química superficial. Existem vários tipos de tratamentos químicos, dentre os quais se destacam a anodização, oxidação e passivação. A anodização é um tratamento químico que envolve a imersão do material em um eletrólito e a aplicação de uma corrente elétrica para formar uma camada de óxido na superfície do material, ela depende diretamente do potencial aplicado e tempo de anodização, assim como do tipo e concentração da solução.

A oxidação é um tratamento químico que envolve a exposição do material a uma atmosfera oxidante para formar uma camada de óxido na superfície do material. Por outro lado, o tratamento de passivação envolve a imersão do material em uma solução ácida para que seja formada a camada de óxido na superfície do material. Um estudo realizado em uma liga TiAlCrNbY mostrou que a passivação em uma solução de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub> 40%) com temperatura de 25° e 40° C e tempo de imersão de 5, 15 e 30 minutos melhorou a resistência à corrosão do material (LIU *et al.*, 2020).

### 2.3.1 Anodização

O processo de anodização é realizado pela aplicação de um potencial moderado na amostra imersa em solução que contenha eletrólitos ácidos ou neutro por variados períodos de tempo. Utilizando-se uma fonte de corrente contínua, o terminal positivo é conectado ao metal (ânodo), enquanto o terminal negativo é conectado a um contra-eletródo de platina ou carbono (cátodo), estando ambos imersos no banho eletrolítico (GRIMES *et al.*, 2009).

Em geral, a anodização é uma técnica de tratamento de superfície aplicável a metais que são capazes de formar uma camada de óxido estável e aderente em sua superfície quando expostos a um eletrólito (ALI *et al.*, 2021). Alguns dos metais mais comuns que são passíveis de anodização incluem alumínio, magnésio, titânio, nióbio, tântalo, zircônio, háfnio e outros metais que possuem alta reatividade química com o oxigênio (LU *et al.*, 2019). Dentre esses metais, o alumínio é o mais comumente anodizado devido à sua alta reatividade e facilidade de formação de uma camada de óxido aderente e resistente à corrosão (ALI *et al.*, 2021). Além disso, o alumínio é amplamente utilizado na indústria, o que torna a anodização uma técnica de tratamento de superfície muito comum. Vale ressaltar que nem todos os metais são adequados para a anodização. Por exemplo, metais como ferro e cobre não formam uma camada de óxido estável em sua superfície e, portanto, não são adequados para a anodização (MOULDER *et al.*, 1995).

Antes de serem submetidas ao processo de anodização, as amostras podem ser submetidas a pré-tratamentos, conhecidos como decapagem. O objetivo é conseguir uma superfície completamente limpa, isenta de impurezas e óxidos, com o intuito de aprimorar

a aderência e a qualidade da camada de óxido formada (CHEN *et al.*, 2017). As fases de pré-tratamento, que envolvem ataques alcalinos e ácidos, são comumente empregadas em ligas de Al. Elas modificam a microestrutura e a composição química da camada superficial, contribuindo para uma superfície mais uniforme para a aplicação do processo de anodização (SHI *et al.*, 2006). Assim, a anodização é um método crucial para o tratamento de superfícies de metais específicos, tais como o alumínio e o titânio, com potencial para aprimorar a resistência à corrosão e a biocompatibilidade desses materiais (ALI *et al.*, 2021; WANG *et al.* 2020).

A camada de óxido formada por anodização pode apresentar-se na forma de nanotubos dependendo das condições operacionais empregadas. Nanotubos são estruturas cilíndricas com diâmetro na ordem de nanômetros, formados por camadas de átomos ou moléculas dispostos em estrutura helicoidal ou espiral. Essas estruturas apresentam adequadas propriedades mecânicas, elétricas e ópticas, que podem ser exploradas em diversas aplicações, como em sensores, dispositivos eletrônicos e medicina regenerativa. Além disso, os nanotubos podem ser incorporados com outros materiais para melhorar algumas de suas propriedades, tais como a resistência mecânica e condutividade elétrica. Nanotubos de TiO<sub>2</sub> obtidos por anodização tem sido extensivamente estudado nos últimos 20 anos, principalmente devido a sua alta eficiência na conversão de energia solar em eletricidade, boa estabilidade química, baixo custo e alta biocompatibilidade (NAIR *et al.*, 2010; WANG *et al.* 2020) com notável avanço no desenvolvimento de ligas de titânio com superfícies nanoestruturadas para aplicações biomédicas.

A formação de nanotubos de TiO<sub>2</sub> por anodização é altamente influenciada por fatores operacionais, incluindo potencial, temperatura, tempo de anodização, composição do eletrólito e teor de fluoreto, composição do substrato e fases microestruturais (UZUNOGLU *et al.*, 2017). Segundo estudos, o aumento do potencial leva a um aumento no comprimento e diâmetro dos nanotubos (LI *et al.*, 2019; XU *et al.*, 2016). Enquanto elevadas temperaturas propicia um diâmetro maior dos tubos (CHEN *et al.*, 2016).

O tempo de anodização é um parâmetro importante que tem influência direta na morfologia dos nanotubos de TiO<sub>2</sub>, sobretudo no que diz respeito à formação dos nanotubos e a espessura da camada óxida (ZHAO *et al.*, 2007). Em um potencial fixo e variando-se o tempo de anodização é possível notar alterações na morfologia da nanoestrutura, evoluindo de nanoporo à nanotubo. Empregando tempos de anodização relativamente curtos, a superfície é atacada e poros são formados devido à dissolução da

densa camada óxida. Com o aumento do tempo de anodização há a formação de nanotubos auto-organizados, que posteriormente aumenta em comprimento (LAI *et al.*, 2009). Desta forma, quanto maior o tempo de anodização mais espessa será a camada dos nanotubos (LAI *et al.*, 2009; GHICOV *et al.*, 2005). A tempo de anodização podem variar de alguns minutos ou por algumas horas, dependendo do substrato utilizado e resultado esperado.

A composição química do eletrólito afeta diretamente a formação e morfologia da camada nanoestruturada. Além disso, o teor de fluoreto no eletrólito, espécie importante para formação da camada óxida nanoestruturada, também pode afetar a formação e morfologia dos nanotubos (LI *et al.*, 2019).

Os aspectos relacionados ao substrato referem-se à condição superficial, composição química e microestrutura. De acordo com (UZUNOGLU *et al.*, 2017) substratos mais porosos tendem a resultar em nanotubos mais uniformes. Assim como, a camada nanoestruturada formada na superfície de ligas apresentando determinados elementos e fases microestruturais pode resultar na formação de nanotubos mais uniformes e densos (LI *et al.*, 2020).

(DAS *et al.*, 2009) estudou o crescimento de nanotubos em substratos de Ti-CP utilizando solução eletrolítica a base de ácido sulfúrico e ácido acético, com potencial aplicado de 20 V e variados tempos de anodização. A Tabela 2.6 mostra os resultados obtidos em termos de parâmetros dimensionais dos tubos, indicando o aumento da espessura da parede e comprimento da camada para maiores tempos de anodização.

Tabela 2.6 - Tempo de anodização e dimensões dos nanotubos. Adaptado de: (DAS *et al.*, 2009).

<b>Tempo de anodização</b>	<b>Diâmetro interno (nm)</b>	<b>Espessura da parede (nm)</b>	<b>Comprimento (nm)</b>
2 horas	54 ± 5	39 ± 5	288 ± 35
4 horas	51 ± 11	50 ± 5	600 ± 48

(XIANG *et al.*, 2022) avaliou a modificação superficial da liga de alta entropia TiZrNbTa por anodização em eletrólito composto de 0,5 M de NH<sub>4</sub>F e 15% H<sub>2</sub>O (% v/v) em etilenoglicol à 60 V por tempos de 0,5 min, 1 min e 2 min e constatou três diferentes

morfologias em função do estágio do processo de anodização (Figura 2.3). Para tempos curto de anodização (0,5 min), duas diferentes estruturas são observadas, uma completamente insolúvel e outra de formação de nanotubos de óxidos metálicos (MOxs) onde M= Ti, Zr, Nb e Ta com nanoporos e características nanotubulares de paredes espessas na região rebaixada (Figura 2.3a). A existência dessas duas estruturas diferentes na superfície da liga pode ser atribuída às composições químicas distintas das fases microestruturais presentes na liga TiZrNbTa. Quando o tempo de oxidação anódica é de 1 min, os NTs de MOxs estão totalmente formados e têm paredes mais finas em comparação ao período anterior, conforme mostrado na Figura 2.3b. No entanto, pequenas estruturas semelhantes a ilhas estão presentes nesta condição de anodização, com presença de nanoporos em fase de crescimento (região destacada em azul na figura 2.3b). Quando o tempo de anodização atinge 2 min, os NTs de MOxs cobrem completamente a superfície da liga TiZrNbTa (Figura 2.3c). No entanto, em maiores magnificações é possível constatar regiões com presença de aglomerados de micro-poços (destacada em pontilhados laranja) formando-se ilhas (Figura 2.3d-e). Análise de composição química revelou que as ilhas são ricas nos elementos Nb-Ta, enquanto os NTs de MOxs apresentam majoritariamente os elementos Ti e Zr. A cristalização dos NTs pelo tratamento térmico realizado à 350 °C por 1 h não alterou a morfologia nanoarquitetada, e nenhuma evidência de colapso ou desintegração foi observada (Figura 2.3f) (XIANG *et al.*, 2022).

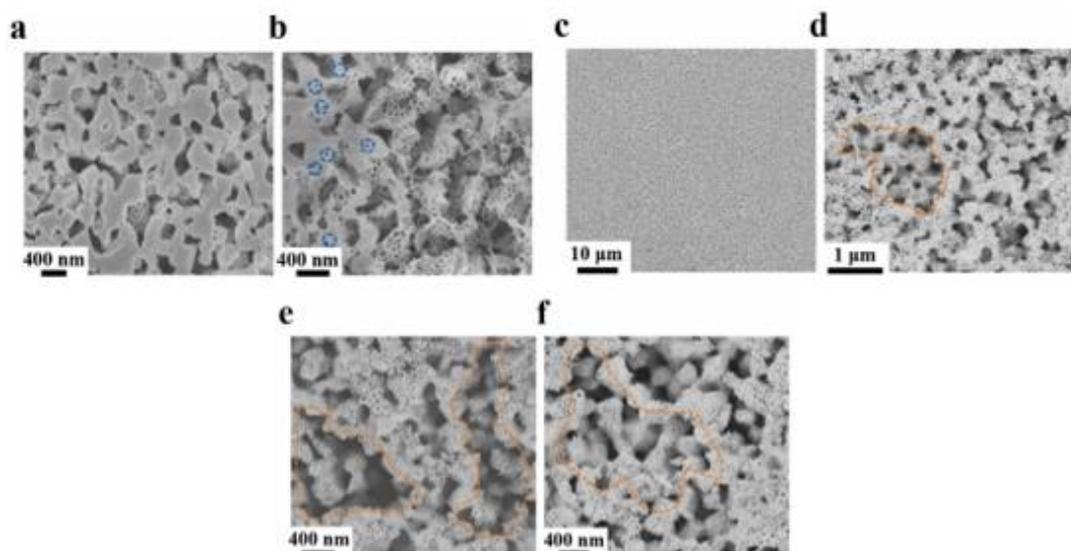


Figura 2.3 – Imagens de MEV da superfície da liga TiZrNbTa após anodização à 60 V por tempos de 0,5 min (a), 1 min (b) e 2 min (ce); após cristalização à 350 °C por 1 h (f) (XIANG *et al.*, 2022).

Segundo os autores, o mecanismo de formação das nanoestruturas esquematizado na Figura 2.4 decorre da ação de um campo elétrico externo, onde íons M (M = Ti, Zr, Nb e Ta) são originados do substrato TiZrNbTa e migram na direção do eletrólito, onde o complexo M-hexafluoreto estável é formado devido à combinação de M com íons fluoreto. Os íons  $F^-$  migram para o ânodo, assim como outros ânions que são produzidos pela dissociação da água, como o  $O^{2-}$  e  $OH^-$ . No cátodo, há produção de bolhas de hidrogênio e bolhas de oxigênio são observadas no ânodo (XIANG *et al.*, 2022).

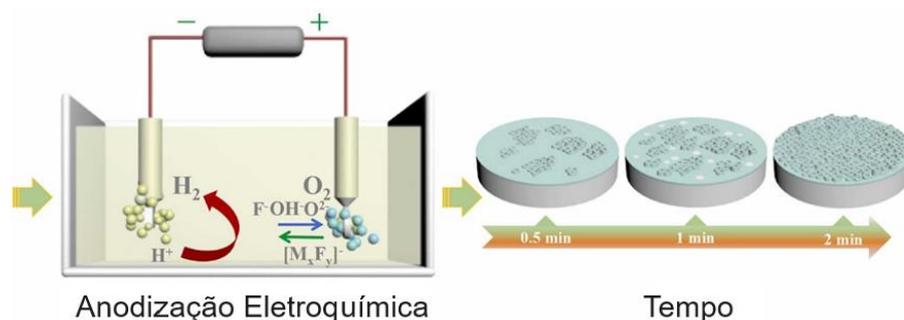


Figura 2.4 – Diagrama esquemático do processo de anodização e mecanismo presente para formação de nanoestruturas obtidas à 60 V em diferentes tempos de anodização (0,5 min, 1 min e 2 min) (XIANG *et al.*, 2022).

(BERGER *et al.*, 2021) anodizou a liga TiNbZrHfTa, na condição solubilizada a 790 °C por 1 h e resfriada em água, em eletrólito contendo 75% de glicerol, 25% de água destilada e solução 0,25 M de  $NH_4F$  em diferentes potenciais (5 a 30 V) e tempos de anodização (0,5 a 2 h), obtendo a melhor condição em potencial de 10 V por 2 h, o qual resultou em morfologia nanotubular ordenada e aderente ao substrato. O emprego de potenciais reduzidos (5 V) mesmo que por longo tempo de anodização (2 h) não são suficientes para a formação de nanotubos, sendo observada apenas a presença de uma camada óxida fina e compacta, com espessura em torno de 300 nm (Figura 2.5a).

