

16º Congresso de Inovação, Ciência e Tecnologia do IFSP - 2025

ESTUDO DA MICROESTRUTURA E EVOLUÇÃO DO PARÂMETRO DE REDE DA LIGA DE ALTA ENTROPIA TiZrNbTaMo.

MARIA CLARA REIS SILVA¹, FÁBIO BOSSOI VICENTE²

¹ Estudante do Técnico em Eletrotécnica Integrado ao Ensino Médio, Bolsista PIBIFSP, IFSP, Campus Tupã, clara.reis@aluno.ifsp.edu.br.

² Professor EBTt de Física, IFSP, Campus Tupã.

Área de conhecimento (Tabela CNPq): 3.05.02.03-6 – Metalurgia Física

RESUMO: Ligas de alta entropia são tendência na ciência e na engenharia de materiais, pois permitem modificar diversas propriedades físico-químicas para aplicações específicas. A combinação de elementos precursores pode potencializar características intrínsecas, bem como gerar comportamentos totalmente inéditos. Dentre as inúmeras ligas conhecidas, destaca-se a liga de alta entropia TiZrNbTaMo, composta exclusivamente por metais biocompatíveis e que, uma vez comprovada sua confiabilidade mecânica, química e biológica apresenta excelente potencial para aplicações ortopédicas e odontológicas. Neste trabalho, estudou-se o comportamento microestrutural dessa liga utilizando-se a técnica de difração de raios X por dispersão de energia (EDDRX). Os ensaios confirmaram a presença da estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), sem indícios de transformação de fase, mesmo sob temperatura de 500°C. A análise do parâmetro de rede por meio da técnica de EDDRX apresentou resultados satisfatórios, com valores muito próximos aos encontrados na literatura, enfatizando a estabilidade estrutural esperada para ligas de alta entropia. A partir da variação do parâmetro de rede em função da temperatura, foi calculado o coeficiente de dilatação térmica linear da amostra estudada, cujo valor se mostrou elevado em comparação com dados da literatura. De modo geral, o comportamento observado nos ensaios realizados está de acordo com o esperado para esse tipo de liga e apresenta características adequadas para aplicações médicas, reforçando a importância do controle da composição química e da análise por DRX na compreensão da relação entre a microestrutura e as propriedades físico-químicas.

PALAVRAS-CHAVE: Difração de raios X, estrutura cristalina, ligas de alta entropia.

STUDY OF THE MICROSTRUCTURE AND LATTICE PARAMETER EVOLUTION OF THE TiZrNbTaMo HIGH-ENTROPY ALLOY

ABSTRACT: High-entropy alloys are a prominent trend in materials science and engineering, as they enable the modification of various physicochemical properties for specific applications. The combination of precursor elements can enhance intrinsic characteristics as well as generate entirely novel behaviors. Among the numerous known alloys, the high-entropy alloy TiZrNbTaMo stands out, being composed exclusively of biocompatible metals and, once its mechanical, chemical, and biological reliability is confirmed, exhibiting excellent potential for orthopedic and dental applications. In this work, the microstructural behavior of this alloy was investigated using the energy-dispersive X-ray diffraction (EDXRD) technique. The experiments confirmed the presence of a body-centered cubic (BCC) crystal structure, with no evidence of phase transformation even at a temperature of 500 °C. The analysis of the lattice parameter obtained through EDXRD yielded satisfactory results, with values very close to those reported in the literature, emphasizing the structural stability expected for high-entropy alloys. Based on the variation of the lattice parameter as a function of temperature, the linear thermal expansion coefficient of the studied sample was calculated, and its value was found to be higher than those reported in previous studies. Overall, the behavior observed in the experiments is consistent with

that expected for this type of alloy and demonstrates suitable characteristics for medical applications, reinforcing the importance of controlling the chemical composition and employing X-ray diffraction analysis to understand the relationship between microstructure and physicochemical properties.

KEYWORDS: X-ray diffraction; crystalline structure; high-entropy alloys.