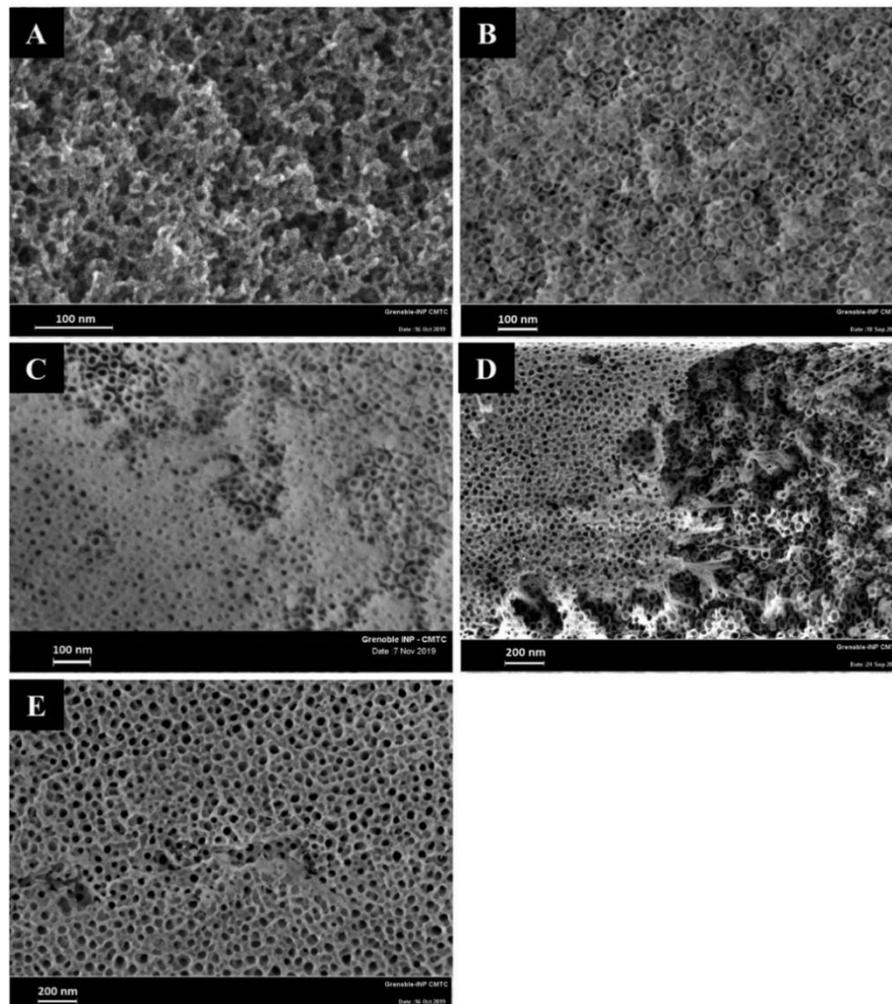


Figura 2.5 – Imagens MEV de HEA TiNbZrHfTa anodizado nos potenciais e tempos de (a) 5 V-2 h, (b) 10 V-2 h, (c) 15 V-2 h, (d) 20 V-2 h e (e) 30 V-2 h (BERGER *et al.*, 2021).

A partir do potencial aplicado de 10 V e tempo de anodização de 2 h (Figura 2.5b) os autores observaram a presença de uma camada de nanotubos com comprimento de cerca de 1,5  $\mu\text{m}$ , combinado com uma camada óxida aleatória e dispersa desordenada na região superior dos nanotubos, causando o bloqueio parcial dos tubos. A partir da condição de 15 V por 2 h (Figura 2.5c) algumas regiões no topo dos nanotubos ficaram conectadas por uma camada contínua cobrindo parte dos tubos, formando uma nova morfologia de nanoporos. Para a condição de 20 V por 2 h (Figura 2.5d) a fração de regiões contendo estes nanoporos aumenta, sendo inteiramente substituída pela morfologia dos nanoporos ao aplicar um potencial de 30 V por 2 h (Figura 2.5e). O comprimento médio da camada para 20 V/2 h foi de 4,5  $\mu\text{m}$  e para 30 V/2 h foi de 6,5  $\mu\text{m}$ . Vale ressaltar que o comprimento dos nanotubos/nanoporos alcançados para a HEA

TiNbZrHfTa é maior quando comparada com ligas geralmente estudadas para uso biomédico e anodizadas nas mesmas condições, como as ligas de Ti puro, Ti6Al4V, Ti6Al7Nb, TNZ e TNZT. Além disso, o aumento do potencial aplicado foi responsável pelo aumento dos diâmetros interno e externo dos nanotubos e pelo aumento do diâmetro dos nanoporos, como pode ser observado pelos valores sumarizados na Tabela 2.7. Normalmente, o aumento do potencial aplicado durante o processo de anodização tende a aumentar praticamente todas as dimensões da estrutura dos tubos (BERGER *et al.*, 2021).

Tabela 2.7 - Dimensões médias para cada potencial aplicado na anodização da liga TiNbZrHfTa por 2h. Adaptado de: (BERGER *et al.*, 2021).

	<b>Potencial Aplicado [V]</b>				
	<b>5V</b>	<b>10V</b>	<b>15V</b>	<b>20V</b>	<b>30V</b>
<b>Comprimento [nm]</b>	300	1500	2400	4500	6500
<b>Diâmetro externo [nm]</b>	-	34	45	60	80
<b>Diâmetro interno [nm]</b>	-	22	30	44	-
<b>Espessura da parede [nm]</b>	-	6	7,5	8	-
<b>Diâmetro do nanoporo [nm]</b>	-	-	16	30	40

A formação de nanotubos ou nanoporos já foi discutida por vários autores. Alguns dos fatores que levam a uma certa morfologia estão relacionados a (I) Diferença microestrutural do substrato e diferentes fases presentes. Em trabalhos recentes, observa-se que nas mesmas condições, geralmente em ligas de Ti, a fase alfa tende a formar nanotubos, enquanto a fase beta tende a formar nanoporos (MINAGAR *et al.*, 2012, PÉREZ *et al.*, 2019). No entanto, substratos contendo fases ricas nos elementos Hf e Zr levam à formação de nanotubos, enquanto camadas nanoporosas são verificadas em fases contendo os elementos Nb e Ta (CHOI *et al.*, 2006, 2007); (II) Rugosidade do substrato, sendo que em superfícies polidas, como no caso de um processo de eletropolimento, nota-se a tendência de formar uma camada fina, estável e uniforme de nanoporos, e em superfícies rugosas tendem a formar nanotubos (LI *et al.*, 2018, SHIN *et al.*, 2008); (III) Fatores relacionados ao eletrólito, como natureza, pH, temperatura, concentração de íons F<sup>-</sup> e teor de água, em que as maiores concentrações de íons F<sup>-</sup> e teores de água aumentam

a condutividade do eletrólito, resultando em uma tendência aumentada para formar nanotubos, enquanto um eletrólito envelhecido causa uma diminuição em O e um aumento no teor de TiF, levando à formação de nanoporos (REGONINI *et al.*, 2013, MINAGAR *et al.*, 2012, LI *et al.*, 2018) e (IV) Variáveis operacionais como potencial e tempo de anodização, em que potenciais mais altos e tempos mais curtos tendem a formar nanoporos.

(TSUCHIYA *et al.*, 2006) relataram a formação de estruturas nanotubulares na liga TiNbZrTa. Eles indicaram que os íons F<sup>-</sup> atacam a camada de óxido compacta no início do processo de anodização nas regiões de defeitos superficiais, gerando uma camada de nanoporos. O processo continua com a formação ordenada de nanotubos na parte inferior e, com o tempo, a camada superior de nanoporos se dissolve. Nos casos em que a camada de nanoporos está ausente e se dissolve rapidamente, a região superior dos nanotubos é excessivamente atacada, causando a formação desordenada de uma estrutura chamada *nanograss*. Em alguns trabalhos (LI *et al.*, 2018, SEYEUX *et al.*, 2009) realizado em ligas de Ti, foi demonstrado que a camada de nanoporos permanece para superfícies com baixa rugosidade (polida) até o final do processo. (TSUCHIYA *et al.*, 2006) observou ambas as morfologias variando o potencial de anodização, e notou que quanto maior o potencial aplicado, maior a tendência de se obter uma morfologia de nanoporo, muito provavelmente porque um potencial maior permite a formação de paredes nanotubulares mais espessas. Portanto, pode-se inferir que o aumento do potencial aplicado gera uma estrutura de paredes mais espessas, garantindo maior estabilidade à camada de nanoporos com menor dissolução.

Além do potencial aplicado, outros fatores podem interferir na permanência da camada de nanoporos e reduzir sua dissolução. Por exemplo, a formação de determinados óxidos metálicos de baixa dissolubilidade no eletrólito e a formação de uma camada cristalina em vez da amorfa. Normalmente, um alto potencial (superior a 20 V) durante o processo de anodização em Ti puro pode induzir a cristalização da camada óxida (MACAK *et al.*, 2007), por outro lado, longo tempo de anodização pode resultar em maior dissolução da camada de nanoporos, como observado no estudo de (TSUCHIYA *et al.*, 2006) onde a camada de nanoporos se dissolveu completamente com o aumento do tempo de anodização. Por outro lado, no estudo de (BERGER *et al.*, 2021) com a liga TiNbZrHfTa anodizada à 30 V, a camada de nanoporos apresentou alta estabilidade, e a espessura média atingida foi de 90 nm em ambos os tempos de anodização (0,5 h e 2 h),

mostrando que o potencial aplicado teve uma influência mais substancial do que o tempo de anodização para a decisão da morfologia. A Figura 2.6 mostra imagens de MEV da região superior dos nanoporos formados a um potencial aplicado de 30 V e tempo de anodização de 0,5 h (Figura 2.6a) e 2 h (Figura 2.6b), revelando a camada de nanoporos acima dos nanotubos, indicando a alta estabilidade desta camada e sua permanência até o final do processo de anodização.

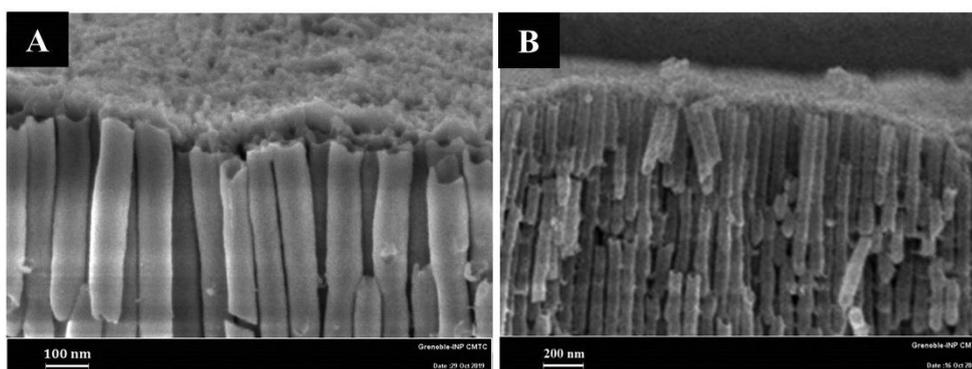


Figura 2.6 – Imagens de MEV da seção transversal da morfologia dos nanoporos mostrando a região superior formada a 30 V para os tempos de anodização de a) 0,5 h e b) 2 h. A espessura média da camada de nanoporos foi de 90 nm (BERGER *et al.*, 2021).

A Tabela 2.8 sumariza os parâmetros de anodização comumente empregados para a obtenção de nanotubos utilizando majoritariamente substratos de Ti-CP e ligas de alta entropia baseadas em Ti. Elas resumem alguns trabalhos realizados e podemos notar a tendência da utilização de eletrólitos orgânicos que aparentam ser capazes de produzir nanotubos homogêneos, mesmo em uma larga faixa de espessuras.

Embora as pesquisas ainda estejam em estágio inicial, esses estudos sugerem que a anodização pode ser uma técnica promissora para a formação de camadas nanoestruturadas em ligas de alta entropia. No entanto, são necessários mais estudos para entender os mecanismos de formação da camada nanoestruturada e otimizar as condições de anodização para diferentes tipos de ligas de alta entropia.

Tabela 2.8 - Parâmetros de anodização utilizados para obtenção de nanotubos em Ti-CP e ligas de alta entropia baseadas em Ti e encontrados na literatura.

Substrato	Solução	Tempo (min)	Potencial (V)	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	Referência
Ti	0,5 M CrO <sub>3</sub>	6-20	05 a 10	0,095 - 0,155	Zwilling <i>et al</i> 1999
Ti	0,5-1,5 %m HF + H <sub>2</sub> O	20	10 a 40	NI	Gong <i>et al</i> 2001
Ti	1 M NaSO <sub>4</sub> + 0.1 - 1% m NaF	10-360	20	0,5 - 2,5	Macak <i>et al</i> 2005
Ti	GC + 0,5% m NH <sub>4</sub> F	10-360	20	0,5 - 2,5	
Ti	EG + 0,5% m NH <sub>4</sub> F	20 - 1080	20	0,8 - 6	Macak <i>et al</i> 2006
Ti	GC+H <sub>2</sub> O+0,5% m NH <sub>4</sub> F	20 - 1080	20	0,8 - 6	
Ti	1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +0,5% m NH <sub>4</sub> F	20 - 1080	20	0,8 - 6	
Ti	GC + 0,175 M	0-60	20	~1,150	Berger <i>et al</i> 2009
Ti	0,35 M NH <sub>4</sub> F	0-60	20	~1,150	
Ti	1:1 %vol H <sub>2</sub> O:GC + 0,3% m NH <sub>4</sub> F	30-180	30	0,5 - 0,9	Liang <i>et al</i> 2010
Ti	EG + 3% H <sub>2</sub> O+0,3% NH <sub>4</sub> F	60	100	50	Gulati <i>et al</i> 2012
Ti	EG + 0,2M HF + 2M H <sub>2</sub> O	120	10	1	Liu <i>et al</i> 2012
Ti	EG + 0,2 M HF + 1M H <sub>2</sub> O	120	10	1	
Ti	GC + H <sub>2</sub> O 1:1v	1440	2020	1	
Ti	EG + 0,5% m NH <sub>4</sub> F + 1% m H <sub>2</sub> O	60	60	15	Krengvirat <i>et al</i> 2013
Ti	EG + 0,36 M NH <sub>4</sub> F	30	60	0,28	Parcharoen <i>et al</i> 2014
Ti	10% (0,36M NH <sub>4</sub> F):90%GC	90	-4 a 20	0,56	

Ti	10% (0,36M NH <sub>4</sub> F):90%poli-EG	150	pulsado -4 a 20	0,92	
Ti	EG + 0,38%m NH <sub>4</sub> F + 1,79%m H <sub>2</sub> O	30	pulsado 60	NI	Jarosz <i>et al</i> 2015
Ti	EG + 0,3%m/v NH <sub>4</sub> F + 1-3%v H <sub>2</sub> O	60	75	5	Gulati <i>et al</i> 2015
Ti	EG + 88mM NH <sub>4</sub> F + 1,5% H <sub>2</sub> O	360	60	26	Sopha <i>et al</i> 2015
Ti	98% EG + 2%H <sub>2</sub> O +0,3%m NH <sub>4</sub> F	180	20 - 60	2,5 - 22,5	Costa <i>et al</i> 2016
Ti	EG + 0,4%m NH <sub>4</sub> F	15	50,6	2,8 - 4,9	Lu <i>et al</i> 2016
Ti	0,86%m NH <sub>4</sub> F +47,14%m H <sub>2</sub> O + GC 52%m	180	5 a 20	NI	Roguska <i>et al</i> 2016
Ti	EG+1,5%vH <sub>2</sub> O+88mM NH <sub>4</sub> F	360	60	50 - 65	Sopha <i>et al</i> 2016
Ti	EG + 0,3%m NH <sub>4</sub> F + 3%v H <sub>2</sub> O	60	60	5,5 - 15	Alves <i>et al</i> 2017
Ti	EG+0,4%m NH <sub>4</sub> F+3%v H <sub>2</sub> O	10	40	NI	Chen <i>et al</i> 2018
Ti	EG + 0,7%m NH <sub>4</sub> F + 5%vol H <sub>2</sub> O	60	60	15,6	Zulkifli <i>et al</i> 2018
TiNbZrHfTa	75% GC, 25% H <sub>2</sub> O e 0,25 M NH <sub>4</sub> F	30-120	5-30	0,3	Berger <i>et al</i> 2021
TiZrNbTa	EC + 0.5 M NH <sub>4</sub> F, 15 % H <sub>2</sub> O	0,5-2	60	NI	Xiang <i>et al</i> 2022
TiZrHfNbTa	EG + 0,02-0,1 M NH <sub>4</sub> F + 2-10%vol H <sub>2</sub> O	120-600	20-100	10 - 45	Shi <i>et al</i> 2023

---

EG: etilenoglicol; GC: glicerol; NI: não informado.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Obtenção das ligas

O processo de seleção da liga TiNbTaZr(Sn) iniciou-se pela etapa de simulação termodinâmica utilizando o software Thermocalc® com o método CALPHAD para determinação da estabilidade de fases. O objetivo desta etapa é o de avaliar se a liga apresentava alta tendência de formação de fase CCC. Foi determinado a proporção equimolar para os elementos TiNbTaZr e para o teor de Sn fixou-se em 0 e 5%.

Os materiais metálicos puros e de alta pureza (99,99%) em pó (Nb), grânulos (Sn) ou pellets (Ta e Zr) foram fornecidos pela Sigma Aldrich®. O Ti foi fornecido pela Realum Ind. e Com de Materiais Puros® e encontrava-se na forma de chapa, sendo, portanto, seccionado com uma guilhotina manual e decapado quimicamente com solução composta de 1HF:1HNO<sub>3</sub>:1H<sub>2</sub>O para retirada dos óxidos superficiais. Os metais foram pesados em balança analítica (Mettler Toledo - ME203) em proporções adequadas visando obter lingotes de 12 g.

O processo de obtenção das ligas foi realizado por meio de fusão a arco voltaico em atmosfera de argônio. Neste processo é utilizado um forno elétrico com eletrodo de tungstênio não-consumível e cadinho de cobre refrigerado à água. A temperatura máxima de operação pode atingir em torno de 2.900 °C, possibilitando a obtenção de ligas metálicas de alto ponto de fusão.

Inicialmente, foi realizado a limpeza interna do forno e cadinho utilizando álcool etílico, seguido da secagem com jato de ar para remoção de contaminantes. Os metais foram cuidadosamente colocados no interior do cadinho para minimizar o risco de perda por evaporação ao incidir o arco elétrico. Após fechar o forno, foi iniciado o processo de purga para obtenção da atmosfera inerte, sendo realizado 3 ciclos de vácuo de 10 minutos cada, com purga de argônio (5.0 analítico – White Martins) entre cada ciclo de vácuo. A fusão da liga se deu pela abertura do arco elétrico ao acionar o gatilho por meio de um pedal ligado a fonte de rádio frequência, que permite a criação do plasma. O plasma era direcionado sobre os metais que se tornava líquido, permitindo a mistura dos diferentes metais, sendo o mesmo solidificado ao cessar o gatilho. O lingote foi fundido no mínimo 10 vezes, sendo que a cada fusão o lingote era virado no interior do cadinho para garantir

sua total homogeneidade. A Figura 3.1 mostra o forno de fusão utilizado para a obtenção das ligas. Após a fusão, a determinação da composição química das amostras foi medida por fluorescência de raios-X (Shimadzu – EDX 7000) para garantir que a composição química estava de acordo com a planejada.



Figura 3.1 - Forno de Fusão à arco.

Os lingotes foram seccionados em uma máquina de corte de precisão (Struers - Accutom 10) utilizando-se disco diamantado sob refrigeração (Figura 3.2). Parte das amostras foram encapsuladas em tubo de quartzo sob atmosfera de argônio e tratadas termicamente em forno mufla resistivo – EDG (Figura 3.3) à temperatura de 900 °C por 10 horas com resfriamento ao forno até chegar à temperatura ambiente.



Figura 3.2 - Máquina de corte de precisão.



Figura 3.3 - Forno mufla resistivo.

### 3.2 Caracterização microestrutural

A microestrutura do material é a forma pela qual os átomos se organizam no interior do material e reflete diretamente nas propriedades dos mesmos. Desta forma, a caracterização microestrutural é fundamental para entender as propriedades exibidas, ajudando na compreensão do efeito da composição química e influência dos processos termomecânicos utilizados. A caracterização microestrutural foi realizada mediante as técnicas de microscopia de luz visível (MLV), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX).

### 3.2.1 Microscopia de luz visível e Microscopia eletrônica de varredura

Para a realização das análises por microscopia, as amostras na condição bruta e tratada termicamente (BF e TT) foram preparadas metalograficamente mediante lixamento, com lixas de granulometria de #220, #400, #600 e #1200 estando sob lubrificação constante em água, sendo que a cada troca de lixa a amostra era girada 90° de modo a evidenciar o desaparecimento dos riscos da lixa anterior, seguido de polimento em feltros com alumina em suspensão de duas diferentes granulometrias, 0.3  $\mu\text{m}$  e 0.05  $\mu\text{m}$ .

Após o lixamento e entre cada etapa de polimento, as amostras eram limpas em solução de água e detergente orgânico em um banho de ultrassom (Unique – USC1000) por 5 min e posteriormente secas com soprador térmico.

A microestrutura foi analisada em microscópio de luz visível (Olympus - BX53M) acoplado com câmera digital de aquisição de imagens e programa para a análise das imagens (Figura 3.4).



Figura 3.4 - Microscópio de luz visível - Olympus BX53M.

Em uma análise aprofundada da microestrutura foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) (FEI - Inspect F50) utilizando sinal de elétrons secundários (SE) e retroespalhados (BSE) operando a 20 kV. Além disso, análise da composição química por MEV-EDS (Detector de Energia Dispersiva) e mapeamento de raios-X foram realizados em mesmo equipamento para elucidar possíveis segregações de elementos. A Figura 3.5 mostra o equipamento empregado nestas análises.



Figura 3.5 - Microscópio eletrônico de varredura, FEI Inspect F50.

### 3.2.2 Difração de raios-X

As amostras na condição bruta (BF) e tratada termicamente e resfriada ao forno (TT) foram submetidas à análise de fases, no qual foi utilizado um difratômetro (PANalytical - X-Pert Pro) em geometria de Bragg-Brentano e radiação Cu-K $\alpha$  de comprimento de onda igual a 1.542 Å, operando em tensão e corrente de 45 kV e 40 mA, respectivamente, ângulo inicial de 20°, fendas de 1'' e 2'' e passo angular de 0.069630 °/s. O equipamento empregado está mostrado na Figura 3.6. A identificação das fases foi realizada comparando os espectros de difração da amostra, com os espectros presentes no banco de dados ICSD, conforme as seguintes fichas cristalográficas: monoclinica (ICSD

403483), tetragonal (ICSD 180936) e cúbica (ICSD 173962).



Figura 3.6 - Difratorômetro de raios-X.

### 3.3 Análise do comportamento mecânico

#### 3.3.1 Dureza Vickers

O comportamento mecânico das amostras das ligas TiZrNbTa(Sn) na condição bruta (BF) e tratada termicamente (TT) foi realizado mediante ensaio de microdureza Vickers. Neste ensaio a amostra sofre à penetração de um indentador com geometria de uma pirâmide de diamante de base quadrada com ângulo entre faces de  $136^\circ$ , quando submetida a uma determinada carga. O valor obtido de dureza corresponde ao quociente da carga aplicada pela área de impressão deixada na amostra, como mostra o esquema da Figura 3.7(a) sendo a área calculada pela multiplicação das laterais ( $d_1$ ). Foi utilizado um microdurômetro (Buehler – modelo 2100) mostrado na Figura 3.7(b) com carga de 300 gf aplicado por 15 s, sendo realizado 10 medições para cada amostra em regiões aleatórias.

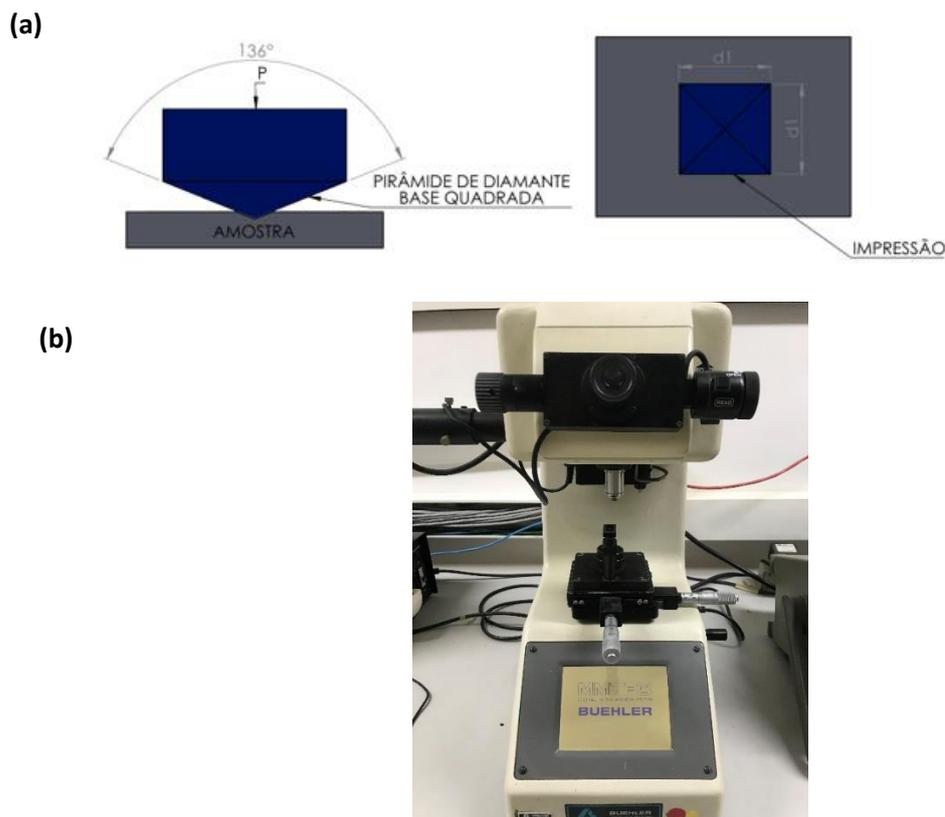


Figura 3.7 - (a) Esquema para obtenção dos valores de dureza obtido a partir do ensaio de dureza Vickers e (b) Durômetro Vickers.

### 3.4 Ensaio de corrosão

Os ensaios de corrosão são necessários para avaliar a resistência dos materiais a ambientes agressivos. Foi utilizado um potenciostato/galvanostato Autolab – PGSTAT 302N (Figura 3.8a) e uma célula eletroquímica de três eletrodos (Figura 3.8b), onde as amostras correspondem ao eletrodo de trabalho (ET), uma placa de platina atua como contra-eletrodo (CE) e um eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo de referência (ER). Ensaio de polarização anódica foram realizados após 1 h de estabilização em potencial de circuito aberto (OCP) no intervalo de potencial de  $-0,8\text{ V}$  a  $+2,8\text{ V}$  (OCP) utilizando-se uma taxa de varredura de  $0,001\text{ V/s}$  em solução  $0,9\%$  NaCl, que simula os fluidos corpóreos. Os parâmetros de corrosão (potencial de corrosão –  $E_{\text{corr}}$  e densidade de corrente de corrosão –  $i_{\text{corr}}$ ) foram obtidos por extrapolação de Tafel e os demais parâmetros (densidade de corrente de passivação -  $i_{\text{pass}}$  e potencial de pite -  $E_{\text{pite}}$ ) obtidos através da análise das curvas de polarização.

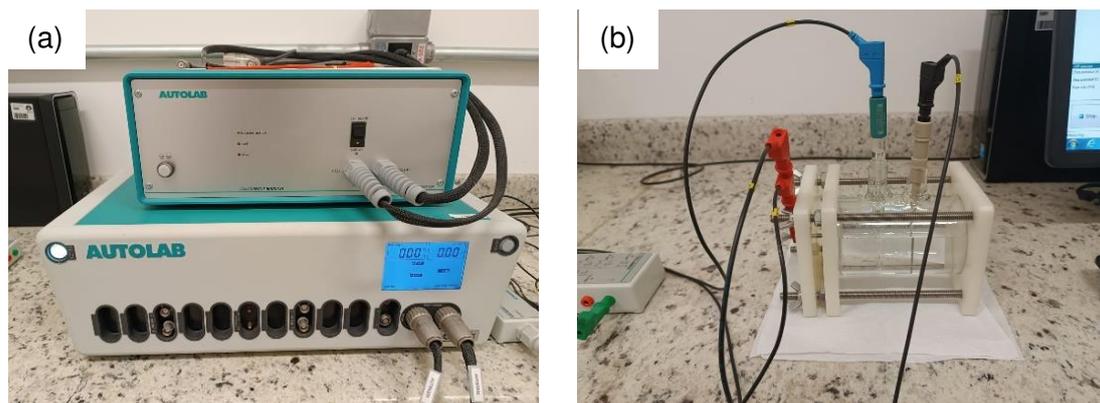


Figura 3.8 – (a) Potenciostato/Galvanostato Autolab - PGSTAT 302N e (b) célula de três eletrodos utilizada nos ensaios de corrosão.