INTRODUÇÃO

Na metalurgia tradicional o uso de ligas binárias e ternárias indicam que na utilização de vários elementos precursores podem levar a formação de fases com microestruturas complexas, como compostos intermetálicos que podem levar a fragilização da liga e dificuldade no processamento, tornando a aplicação tecnicamente e economicamente inviável (Gómez-Esparza, 2016).

No entanto, soluções sólidas de vários elementos tendem a ser mais estáveis devido à alta entropia de mistura. Isso indica uma tendência a estabilidade de estrutura cristalina o que é esperado em amostras metálicas quando se procura uma constância em propriedades mecânicas (YEH, 2004).

Nos últimos anos, as ligas multicomponentes ou ligas de alta entropia (LAE) vêm sendo utilizadas em diversas aplicações pois podem priorizar uma propriedade específica de um dos elementos de liga ou apresentar características inéditas devido à combinação dos elementos (Martins, 2019).

A estabilidade de fase afeta diretamente a microestrutura e as propriedades físico-químicas. Um dos principais parâmetros que influenciam as propriedades microestruturais e mecânicas dessas ligas é a sua composição química. Cada elemento de liga, com sua própria estrutura cristalina, raio atômico e ponto de fusão, exerce efeito direto nas propriedades da liga (Gómez-Esparza, 2016).

Considerando a influência direta da composição química na microestrutura e nas propriedades físico-químicas das ligas, este trabalho tem como objetivo caracterizar a microestrutura da liga equiatômica TiZrNbTaMo por meio da técnica de difração de raios X, com o intuito de comprovar a estabilidade de sua estrutura cristalina, determinar seus parâmetros de rede e calcular o coeficiente de dilatação térmica do material em função da temperatura, corroborando, assim, seu reconhecido potencial para aplicações biomédicas.

MATERIAL E MÉTODOS

Neste trabalho, foi realizada uma análise quantitativa em cima de padrões de raios X da liga equiatômica TiZrNbMoTa. A coleta de dados foi obtida com um aparato de difração de raios X por dispersão de energia, composto por um tubo de raios X com ânodo de tungstênio, fotodiodo de germânio de alta pureza e uma célula aquecedora que permite ensaios em várias temperaturas fixas (24°C, 100°C, 200°C, 300°C, 400°C e 500°C). Os padrões de EDDR X foram coletados com energia de 50 keV. A amostra e os dados de difração foram obtidos por pesquisadores do Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da UNESP-Bauru e cedidos para essa pesquisa.

Os dados de EDDR X foram fornecidos no formato planilha com a intensidade difratada em função do parâmetro de espalhamento. Para facilitar a comparação com dados de literatura o parâmetro de espalhamento (q) foi convertido para 2θ (Equação 1).

$$2\theta = 2\arcsen\left(\frac{q \cdot \lambda}{4\pi}\right) \quad (1)$$

Em que:

θ – ângulo de Bragg;

q – parâmetro de espalhamento;

λ – Comprimento de onda do raio X.

Com auxílio do programa de código aberto *QtiPlot*, foram representados graficamente os dados obtidos de acordo com os padrões da cristalografia física amplamente encontrada na literatura (intensidade em função de 2θ). Com os gráficos traçados, através da análise comparativa, é possível estimar a estrutura cristalina e os índices de Miller do plano cristalográfico onde acontece a interferência construtiva dos raios X difratados.

De acordo com a lei de Bragg, a interferência construtiva só acontece se a igualdade da equação 2 for atendida

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (2)$$

Em que:

λ – Comprimento de onda do raio X;

d_{hkl} , distância interplanar usando o sistema de coordenadas da cristalografia;

θ – ângulo de Bragg.

Por intermédio do gráfico, conhecendo-se o comprimento de onda λ do equipamento e o ângulo θ é possível determinar o espaçamento interplanar d_{hkl} e, a partir disso, obter os parâmetros de rede, que correspondem às dimensões da célula unitária. Para uma estrutura cúbica de corpo centrado CCC a relação entre d_{hkl} e o parâmetro de rede a é dada pela equação 3

$$a = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3)$$

Em que:

a – parâmetro de rede da estrutura CCC;

d_{hkl} , - distância interplanar usando o sistema de coordenadas da cristalografia;

h, k, l – são os índices de Miller para o pico estudado.