### 3.5 Anodização

A anodização foi realizada com o intuito de formar um filme óxido nanoestruturado, e com isso melhorar o comportamento a corrosão e biocompatibilidade do material. Os parâmetros utilizados foram baseados na literatura (BERGER *et al.*, 2021) e estudos preliminares realizados em nosso grupo de pesquisa. O processo foi realizado em uma célula de dois eletrodos, com a liga TiNbZrTa(Sn) ligado ao terminal positivo de uma fonte de potencial e uma placa de platina ligada ao terminal negativo, estando ambos imersos em uma solução eletrolítica contendo 0,25 M  $\text{NH}_4\text{F}$  em 75% de glicerol e 25% de  $\text{H}_2\text{O}$  sob agitação constante mediante agitador magnético IKA® C-MAGHS 7. Um diagrama esquemático do processo está mostrado na Figura 3.9.

O potencial aplicado foi de 20 V por 1 hora, sendo que para atingir esse potencial foi realizada uma rampa, com taxa de 2V por minuto. Ao final do processo, a amostra foi removida, realizada a limpeza em ultrassom por 3 min em água destilada e seca com fluxo de  $\text{N}_2$ . A caracterização da superfície para análise da morfologia e obtenção dos parâmetros dimensionais da camada óxida foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em mesmo equipamento apresentado na Figura 3.5.

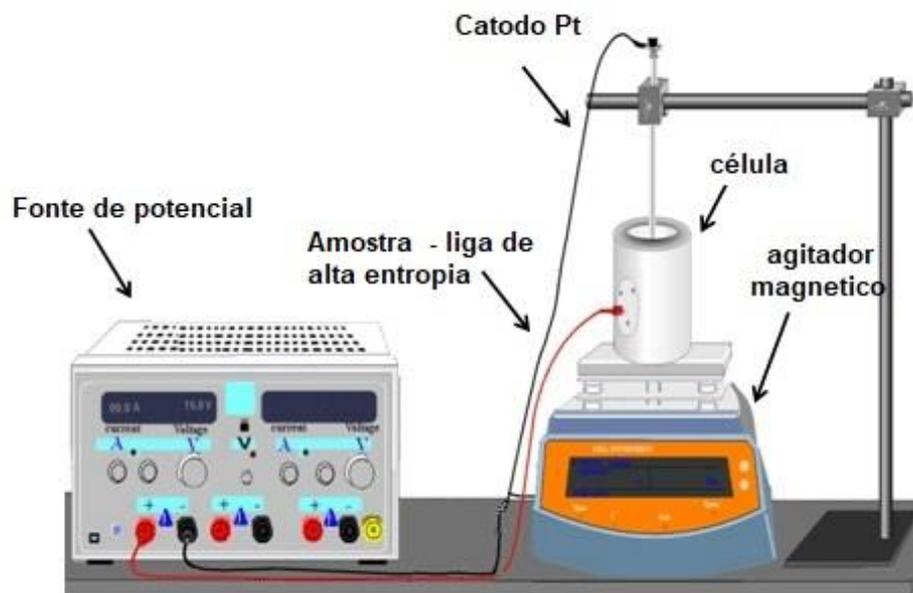


Figura 3.9 –Esquema do processo de anodização (Adaptado de JAFFAR *et al.*, 2012)

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 4.1 (a-b) apresenta os resultados de simulação termodinâmica, que se refere as curvas de resfriamento na condição de equilíbrio das ligas de estudo obtidas com o software Termocalc® no intervalo de temperatura de 400 a 2500 °C empregando o método CALHPAD. Como pode ser visto, durante a solidificação da liga TiZrNbTa (Fig. 4.1a), há o surgimento da fase desordenada cúbica de corpo centrado (CCC) e uma fase hexagonal compacta (HC) em baixas temperaturas. Por outro lado, a liga TiZrNbTaSn (Fig. 4.1 b) apresentou as mesmas duas fases CCC e HC, e uma outra fase intermetálica  $Zr_3Sn$ , do tipo A15 (com estrutura do tipo cúbica) em menor quantidade. Isto indica que a presença do Sn pode contribuir com a formação da fase intermetálica.

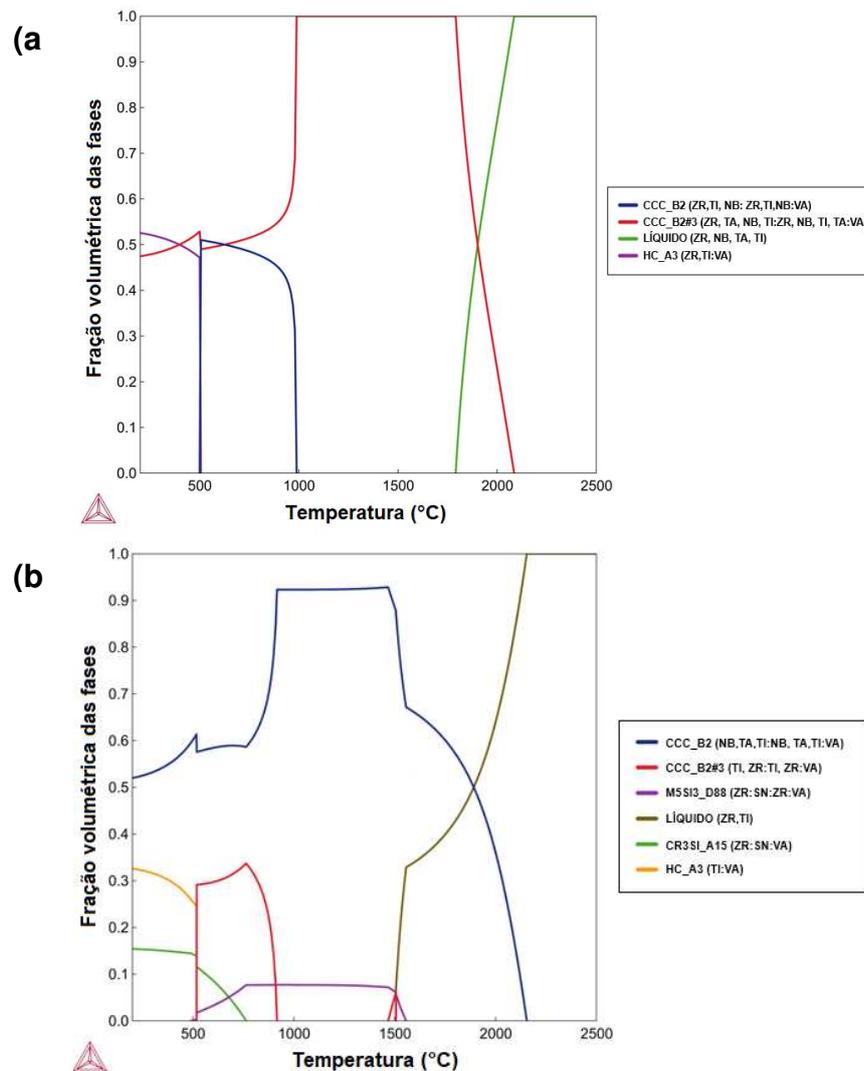


Figura 4.1 - Curvas de resfriamento em condições de equilíbrio termodinâmico para a liga (a) TiZrNbTa e (b) TiZrNbTaSn obtidas pelo método CALPHAD.

Os resultados apresentados a seguir referem-se à caracterização química, microestrutural e mecânica das ligas TiZrNbTa e TiZrNbTaSn obtidas a partir da fusão em forno a arco voltaico com posterior tratamento térmico de homogeneização realizado a 900 °C por 10 h com subsequente resfriamento realizado ao forno. A confirmação da composição química foi realizada por fluorescência de raios-X e os resultados podem ser conferidos na Tabela 4.1. Como indicado na Tabela, os elementos estão muito próximos da composição nominal da liga com e sem o Sn, mostrando que por sua vez, não houve perdas significativas ou desequilíbrio de composição durante o processo de obtenção da liga.

Tabela 4.1 - Composição química dos elementos Ti, Zr, Nb, Ta e Sn (em % átomo) das ligas preparadas por fusão em forno à arco e aferida por FRX.

	<b>Ti</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Ta</b>	<b>Sn</b>
<b>Ti<sub>25</sub>Zr<sub>25</sub>Nb<sub>25</sub>Ta<sub>25</sub></b>	25,61	23,36	23,59	27,44	-
<b>Ti<sub>23,75</sub>Zr<sub>23,75</sub>Nb<sub>23,75</sub>Ta<sub>23,75</sub>Sn<sub>5</sub></b>	24,81	23,92	22,00	24,20	5,10

As análises microestruturais das ligas TiNbZrTa(Sn) na condição bruta (BF) por MLV e MEV são mostradas nas Figuras 4.2 (a-b). A microestrutura das ligas pode ser definida como dendrítica, o qual é típica em ligas provenientes do processo de fundição, onde os elementos constituintes são redistribuídos na solidificação. Tal microestrutura dendrítica é observada nas imagens de MLV de ambas as ligas (à direita) e também evidenciada na imagem de MEV da liga contendo Sn (à esquerda).

A Figura 4.3 mostra o difratograma de raios-X referente a estas amostras e confirma a característica monofásica da liga TiNbZrTa, com estrutura CCC, enquanto a liga com a adição de 5% Sn revelou em sua microestrutura a presença de duas fases, ambas com estruturas CCC, designada como CCC e CCC-2. Cabe destacar que os picos referentes à fase CCC-2 são de pequena intensidade e em posição de menor ângulo difratado, o que indica um maior parâmetro de rede. Picos relacionados à estrutura B2 (estrutura cristalina intermetálica formada em estrutura CCC) ou de compostos intermetálicos não foram observados, principalmente na amostra com Sn, conforme indicou a simulação termodinâmica em condições de equilíbrio. Um comportamento similar pode ser verificado no estudo de (CHENG *et al.*, 2024) referente às ligas TiNbZrTa e TiNbZrTaMo, onde com a adição de Mo a estrutura cristalina mudou de monofásica

CCC para duas estruturas CCC (CCC1 e CCC2). Neste trabalho a microestrutura das duas ligas foi do tipo dendrítica, porém na ausência de Mo a definição dos contornos matriz/dendrita não é tão evidente, embora haja uma segregação parcial dos elementos de liga. Os autores concluíram que a adição de Mo intensifica o grau de segregação e propicia a formação de novas fases, similar ao observado com a adição de Sn no presente trabalho.

As Figuras 4.4 e 4.5 mostram as imagens de mapeamento de raios X com a distribuição dos elementos químicos nas ligas TiZrNbTa(Sn) na condição bruta (BF). Para a liga TiZrNbTa é confirmado a estrutura monofásica na qual todos os elementos são igualmente distribuídos, como verificado na Figura 4.4. No entanto, com a adição de 5% Sn as imagens de mapeamento de raios-X sugerem a presença de duas fases CCC, uma rica nos elementos Ti, Zr e Sn (região interdendrítica) e outra rica nos elementos Nb e Ta.

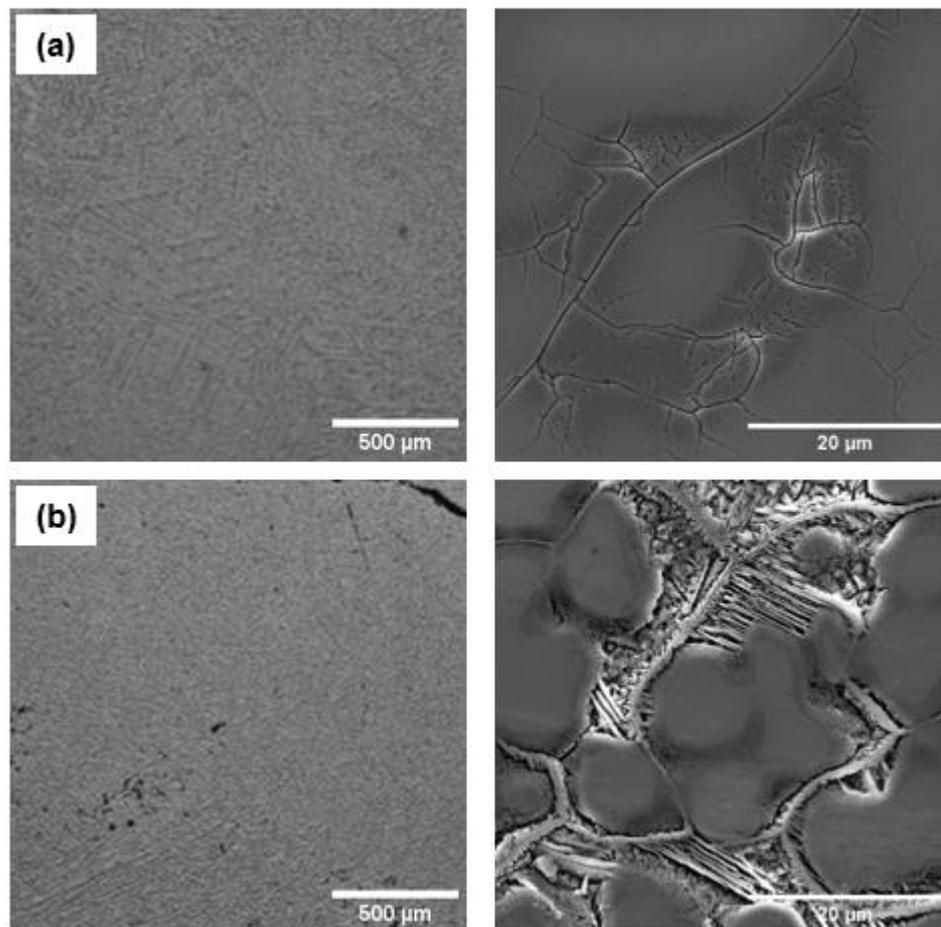


Figura 4.2 - Imagens de MLV (esquerda) e MEV (direita) das ligas (a)  $Ti_{25}Zr_{25}Nb_{25}Ta_{25}$  e (b)  $Ti_{23,75}Zr_{23,75}Nb_{23,75}Ta_{23,75}Sn_5$  na condição bruta (BF).