Com o parâmetro de rede calculado em cada temperatura pode se quantificar a variação no tamanho da célula unitária cúbica e por sua vez calcular o coeficiente de dilatação térmica linear do material

$$\Delta a = \alpha \cdot a_o \cdot \Delta T \quad (4)$$

Em que:

Δa – variação no parâmetro de rede da estrutura CCC;

α – coeficiente de dilatação linear;

a_o – parâmetro de rede inicial (medido na menor temperatura);

ΔT – Variação da temperatura.

Plotando um gráfico do parâmetro de rede em função da temperatura, estima-se através do coeficiente linear da reta o coeficiente de dilatação linear da liga. Todas as etapas descritas neste trabalho são comparadas com padrões de ligas de alta entropia relatadas na literatura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 1 apresenta a conversão da porcentagem atômica em porcentagem em peso para a liga TiZrNbMoTa. Como a liga é equiatômica espera-se que a concentração molar de cada componente seja em torno de 20%. Nota-se, pelos dados da tabela que 60% (73% em massa) dos elementos da liga possui estrutura cúbica de corpo centrado (CCC).

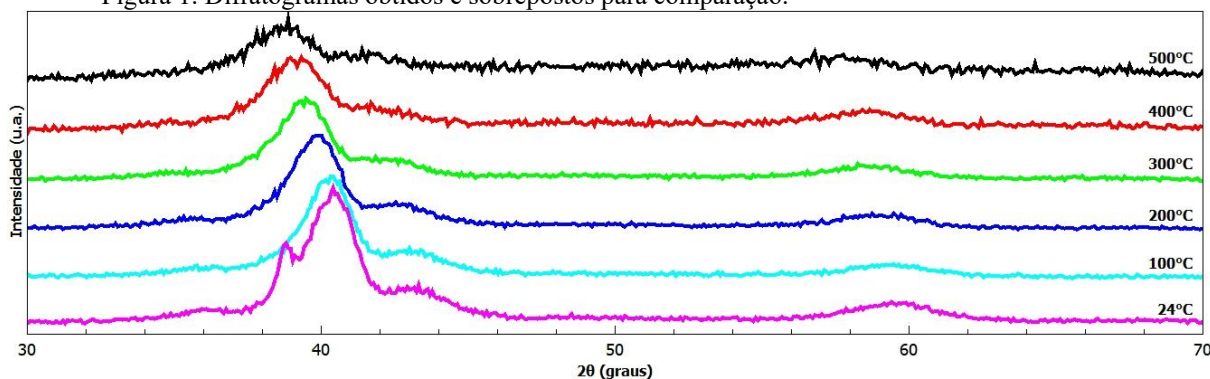
Tabela 1. Dados dos elementos precursores (Callister, 2012)

	Ti	Zr	Nb	Ta	Mo
Porcentagem atômica	20%	20%	20%	20%	20%
Porcentagem em massa	9%	18%	18%	36%	19%
Estrutura cristalina a 24°C	HCP	HCP	CCC	CCC	CCC
Parâmetro de rede a 24°C (Å)	a = 2,95 c = 4,68	a = 3,23 c = 5,15	a = 3,30	a = 3,31	a = 3,14

Os difratogramas obtidos para diversas temperaturas estão apresentados na figura 1. Pode-se notar que os picos são alargados que é uma característica de ligas de alta entropia. Mesmo se tratando de uma solução sólida a composição local pode variar levemente criando regiões com parâmetros de rede diferentes fornecendo contribuições ligeiramente deslocadas para o mesmo pico. Outra característica é que para altas temperaturas os picos são menos intensos, o que também é esperado devido a vibração térmica do material reduz o espalhamento elástico do raio X incidente, diminuindo o sinal captado pelo detector do equipamento (Santos, 2009).