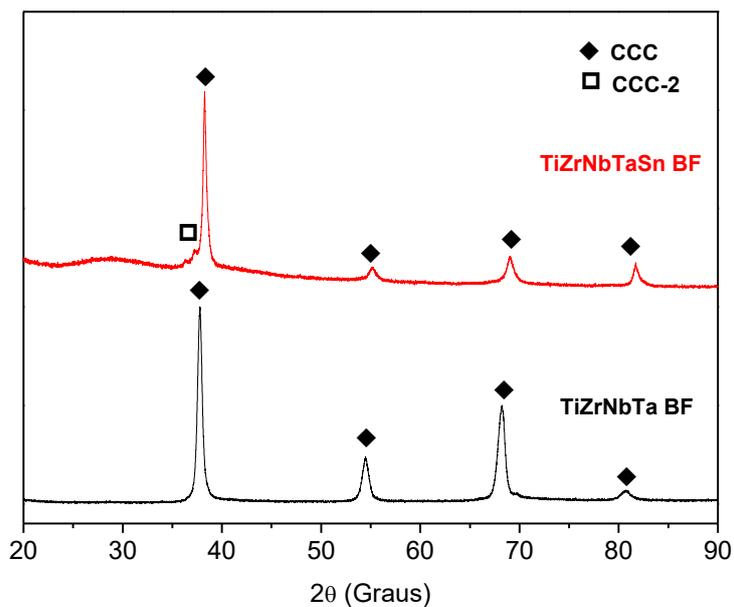


Figura 4.3 - Difratoograma de raios-X das ligas  $Ti_{25}Zr_{25}Nb_{25}Ta_{25}$  e (b)  $Ti_{23,75}Zr_{23,75}Nb_{23,75}Ta_{23,75}Sn_5$  na condição bruta (BF).

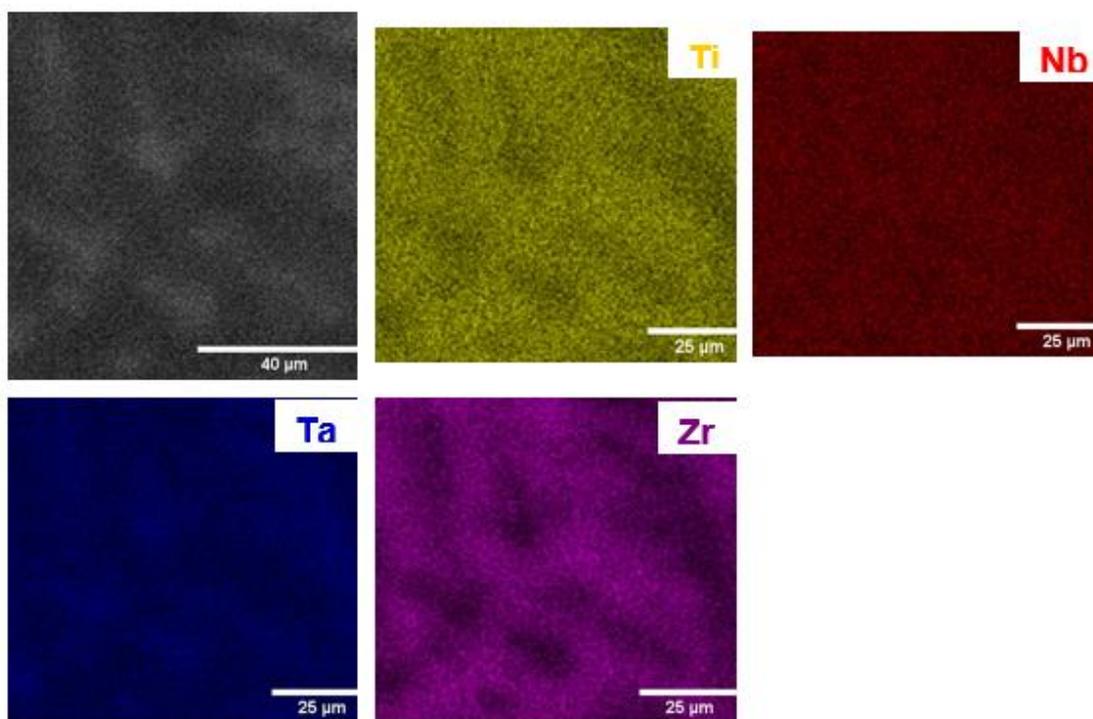


Figura 4.4 - Imagens de mapeamento de raios-X da liga  $Ti_{25}Zr_{25}Nb_{25}Ta_{25}$  na condição bruta (BF).

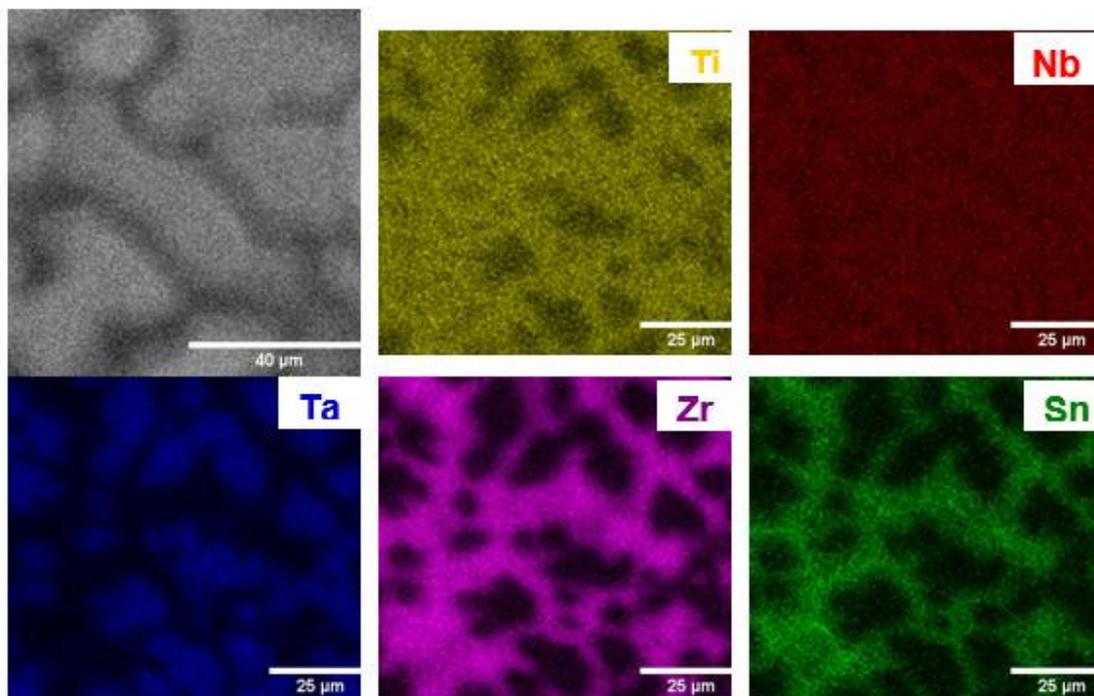


Figura 4.5 - Imagens de mapeamento de raios-X da liga  $\text{Ti}_{23,75}\text{Zr}_{23,75}\text{Nb}_{23,75}\text{Ta}_{23,75}\text{Sn}_5$  na condição bruta (BF).

Com o propósito de avaliar a evolução microestrutural após o tratamento térmico, parte das amostras foram tratadas termicamente a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  por 10 horas e resfriada em forno. A Figura 4.6 (a-b) apresenta imagens de microscopia de luz visível (MLV) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) das ligas  $\text{TiZrNbTa}$  e  $\text{TiZrNbTaSn}$  nestas condições. Nota-se a partir das imagens de MLV, a presença de uma matriz com precipitação próximo aos contornos de grãos para ambas as composições, sendo que a liga contendo Sn, a precipitação aparenta ter maior refinamento. A confirmação das fases presentes e verificação da estrutura cristalina pode ser constatada através da análise dos padrões de difração de raios-X das amostras mostradas na Figura 4.7. Os padrões de difração de raios-X após o TT revelam o surgimento de uma segunda fase com estrutura CCC na amostra  $\text{TiZrNbTa}$ , inicialmente monofásica, e um leve aumento da proporção da fase secundária CCC2 já encontrada na amostra na condição bruta na amostra com a adição de Sn.

As Figuras 4.8 e 4.9 mostram as imagens de mapeamento de raios X das ligas  $\text{TiZrNbTa}$  e  $\text{TiZrNbTaSn}$  tratadas termicamente. Para ambas as composições, nota-se a presença de duas fases, uma rica nos elementos Ti, Zr e (Sn) e outra rica nos elementos Nb e Ta. Similar distribuição elementar na estrutura dendrítica apresentando duas fases

CCC (CCC e CCC-2) foi constatado por (ARANDA *et al.*, 2023) em ligas  $\text{Ti}_{25}\text{Nb}_{25}\text{Zr}_{25}\text{Ta}_{25}$  e  $\text{Ti}_{30}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Ta}_{20}\text{Mo}_{10}$  obtida por fundição em forno à arco.

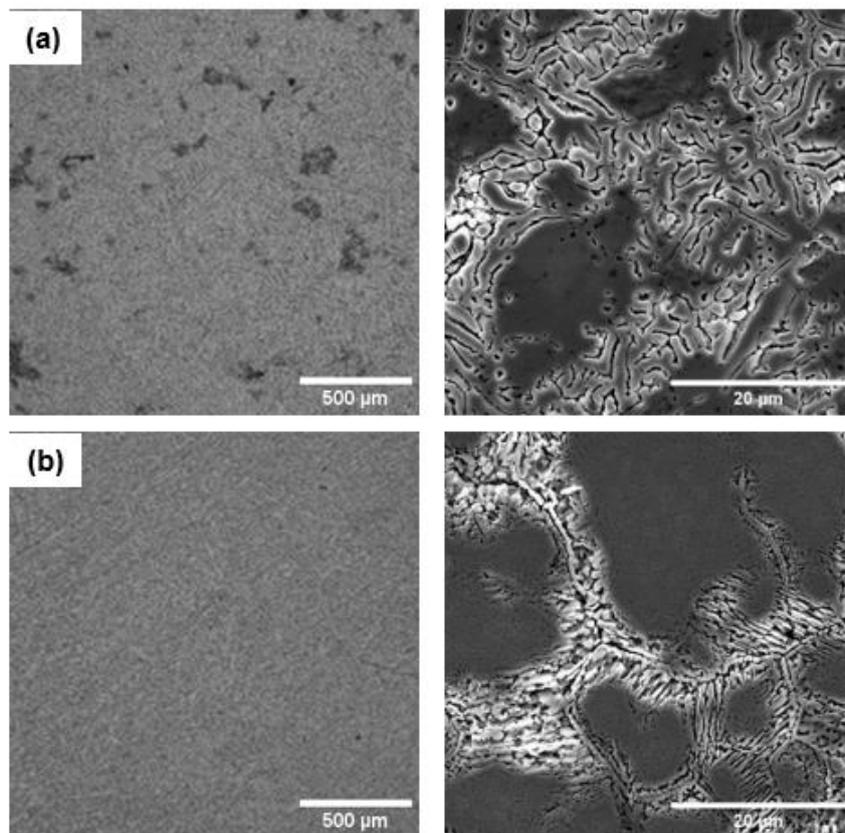


Figura 4.6 - Imagens de MLV (esquerda) e MEV (direita) das ligas (a)  $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{Nb}_{25}\text{Ta}_{25}$  e (b)  $\text{Ti}_{23,75}\text{Zr}_{23,75}\text{Nb}_{23,75}\text{Ta}_{23,75}\text{Sn}_5$  na condição tratada termicamente (TT).

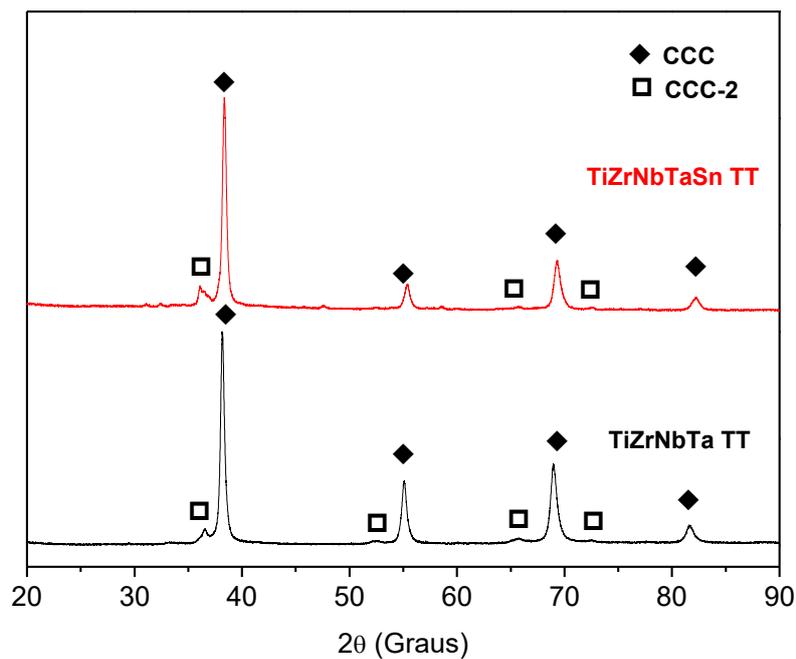


Figura 4.7 – Difratoograma de raios-X das ligas  $Ti_{25}Zr_{25}Nb_{25}Ta_{25}$  e (b)  $Ti_{23,75}Zr_{23,75}Nb_{23,75}Ta_{23,75}Sn_5$  na condição tratada termicamente à 900 °C por 10 h e resfriada em forno (TT).

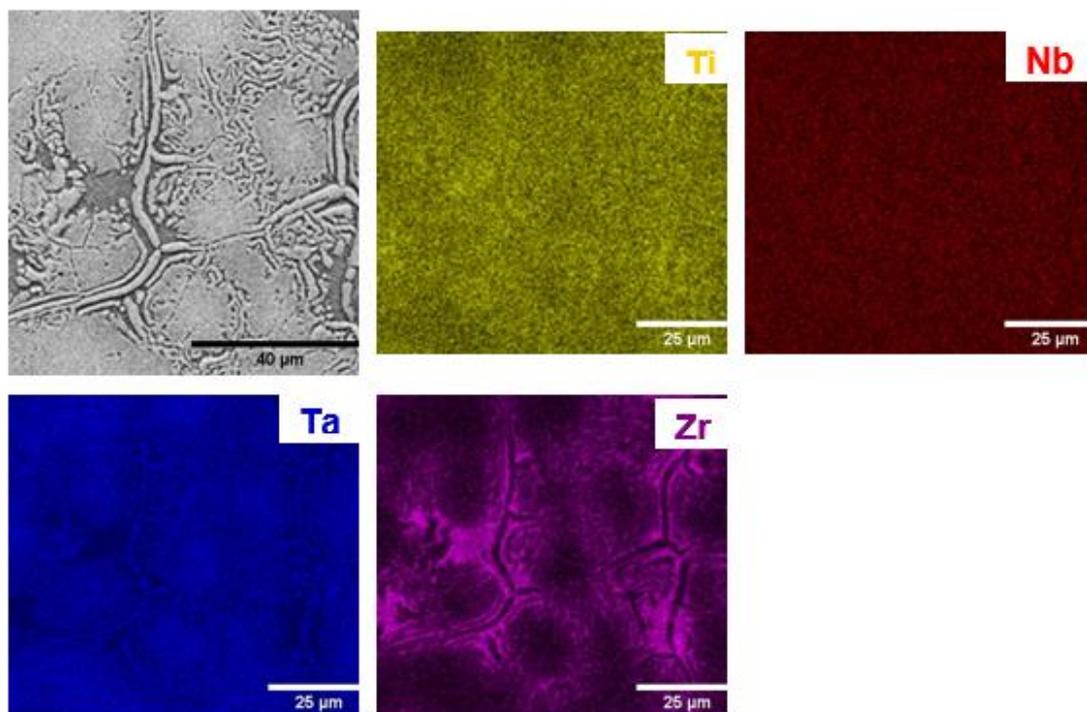


Figura 4.8 - Imagens de mapeamento de raios-X da liga  $Ti_{25}Zr_{25}Nb_{25}Ta_{25}$  na condição tratada termicamente (TT).

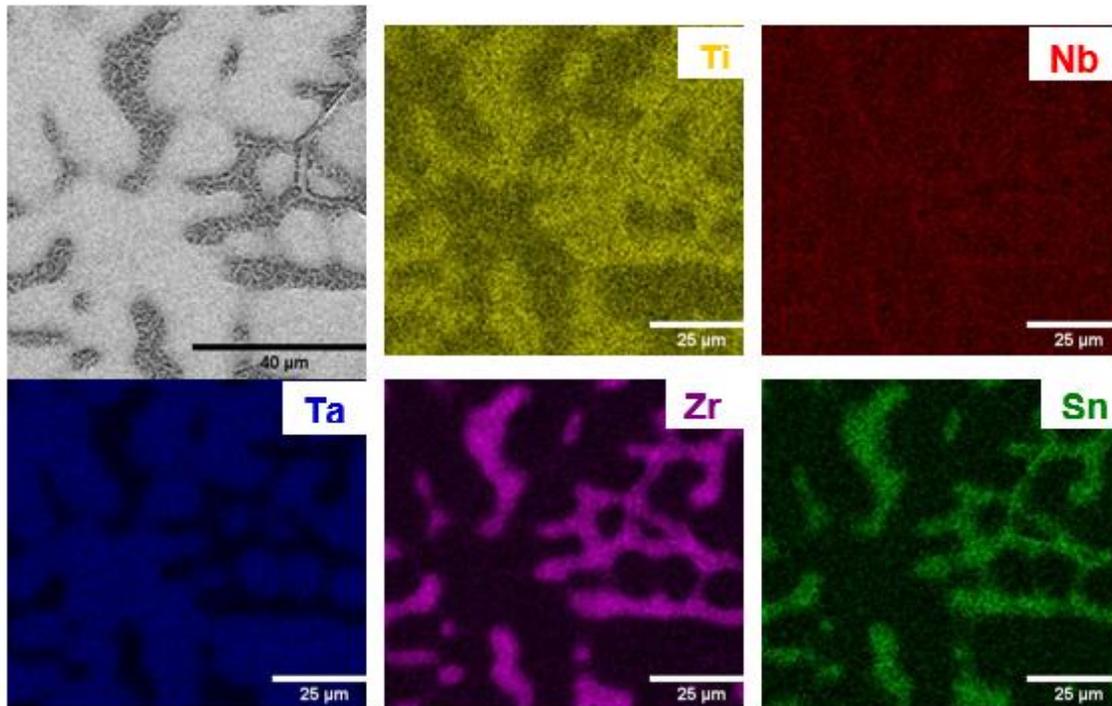


Figura 4.9 - Imagens de mapeamento de raios-X da liga  $Ti_{23,75}Zr_{23,75}Nb_{23,75}Ta_{23,75}Sn_5$  na condição tratada termicamente (TT).

A Tabela 4.2 mostra os resultados de dureza Vickers das ligas TiZrNbTa com adição de Sn na condição bruta (BF) e após tratamento térmico à 900 °C por 10 horas com resfriamento ao forno (TT). A adição de Sn resultou em um aumento de dureza da liga na condição bruta, passando de 340 HV para aproximadamente 460 HV. Aranda *et al* (2023) registrou uma dureza de 280 HV para a liga equiatômica TiZrNbTa na condição bruta (ARANDA *et al.* 2023), cerca de 18% abaixo do valor encontrado no presente trabalho, enquanto XIANG *et al* (2023) verificou para a mesma liga um valor de dureza um pouco maior (380 HV). Essa diferença pode estar associada aos diferentes teores de oxigênio intersticial.

Ao ser submetida ao tratamento térmico, a liga TiZrNbTa apresentou um aumento de dureza, enquanto a liga contendo Sn houve uma acentuada diminuição nos valores desta propriedade, certamente associado ao surgimento da segunda fase CCC2. XIANG *et al* (2023) investigou a evolução microestrutural e mecânica de ligas equiatômica TiZrNbTa recozida em diferentes temperaturas (400 à 800 °C) e observou que a dureza tende a aumentar com a realização do tratamento térmico, atingindo o máximo em 600 °C (472 HV), seguida de uma posterior diminuição na dureza. Além disso, o tratamento térmico conduzido em temperaturas mais altas (700 e 800 °C) causou alterações na

microestrutura, com uma fase interdendrítica similar a veios e intensa redistribuição dos elementos formadores da liga TiZrNbTa de modo a minimizar a deformação da rede.

Tabela 4.2 - Dureza Vickers das ligas TiZrNbTa(Sn) na condição como-fundida e após tratamento térmico de recozimento.

	Dureza Vickers (HV)	
	Fundida	recozida
TiZrNbTa	342 ± 2	395 ± 23
TiZrNbTa(Sn)	457 ± 22	356 ± 4

O comportamento a corrosão das ligas TiZrNbTa e TiZrNbTa(Sn) nas condições fundida (BF) e tratada termicamente à 900 °C por 10 h foram analisados através do ensaio de polarização anódica após 1 h de OCP. A Figura 4.10 apresenta a curva de polarização obtidas para as diferentes ligas e condições. Tal curva é uma representação gráfica da relação entre o potencial aplicado e a densidade de corrente que flui através do sistema e medida durante o ensaio. A curva de polarização é composta por duas regiões principais: a região de catódica e a região de anódica. Na região catódica, a corrente aumenta com a diminuição do potencial, enquanto na região anódica, a corrente aumenta com o aumento do potencial. O ponto em que essas duas regiões se encontram ao traçar as tangentes na parte linear anódica e catódica é conhecido como potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) e densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ). Essa técnica para obtenção destes parâmetros é denominada de Extrapolação de Tafel.

A partir da análise da Figura 4.10 é possível observar comportamento muito similar entre as amostras com a presença de uma extensa região de passivação. Além disso, nas ligas contendo Sn na condição bruta (BF) e tratada termicamente (TT) tem-se a possível formação de pites em potencial em torno de - 0,11V e densidade de corrente de 0,77  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Os pites são pequenas cavidades ou microrregiões de corrosão localizada e podem levar a danos significativos no material. O potencial de pite é um parâmetro importante para avaliar a suscetibilidade de um material à corrosão localizada, como a corrosão por pite. Outro ponto de destaque verificado na liga TiNbTaZrSn TT é a oscilação da densidade de corrente entre 1,0 e 2,0 V, após uma região de passivação, o que pode ser atribuída a presença de pites ou à reação de evolução de oxigênio.

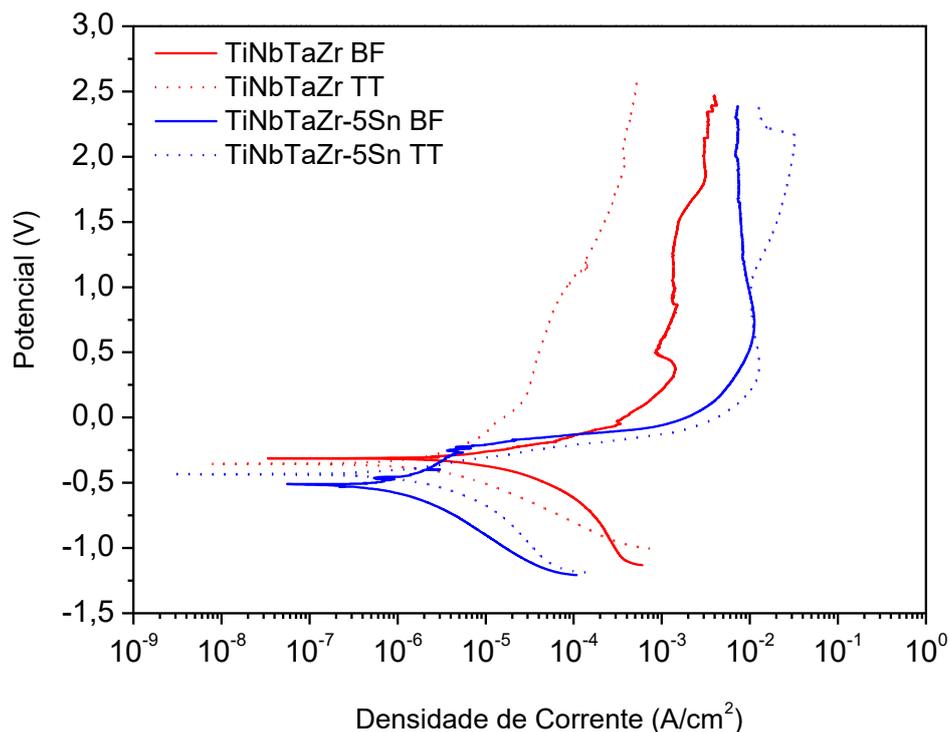


Figura 4.10 – Curva de polarização das ligas TiZrNbTa(Sn) na condição bruta (BF) e após tratamento térmico (TT).

A Tabela 4.3 sumariza os parâmetros de corrosão obtidos a partir da curva de polarização. Nota-se que todas as amostras têm o potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) parecidos, evidenciando similar tendência a corrosão das ligas, embora a liga com a adição de Sn tenha apresentado uma ligeira diminuição no valor deste parâmetro, demonstrando seu caráter menos nobre. Por outro lado, ao analisar a densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ), nota-se que a liga com adição de Sn apresenta menores valores, indicando do ponto de vista da cinética da corrosão que a taxa de corrosão destas ligas é menor, assim como, o tratamento térmico das ligas também resultou em menor densidade de corrente de corrosão em comparação com a liga na condição bruta (BF). Outro ponto importante a ser avaliado é a densidade de corrente de passivação ( $i_{\text{pass}}$ ), a qual tem relação com o início da formação de uma camada óxida protetora na superfície do material, tornando o material mais resistente à corrosão. Um menor valor de  $i_{\text{pass}}$  significa que menor será a dissolução do material passivado, condição verificada para a liga TiZrNbTa na condição TT.

Em um trabalho realizado por (LI *et al.*, 2021) comparando o comportamento a corrosão da liga TiNbTaZr com adição de Sn e Mo, os autores comprovaram a ocorrência

de corrosão severa quando na presença do elemento Sn e a relacionou à segregação interdendrítica provocada pelo Sn, mas poderia ser melhorada se fosse eliminada.

Tabela 4.4 - Potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão e densidade de corrente de passivação das ligas TiZrNbTa(Sn) na condição bruta (BF) e após tratamento térmico (TT).

Amostra	$E_{\text{corr}}$ (mV)	$I_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$i_{\text{pass}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
TiNbTaZr BF	-312,54	2,83	1400
TiNbTaZr TT	-353,96	0,86	28
TiNbTaZrSn BF	-510,37	1,65	10000
TiNbTaZrSn TT	-434,78	0,97	12000

A modificação superficial por anodização é um interessante método para melhorar a resistência a corrosão dos materiais, como também otimizar a resposta biológica, por ser reprodutível e de baixo custo. A avaliação da viabilidade de formação da camada óxida anódica nanoestruturada nos substratos das ligas de alta entropia foram investigados após a anodização a 20 V por 1 h em solução contendo 0,25 M fluoreto de amônia, 75% de etilenoglicol e 25% de água destilada, baseado no estudo de BERGER *et al.*, 2021. A Figura 4.11 (a-b) refere-se a imagem de microscopia eletrônica de varredura da superfície da liga TiZrNbTa na condição BF, visão topográfica e da seção transversal, onde é possível notar que houve a formação de nanotubos, porém não de forma completamente uniforme e alinhada e com um tamanho relativamente pequeno.