Para esses dados, cabe salientar uma limitação da técnica empregada. Apesar da rapidez e simplicidade experimental, a técnica de EDDRX apresenta resolução e precisão inferiores às da DRX convencional (Marschilock, 2020), o que pode limitar a identificação detalhada de fases e a determinação precisa dos parâmetros cristalográficos. O ensaio EDDRX foi escolhido pois nos equipamentos tradicionais normalmente não contam com aparato de controle de temperatura do espécime, condição fundamental desse estudo.

Figura 1. Difratogramas obtidos e sobrepostos para comparação.



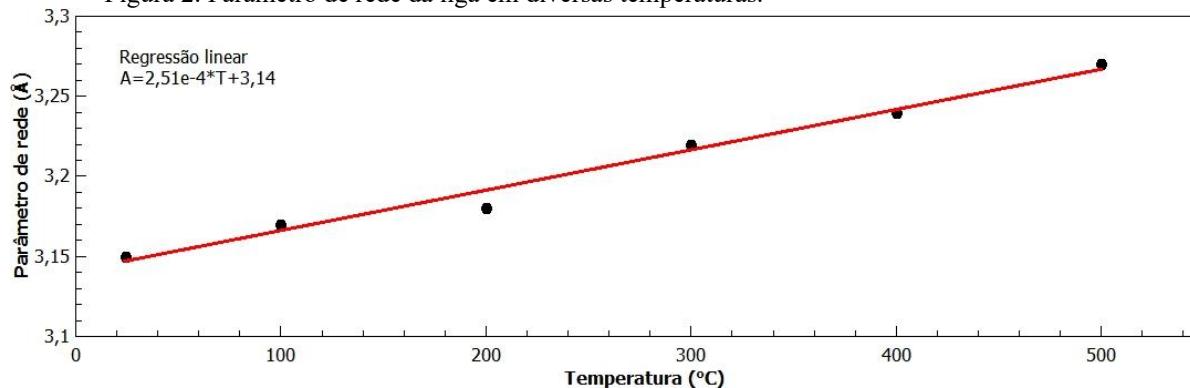
Fazendo uma análise qualitativa, observa-se dois picos referentes a estrutura CCC, o primeiro pico mais intenso referente ao plano (110) e o pico menos intenso por volta de 60° referente ao plano (200). Como o segundo pico não é nítido para altas temperaturas, utilizou-se o primeiro para calcular o parâmetro de rede, utilizando as equações 2 e 3. Os dados e resultados obtidos são apresentados na tabela a seguir.

Tabela 2. Dados coletados do pico (110) e cálculo do espaçamento interplanar e parâmetro de rede.

	2θ	θ	d_{hkl} (Å)	a (Å)
TiZrNbTaMo (24°C)	40,40°	20,20°	2,23	3,15
TiZrNbTaMo (100°C)	40,30°	20,15°	2,24	3,17
TiZrNbTaMo (200°C)	40,02°	20,01°	2,25	3,18
TiZrNbTaMo (300°C)	39,50°	19,75°	2,28	3,22
TiZrNbTaMo (400°C)	39,34°	19,67°	2,29	3,24
TiZrNbTaMo (500°C)	38,96°	19,48°	2,31	3,27

Há um aumento no espaçamento interplanar (d_{hkl}) e no parâmetro de rede (a) de acordo com o acréscimo de temperatura. Isso era esperado devido a dilatação térmica do material. O parâmetro de rede da liga a temperatura de 24°C é muito próximo ao valor médio dos precursores isolados, por volta de 3,18Å. Para encontrar o coeficiente de dilatação térmica linear da liga, foi plotado o gráfico do parâmetro de rede em função da temperatura.

Figura 2. Parâmetro de rede da liga em diversas temperaturas.



A Equação 4 mostra que o coeficiente angular da reta é o produto do coeficiente de dilatação linear pelo parâmetro de rede obtido a 24 °C ($\alpha \cdot a_0$). A regressão linear do gráfico indica que o coeficiente angular da reta é $2,51 \times 10^{-4} \text{ \AA/}^\circ\text{C}$ resultando em um coeficiente de dilatação térmica experimental de $7,9 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Esse valor é ligeiramente maior que os reportados na literatura, que tipicamente se encontram na ordem de $10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. À medida que a energia térmica aumenta, os átomos oscilam com maior amplitude e a distância média entre eles cresce mais rapidamente, fazendo com que o parâmetro de rede se expanda de forma não linear.

Além da justificativa apresentada, pode-se atribuir o valor elevado do coeficiente de dilatação térmica a outros fatores, como a severa distorção da célula unitária, variações regionais na composição química e a menor precisão da técnica EDDR, que ampliam o desvio na coleta de dados e, por consequência, refletem diretamente no cálculo do coeficiente de dilatação térmica.

CONCLUSÕES

Os ensaios de difração de raios X corroboraram com o que era esperado na literatura, cerca de 60% dos átomos da liga TiZrNbTaMo apresenta a temperatura ambiente a estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), e mesmo em temperaturas elevadas, não houve nenhuma detecção de outra fase, indicando que a liga possui estabilidade e homogeneidade na composição e estrutura.

A técnica de EDDR apesar de rápida e menos precisa comparada com a difração de raios X convencional mostrou resultados satisfatórios, estimando com fidelidade o parâmetro de rede, que como base de comparação está entre 0,9% e 2,3% da média dos parâmetros de rede dos elementos precursores isolados. O segundo e o terceiro pico característico da estrutura CCC não foi observado, principalmente em altas temperaturas, devido a interferências térmicas da oscilação dos átomos na interferência construtiva da difração.

Por ser uma liga de alta entropia, os picos do gráfico de difração ficaram mais alargados, fato que pode ser explicado pela flutuação da composição local criando regiões com parâmetros de rede diferentes fornecendo contribuições ligeiramente deslocadas para o mesmo pico.

Foi possível calcular o coeficiente de dilatação térmica linear da liga através do gráfico $\alpha(T)$. O valor encontrado foi elevado em relação ao encontrado na literatura. Esse desvio pode estar associado ao amplo intervalo de temperaturas analisado, pequenas flutuações na composição química e resolução inferior da técnica. Para refinar esse resultado, seria importante coletar os dados em temperaturas menores além de fazer o mesmo cálculo através da técnica convencional de difração de raios X.

De modo geral o comportamento observado está de acordo com o esperado para ligas de alta entropia, reforçando a importância do controle de composição e da análise por DRX para compreender suas propriedades.

CONTRIBUIÇÕES DOS AUTORES

Reis Silva, M.C. e Vicente, F.B. contribuíram com o levantamento, processamento e análise dos dados. Reis Silva, M.C. desenvolveu a redação do trabalho. Todos os autores contribuíram com a revisão do trabalho e aprovaram a versão submetida.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais pela cessão dos dados obtidos pelo EDDR. Agradecem ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica e Tecnológica do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo.

REFERÊNCIAS

CALLISTER, W. D. *Fundamentos da ciência e engenharia dos materiais*. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

DE OLIVEIRA, T. G. et al. A review of biomaterials based on high-entropy alloys. *Metals*, v. 12, n. 11, p. 1940, 2022.

GÓMEZ-ESPARZA, C. D. et al. Series of nanocrystalline NiCoAlFe(Cr, Cu, Mo, Ti) high-entropy alloys produced by mechanical alloying. *Materials Research*, v. 19, p. 39-46, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0668>.

MARTINS, L. G. *Produção de ligas refratárias de alta entropia*. 2019. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

MARSCHLOK, A. C. et al. *Energy dispersive X-ray diffraction (EDXRD) for operando studies*. 2020. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC8157474/>. Acesso em: 27 set. 2025.

SANTOS, Í. G. dos. *Espectroscopia de absorção de raios X na região de EXAFS: fundamentos e aplicações*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, 2009. Disponível em: http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_monografias_italo_exafs.pdf. Acesso em: 13 jul. 2025.

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. 299-303, 2004.