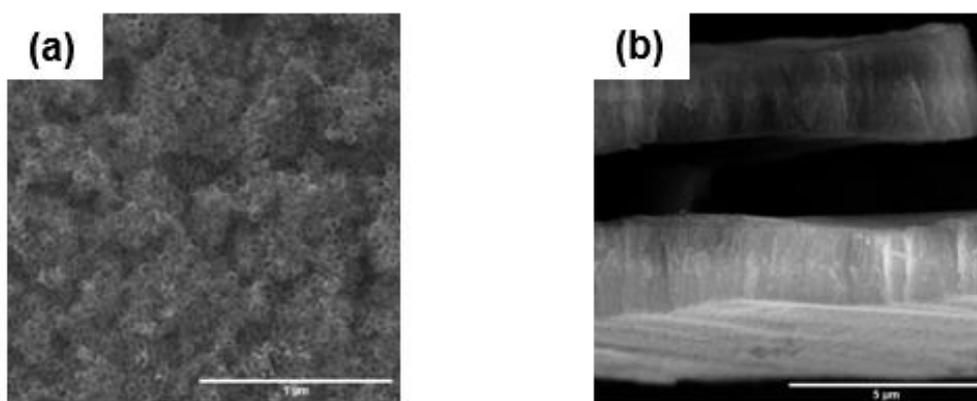


Figura 4.11 - Imagens de MEV da liga  $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{Nb}_{25}\text{Ta}_{25}$  (a) formação dos nanotubos (b) secção transversal dos nanotubos na condição bruta (BF).

Por outro lado, para a mesma liga TiNbZrTa na condição tratada termicamente, as imagens de MEV da Figura 4.12(a) mostra que houve a formação de uma camada oxidada com um crescimento discreto dos nanotubos. A Figura 4.12(b) contempla a secção transversal revelando uma espessura de camada bastante reduzida.

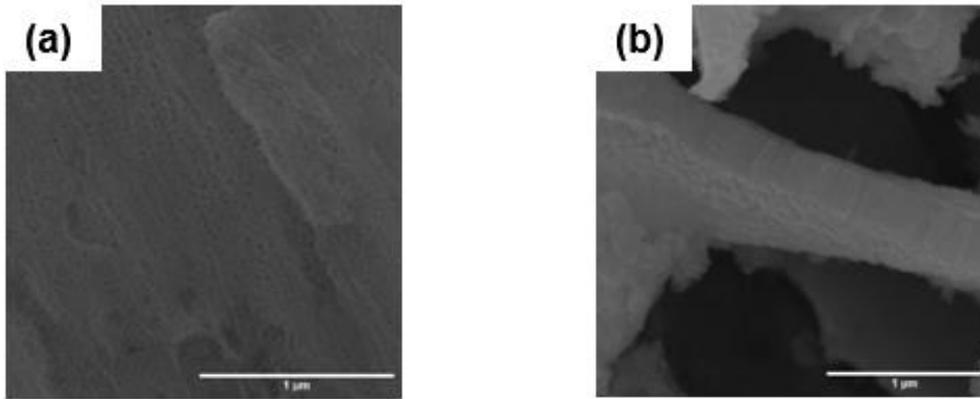


Figura 4.12 - Imagens de MEV da liga  $Ti_{25}Zr_{25}Nb_{25}Ta_{25}$  (a) formação dos nanotubos (b) secção transversal dos nanotubos na condição tratada termicamente (TT).

As amostras com adição de Sn tiveram um comportamento bem peculiar, condição essa que podemos associar a sua microestrutura que pode ter influenciado no crescimento totalmente disforme dos nanotubos (Figura 4.13(a) e (d)) acompanhando as segregações dos elementos de liga. A liga na condição bruta nota-se a formação de uma camada oxidada anódica, como mostrado na Figura 4.13(c), com poucos nanotubos de diâmetros extremamente pequenos (Figura 4.13(b)).

A liga com adição de Sn na condição tratada termicamente também se comportou conforme a sua microestrutura, onde na Figura 4.13(d) é observado que houve a formação de uma camada oxidada, porém com os nanotubos totalmente desordenados (Figura 4.13(e)) e com o comprimento bastante reduzido, inviabilizando sua análise e posterior medição (Figura 4.13(f)).

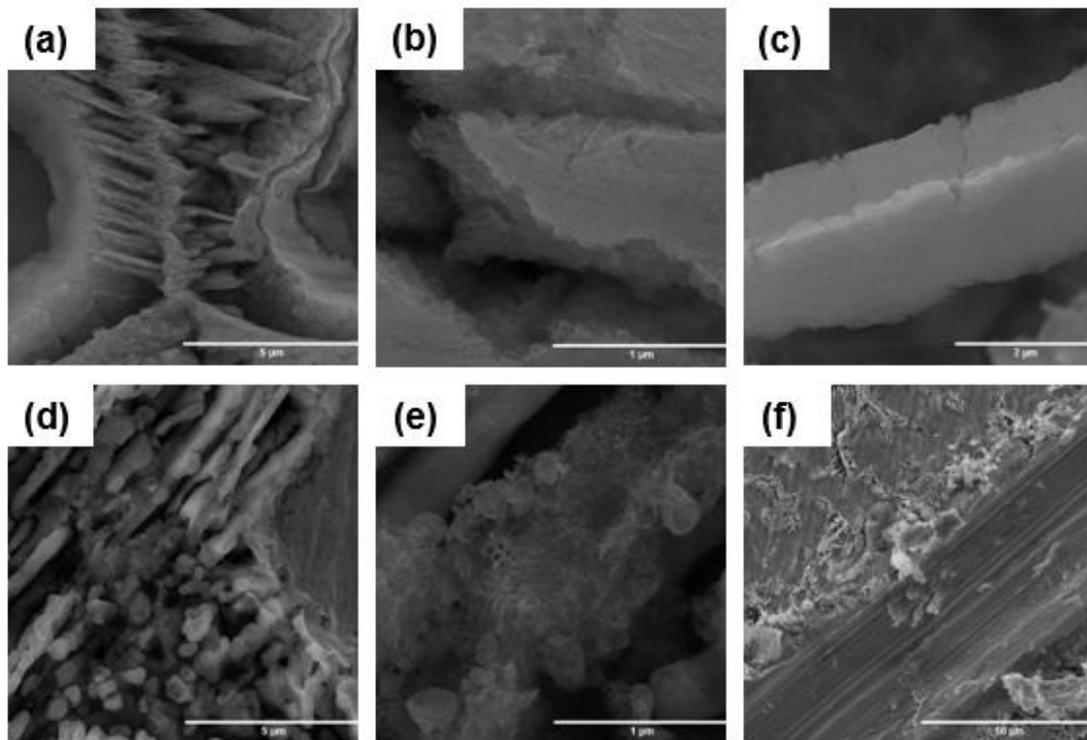


Figura 4.83 - Imagens de MEV da superfície da liga  $Ti_{23,75}Zr_{23,75}Nb_{23,75}Ta_{23,75}Sn_5$  na condição bruta (BF) (a) formação óxida acompanhando a microestrutura (b) camada oxida (c) imagem da secção transversal da camada óxida e na condição tratada termicamente (TT) (d) formação óxida acompanhando a microestrutura (e) formação dos desordenada dos nanotubos (f) tentativa de imagem da secção transversal da camada óxida.

As dimensões dos nanotubos, aferidas mediante a análise das imagens de MEV com o uso do software ImageJ®, estão sumarizadas na Tabela 4.3. Nota-se que para todas as amostras houve a formação de uma camada óxida anódica contendo nanotubos, mesmo que em regiões específicas de acordo com o grau de segregação na amostra e microestrutura e em dimensões abaixo do esperado. Além disso, a presença de Sn diminui o diâmetro dos poros, assim como o comprimento da camada. Tal comportamento demonstra que se forem feitas outras configurações do processo de anodização, tais como mudança de potencial aplicado, tempo de anodização e/ou solução eletrolítica é bem provável que tenha maior êxito no crescimento dos nanotubos.

Com base nos resultados acima podemos notar que  $TiNbZrTa$  na condição bruta (BF) apresentou melhor formação dos nanotubos quando comparado às demais amostras anodizadas, não só em comprimento, mas também em seu diâmetro interno, quantidade e homogeneidade. A espessura da parede dos nanotubos foram similares, destacando-se

a amostra com adição de Sn na condição tratada termicamente que demonstrou uma parede pouco mais espessa.

Tabela 4.3 - Dimensões dos nanotubos das ligas TiZrNbTa(Sn) na condição como-fundida e após tratamento térmico de recozimento.

<b>Liga</b>	<b>Diâmetro interno (nm)</b>	<b>Espessura da parede (nm)</b>	<b>Comprimento (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
TiNbZrTa_BF	$36 \pm 6$	$20 \pm 3$	$2,15 \pm 0,20$
TiNbZrTa_TT	$23 \pm 5$	$19 \pm 3$	$0,29 \pm 0,023$
TiNbZrTa5Sn_BF	$15 \pm 2$	$20 \pm 3$	$0,83 \pm 0,06$
TiNbZrTa5Sn_TT	$35 \pm 6$	$22 \pm 4$	--

## 5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos é possível concluir que:

- A liga TiZrNbTa na condição bruta apresentou microestrutura formada por estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) com os elementos igualmente distribuído, enquanto a liga TiZrNbTaSn apresentou duas diferentes estruturas CCC e ligeira segregação de elementos químicos nestas estruturas. A realização de tratamento térmico de homogeneização resultou em transformação de fases em ambas as ligas, com uma fase rica nos elementos Nb e Ta e outra rica nos demais elementos constituintes Ti, Zr e Sn, ambas com estrutura CCC.
- A liga TiZrNbTa mostrou um aumento da dureza após o tratamento térmico, enquanto a liga contendo Sn teve a dureza diminuída. Esta alteração da dureza das ligas pode estar diretamente associada a maior distribuição dos elementos químicos, minimizando os efeitos da segregação, como também com a formação de novas fases microestruturais.
- O ensaio de corrosão indicou que as amostras apresentaram comportamento similares quanto a resistência a corrosão, sendo ligeiramente menos resistente as ligas contendo Sn (BF e TT), o que demonstra que uma forma de melhorar a resistência a corrosão seria

mitigando a segregação dos elementos na mesma ou através da formação de filmes óxidos anódicos em suas superfícies.

- O processo de anodização foi eficaz na formação de uma camada óxida anódica, porém os nanotubos não cresceram conforme o esperado, muito provável pela segregação dos elementos na microestrutura.

## **6. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS**

Para melhor averiguação da viabilidade das ligas no uso como biomaterial, poderão ser realizadas as seguintes atividades:

- ✓ Realização de tratamentos térmicos em temperaturas maiores ( $\sim 1.200$  °C) e tempos mais longos ( $> 24$  h) visando a completa homogeneização das ligas, assim como o emprego de taxas de resfriamentos mais elevadas (têmpera em água).
- ✓ Determinação do módulo de elasticidade das ligas TiZrNbTa e TiZrNbTaSn na condição bruta e tratada termicamente.
- ✓ Anodização para crescimento de camada óxida nanoestruturada sobre os substratos das ligas de alta entropia com a subsequente caracterização química, morfológica e estrutural dos filmes de óxidos anódicos em outras configurações de potencial aplicado, tempo de anodização e solução eletrolítica.
- ✓ Avaliação da biocompatibilidade das ligas através de ensaios biológicos in-vitro.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALI, S. M. et al. Anodization of aluminum: Challenges and opportunities. *Journal of Materials Science and Technology*, v. 89, p. 123-141, 2021.

ALVES, A. C. et al. Tribocorrosion behaviour of anodic treated titanium surfaces intended for dental implants. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 46, n. 40, p. 404001, 2013.

ALVES, S. A. et al. Tribocorrosion Behavior of Calcium- and Phosphorous-Enriched Titanium Oxide Films and Study of Osteoblast Interactions for Dental Implants. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, v. 1, n. 3, 2015.

ALVES, S. A. et al. Synthesis of calcium-phosphorous doped TiO<sub>2</sub> nanotubes by anodization and reverse polarization: A promising strategy for an efficient biofunctional implant surface. *Applied Surface Science*, v. 399, p. 682–701, 2017.

ARANDA, V.A. et al. Effect of Mo on high entropy Ti-Nb-Zr-Ta alloy: Phase equilibria, microstructure and mechanical properties. *Journal of Alloy and Compounds*, v. 960, p. 170758, 2023.

ASM INTERNACIONAL. *ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt, and Their Alloys*. 1st edition. ASM International, 2000.

BARTOLO, P. et al. Biomedical production of implants by additive electro-chemical and physical processes. *CIRP annals*, v. 61, n. 2, p. 635-655, 2012.

BERGER, J. E. et al. Formation of self-ordered oxide nanotubes layer on the equiatomic TiNbZrHfTa high entropy alloy and bioactivation procedure. *Journal of alloys and compounds*, v. 865, p. 158837, 2021.

BERGER, S. et al. A lithographic approach to determine volume expansion factors during anodization: Using the example of initiation and growth of TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Electrochimica Acta*, v. 54, n. 24, p. 5942–5948, 2009.

BIESIEKIEWSKI, A. et al. A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys. *Acta Biomaterialia*, v. 8, n.5, p. 1661–1669, 2012.

BLACKWOOD, D. J. Corrosion of dental materials. *Corros. Rev.*, v. 21, n. 2-3, p. 97-124, 2003.

BORTOLAN, C. C. et al. Fatigue strength of Ti-6Al-4V alloy with surface modified by TiO<sub>2</sub> nanotubes formation. *Materials Letters*, v. 177, p. 46–49, 2016.

BREME, H. J.; HELSEN, J. A. Selection of materials. *Metals as biomaterials*, p. 1-35, 1998.

BROWN D.A. et al. A new wave in treatment of vascular occlusive disease: biodegradable stents – clinical experience and scientific principles. *J Vasc Interv Radiol*, v. 20, p. 315-325, 2009.

CALIN, M. et al. Tailoring biocompatible Ti-Zr-Nb-Hf-Si metallic glasses based on high-entropy alloys design approach. *Materials Science and Engineering: C*, v. 121, p. 111733, 2021.

- CHEN, R. et al. Composition design of high entropy alloys using the valence electron concentration to balance strength and ductility. *Acta Materialia*, v. 144, p. 129–137, 2018.
- CHEN, J. et al. Uma revisão sobre os fundamentos de ligas de alta entropia com propriedades promissoras de alta temperatura. *Journal of alloys and compounds*, v. 760, p. 15–30, 2018.
- CHEN, Y. et al. Approach to inhibit the ribs forming around anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Materials Letters*, v. 214, p. 261–263, 2018.
- CHEN, X.; ZHAO, Y.; DU, X. Fabrication of self-organized porous alumina membranes by two-step anodization. *Materials Letters*, v. 194, p. 72–75, 2017.
- CHENG, C-Y. et al. Physical metallurgy of concentrated solid solutions from low-entropy to high-entropy alloys. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, p. 1–13, 2017.
- CHENG, J. et al. Bio-corrosion behaviors and bio-compatibilities of TiNbZrTa and TiNbZrTaMo high entropy alloys. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 32, p. 2268–2278, 2024.
- CHOI, J. et al. Porous niobium oxide films prepared by anodization in HF/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. *Electrochimica acta*, v. 51, n. 25, p. 5502–5507, 2006.
- CHOI, J. et al. Porous niobium oxide films prepared by anodization–annealing–anodization. *Nanotechnology*, v. 18, n. 5, p. 055603, 2007.
- CHU, C. L. et al. Micro-nano hierarchical porous titania modified with ZnO nanorods for biomedical applications. *Surface and Coatings Technology*, v. 232, p. 68–74, 2013.
- COSTA, J. D. et al. The effect of electrolyte re-utilization in the growth rate and morphology of TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Materials Letters*, v. 171, p. 224–227, 2016.
- DAS, K.; BOSE, S.; BANDYOPADHYAY, A. TiO<sub>2</sub> nanotubes on Ti: Influence of nanoscale morphology on bone cell–materials interaction. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, v. 90, n. 1, p. 225–237, 2009.
- WILLIAMS, D.F. *Definitions in Biomaterials*. Amsterdam: Elsevier, 1987. pp. 49– 59.
- GAO, M. C. et al. Senary Refractory High-Entropy Alloy HfNbTaTiVZr. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, v. 47, n. 7, p. 3333–3345, 2016.
- GAO, M. C. et al. *High-Entropy Alloys Fundamentals and Applications*. Switzerland: Springer, 2016. 516p. DOI: 10.1007/978-3-319-27013-5\_12.
- GEORGE, E. P.; RAABE, D.; RITCHIE, R. O. High entropy alloys. *Nature Reviews Materials*, v. 15, n. 7–8, p. 761–767, 2019.
- GHICOV, A. et al. Titanium oxide nanotubes prepared in phosphate electrolytes. *Electrochemistry communications*, v. 7, n. 5, p. 505–509, 2005.
- GONG, D. et al. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. *Journal of Materials Research*, v. 16, n. 12, p. 3331–3334, 2001.
- GRIMES, C. A.; MOR, G.K. *TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays: synthesis, properties and applications*. New York: Springer, 2009. 358p.

- GULATI, K. et al. Optimizing anodization conditions for the growth of titania nanotubes on curved surfaces. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 119, n. 28, p. 16033–16045, 2015.
- GULATI, K. et al. Biocompatible polymer coating of titania nanotube arrays for improved drug elution and osteoblast adhesion. *Acta Biomaterialia*, v. 8, n. 1, p. 449–56, 2012.
- HARA H et al. Role of stent design and coatings on restenosis and thrombosis. *Adv Drug Deliver Rev*, v. 58, p. 377-386, 2006.
- HAWANA T. Materials for metallic stents. *J Artif Organs*, v. 12, p. 73-79, 2009.
- 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, 2019.
- JAROSZ, Magdalena et al. Effect of different polishing methods on anodic titanium dioxide formation. *Journal of Nanomaterials*, v. 2015, n. 1, p. 295126, 2015.
- JIEN-WEI, Y. E. H. Recent progress in high entropy alloys. *Ann. Chim. Sci. Mat*, v. 31, n. 6, p. 633-648, 2006.
- J. R. DAVIS, *Handbook of Materials for Medical Devices*, ASM, 2003.
- KIM, H. M. et al. Thin film of low crystalline calcium phosphate apatite formed at low temperature. *Biomaterials*, v. 21, p. 1129-1134, 2000.
- KRENGVIRAT, W. et al. Low-temperature crystallization of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays via hot water treatment and their photocatalytic properties under visible-light irradiation. *Materials Chemistry and Physics*, v. 137, n. 3, p. 991–998, 2013.
- KUMAR, P. et al. Development of Ti–Ta–Nb–Mo–Zr high entropy alloy by  $\mu$ -plasma arc additive manufacturing process for knee implant applications and its biocompatibility evaluation. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 22, p. 541–555, 2023.
- KULKARNI, M. et al. Titanium nanostructures for biomedical applications. *Nanotechnology*, v. 26, n. 6, p. 062002, 2015.
- LAI, Y. et al. Self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes in mixed organic–inorganic electrolytes and their photoelectrochemical performance. *Electrochimica acta*, v. 54, n. 26, p. 6536–6542, 2009.
- LEE, M.T.; CHOU, C.C.; LI, J.F. Configurational entropy: a bridge between thermodynamics and molecular simulation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 23, n. 15, p. 8466-8485, 2021.
- LI, T. et al. Understanding and augmenting the stability of therapeutic nanotubes on anodized titanium implants. *Materials science and engineering. C*, v. 88, p. 182–195, 2018.
- LI, H. et al. Effects of fluoride and electrolyte concentration on the growth of self-organized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays. *Journal of Materials Science and Technology*, v. 35, n. 7, p. 1266-1275, 2019.
- LI, X. et al. Formation of nanotubes on nanostructured surface of AlCoCrFeNi high entropy alloy by two-step anodization. *Journal of Alloys and Compounds*, 817, 153254, 2020.

- LI, W., et al. Enhancing tribocorrosion resistance of TiZrNbMoTa high-entropy alloy by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating. *Surface and Coatings Technology*, v. 371, p. 182-192, 2019.
- LI, Q. et al. Effect of Sn and Mo on microstructure and electrochemical property of TiZrTaNb high entropy alloys. *Crystals*, v. 11, n. 12, p. 1527, 2021.
- LIANG, Y. et al. Effect of TiO<sub>2</sub> Nanotube Morphology on the Formation of Apatite Layer in Simulated Body Fluid. *Current Nanoscience*, v. 6, n. 3, p. 256–261, 2010.
- LIU, H. et al. Anodizing behavior of AlCoCrFeNiTi high-entropy alloy in a fluoride-containing electrolyte. *Journal of Materials Science and Technology*, v. 54, p. 89-97, 2020.
- LIU, S., et al. Effects of solubilization treatment on the microstructure and corrosion resistance of a TiZrNbTaMo high entropy alloy. *Materials Science and Engineering: A*, v. 759, p. 460-467, 2019.
- LU, X. et al High voltage anodization: A versatile route toward robust metal oxide nanostructures. *Nano Today*, v. 28, p. 100764, 2019.
- MACAK, J. M.; SIRODNA, K.; SCHMUKI, P. Self-organized porous titanium oxide prepared in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaF electrolytes. *Electrochimica Acta*, v. 50, n. 18, p. 3679–3684, 2005.
- MACAK, J. M.; SCHMUKI, P. Anodic growth of self-organized anodic TiO<sub>2</sub>nanotubes in viscous electrolytes. *Electrochimica Acta*, v. 52, n. 3, p. 1258–1264, 2006.
- MACAK, J. M. et al. TiO<sub>2</sub> nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications. *Current opinion in solid state & materials science*, v. 11, n. 1–2, p. 3–18, 2007.
- MANI G. et al. Coronary stents: a materials perspective. *Biomaterials*, v. 28, p. 1689-1710, 2007.
- MINAGAR, S. et al. A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces. *Acta biomaterialia*, v. 8, n. 8, p. 2875–2888, 2012.
- MIRACLE, D. B.; SENKOV, O. N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*, v. 122, p. 448–511, 2017.
- HELMUS, M.N.; TWEDEN, K. *Materials Selection in: Encyclopedic Handbook of Biomaterials and Bioengineering*, v. 1, p 27-59, 1995.
- MOULDER, J. F. et al. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*. Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1995.
- MURTY, B. S.; YEH, J. W.; RANGANATHAN, S. High-Entropy Alloys: Basic Concepts in: *High Entropy Alloys*, Butterworth-Heinemann, p. 13-35, 2014.
- 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*, v. 107, p. 1-9, 2020.
- NAIR, A. S. et al. Anodized titanium dioxide nanotube arrays: Engineering of high-performance photoanodes. *Journal of Materials Chemistry*, v. 20, n. 38, p. 8207-8217, 2010.

- NORMAND J. et al. Development of a Ti-Nb-Ta-Mo-Zr based high entropy alloy with low young's modulus by mechanical alloying route. *Metals*, v. 10, p. 1e15, 2020.
- PAUL, T.R.; BELOVA, I.V.; MURCH, G.E. Análise de difusão em ligas de alta entropia. *Química e física de materiais*, v. 210, p. 301–308, 2018.
- PARCHAROEN, Y. et al. Hydroxyapatite electrodeposition on anodized titanium nanotubes for orthopedic applications. *Applied Surface Science*, v. 311, p. 54–61, 2014.
- PARK, J. B., *Biomaterials Science and Engineering*. Plenum Press, New York, 1984.
- PÉREZ, D. A. G. et al. Surface anodization of the biphasic Ti<sub>13</sub>Nb<sub>13</sub>Zr biocompatible alloy: Influence of phases on the formation of TiO<sub>2</sub> nanostructures. *Journal of alloys and compounds*, v. 796, p. 93–102, 2019.
- PEŠIČKA, J. et al. Structure and mechanical properties of FeAlCrV and FeAlCrMo medium-entropy alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 727, p. 184–191, 2018.
- PICKERING, E. J.; JONES, N. G. High-entropy alloys: a critical assessment of their founding principles and future prospects. *International Materials Reviews*, v. 61, n. 3, p. 183–202, 2016.
- REGONINI, D. et al. A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Materials science and engineering R*, v. 74, n. 12, p. 377–406, 2013.
- ROGUSKA, A. et al. Improvement of the bio-functional properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Applied Surface Science*, v. 388, p. 775–785, 2016.
- SILVER, F. H. *Biomaterials medical devices and tissue engineering*. Springer; 1 edition, pp. 4-11, New York, 1994.
- SEYEUX, A. et al. Influence of surface condition on nanoporous and nanotubular film formation on titanium. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 156, n. 2, p. K17, 2009.
- SHI, Z.; SONG, G.; ATRENS, A. The corrosion performance of anodised magnesium alloys. *Corrosion Science*, v. 48, n. 11, p. 3531–3546, 2006.
- SHIN, Y.; LEE, S. Self-organized regular arrays of anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Nano letters*, v. 8, n. 10, p. 3171–3173, 2008.
- SOPHA, H. et al. Self-organized Anodic TiO<sub>2</sub> Nanotube Layers: Influence of the Ti substrate on Nanotube Growth and Dimensions. *Electrochimica Acta*, v. 190, p. 744–752, 2016.
- SOPHA, H. et al. Effect of electrolyte age and potential changes on the morphology of TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 759, p. 122–128, 2015.
- TAN, X., et al. Effect of plasma nitriding on the microstructure and tribological properties of a TiZrNbMoTa high entropy alloy. *Surface and Coatings Technology*, v. 401, p. 126188, 2020.
- TODA-CARABALLO, I.; RIVERA-DÍAZ-DEL-CASTILLO, P. E. J. A criterion for the formation of high entropy alloys based on lattice distortion. *Intermetallics*, v. 71, p. 76–87, 2016.

- TODAI, M. et al. Novel TiNbTaZrMo high-entropy alloys for metallic biomaterials. *Scripta Materialia*, v. 129, p. 65-68, 2017.
- TOPTAN, F.; ROCHA, L. A. Tribocorrosion in metal matrix composites. In: *Materials Science and Engineering: Concepts, Methodologies, Tools, and Applications*. IGI Global, 2017. p. 825-844.
- TSAI, M-H. Three strategies for the design of advanced high-entropy alloys. *Entropy*, v. 18, n. 7, p. 252, 2016.
- TSUCHIYA, H. et al. Nanotube oxide coating on Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr alloy prepared by self-organizing anodization. *Electrochimica acta*, v. 52, n. 1, p. 94–101, 2006.
- UZUNOGLU, N. K.; SOYER-UZUNOGLU, G. Influence of substrate type, morphology and pre-treatment on the growth and properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes by anodization. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 37, n.14, p. 4569-4581, 2017.
- WANG, X.; LI, Y.; HUANG, J. Recent progress in anodization of titanium for biomedical applications. *Acta Biomaterialia*, v. 103, p. 1-20, 2020.
- WU, S. et al. Functionalized TiO<sub>2</sub> Based Nanomaterials for Biomedical Applications. *Advanced Functional Materials*, v. 24, n. 35, p. 5464–5481, 2014.
- XIANG, T. et al. Ultra-high strength TiZrNbTa high entropy alloy substrate coated by coral-like metal oxide nanotubes to enhance biocompatibility. *Journal of alloys and compounds*, v. 923, p. 166408, 2022.
- XIANG, T. et al. Heat treatment effects on microstructure and mechanical properties of TiZrNbTa high-entropy alloy. *Journal of alloys and Compounds*, v. 930, p. 167408, 2023.
- XU, X. et al. Effect of voltage on the formation of anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes in fluoride-containing electrolyte. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 16(11), 11279-11285, 2016.
- YE, Y. F. et al. High-entropy alloy: challenges and prospects. *Materials Today*, v. 19, n. 6, p. 349–362, 2016.
- YEH, J.W. et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*, v. 6, n. 5, p. 299-304, 2004.
- YODA, R. Elastomers for biomedical applications. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, v. 9, n. 6, p. 561-626, 1998.
- YU, Q., et al. Effect of water quenching on the fatigue behavior of a TiZrNbTaMo high entropy alloy. *Materials Science and Engineering: A*, v. 771, 138645, 2020.
- ZHANG, L.; WEBSTER, T.J. Nanotechnology and nanomaterials: promises for improved tissue regeneration. *Nano Today*, v. 4, p. 66-80, 2009.
- ZHANG, X., et al. The effect of Ti on the corrosion behavior of TiZrNbMoTa high entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 779, 969-977, 2019.
- ZHAO, L. et al. Effects of micropitted/nanotubular titania topographies on bone mesenchymal stem cell osteogenic differentiation. *Biomaterials*, v. 33, n. 9, p. 2629–2641, 2012.

ZHAO, Jianling et al. Crystal phase transition and properties of titanium oxide nanotube arrays prepared by anodization. *Journal of alloys and compounds*, v. 434, p. 792-795, 2007.

ZULKIFLI, M. A. et al. Rapid TiO<sub>2</sub> Nanotubes Formation in Aged Electrolyte and Their Application as Photocatalysts for Cr(VI) Reduction under Visible Light. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, v. 17, n. 6, p. 1106–1110, 2018.

ZWILLING, V. et al. Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy. *Surface and Interface Analysis*, v. 27, n. 7, p. 629–637, 7 1999.