



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO, DE CIÊNCIAS EXATAS E EDUCAÇÃO
COORDENADORIA ESPECIAL DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

Caio Cesar Antunes Cirino

**Análise da adição do Carbetto de Silício na Liga de Alta Entropia FeMnCrCoNi
produzida por fusão a arco voltaico**

Blumenau

2023

Caio Cesar Antunes Cirino

**Análise da adição do Carbeto de Silício na Liga de Alta Entropia FeMnCrCoNi
produzida por fusão a arco voltaico**

Trabalho de Conclusão de Curso submetido ao curso de Engenharia de Materiais do Centro Tecnológico, de Ciências Exatas e Educação da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof.Dr. Claudio Michel Poffo
Coorientadora: Catarina Meiko Hayashi

Blumenau
2023

Ficha de identificação da obra

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Cirino, Caio Cesar Antunes

Análise da adição do Carbetto de Silício na Liga de Alta Entropia FeMnCrCoNi produzida por fusão a arco voltaico / Caio Cesar Antunes Cirino ; orientador, Claudio Michel Poffo, coorientador, Catarina Meiko Hayashi, 2023.

67 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau, Graduação em Engenharia de Materiais, Blumenau, 2023.

Inclui referências.

1. Engenharia de Materiais. 2. Ligas de Alta Entropia. 3. Carbetto de Silício. 4. Arco Voltaico. I. Poffo, Claudio Michel . II. Hayashi, Catarina Meiko . III. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Engenharia de Materiais. IV. Título.

Caio Cesar Antunes Cirino

**Análise da adição do Carbetto de Silício na Liga de Alta Entropia FeMnCrCoNi
produzida por fusão a arco voltaico**

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do título de Engenheiro de Materiais e aprovado em sua forma final pelo Curso de Graduação de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.

Blumenau, 28 de novembro de 2023

Insira neste espaço
a assinatura

Caio Cesar Antunes Cirino
Acadêmico

Banca examinadora

Insira neste espaço
a assinatura

Prof. Dr. Claudio Michel Poffo
Orientador

Insira neste espaço
a assinatura

Prof. Dr. Marcio Roberto da Rocha
Avaliador

Instituição: Universidade Federal de Santa Catarina

Insira neste espaço
a assinatura

Eng. Felipe Martina André
Instituição: Universidade Federal de Santa Catarina

Blumenau, 2023

Dedico este trabalho à minha família e aos amigos que contribuíram para a minha jornada acadêmica.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos às pessoas e grupos que desempenharam papéis significativos em minha jornada acadêmica:

Em primeiro lugar, quero agradecer imensamente aos meus familiares, amigos pessoais e colegas de curso, cujo carinho e apoio foram fundamentais ao longo de minha graduação.

Aos dedicados professores que tive o privilégio de aprender, transmitindo conhecimento valioso que moldou minha formação como Engenheiro de Materiais, meu profundo reconhecimento.

Ao Grupo de Estudo e Síntese de Materiais (GESMAT), quero expressar minha gratidão por todo o apoio fornecido durante a realização deste trabalho. Especialmente ao professor Dr. Claudio Michel Poffo, líder deste grupo de estudos e meu orientador neste projeto, agradeço sinceramente pela oportunidade e orientação.

A Catarina Meiko Hayashi, minha coorientadora neste trabalho, merece meu reconhecimento especial por seu apoio constante e valioso durante a condução dos experimentos e a redação deste estudo.

Também quero estender meus agradecimentos ao Athos Fernandes Araújo, cuja presença atenta e prontidão foram essenciais durante a execução dos experimentos.

Finalmente, minha gratidão se estende a todos que, de alguma maneira, contribuíram para o meu crescimento e formação acadêmica.

RESUMO

As ligas de alta entropia são caracterizadas por conter pelo menos cinco elementos em composições equiatômicas ou não equiatômicas. Dentre os diversos efeitos possíveis dessas combinações, destaca-se a alta entropia configuracional que têm influência direta nas suas fases constituintes, na cinética de formação de fases e, conseqüentemente, nas suas propriedades físicas e mecânicas. Estas ligas em função da sua versatilidade composicional apresentam potencial para aplicação na área de Engenharia de Superfícies, na indústria aeroespacial, automotiva, dentre outras. Recentemente trabalhos apontaram a possibilidade de combinação sinérgica entre uma fase de alta entropia e um reforço cerâmico. Neste sentido, o campo de estudo de alta entropia amplia a possibilidade de aplicações, pois estes novos materiais permitem a combinação das propriedades clássicas da maioria dos metais (elevada ductilidade e tenacidade) com as propriedades clássicas dos materiais cerâmicos (elevado módulo de resistência mecânica e dureza). Diante desse contexto, este trabalho teve como objetivo a síntese da liga FeMnCrCoNi com diferentes teores de carbeto de silício (SiC) em percentual por massa (0, 5 e 10%) através do processo de fusão a arco voltaico. A análise da liga foi realizada por meio de microscopia óptica, revelando mudanças na microestrutura à medida que o SiC foi incorporado. Inicialmente, uma estrutura dendrítica foi obtida, com a presença de alguns óxidos no material. Na liga com adição de 5% de SiC, observou-se uma microestrutura bifásica, com uma região clara em forma de dendritos contornada por uma região mais escura. Na liga com adição de 10% de SiC, uma evidente presença de carbonetos dispersos pelo material foi identificada. A liga foi submetida a ensaios de microdureza utilizando a escala Vickers, revelando um aumento nos valores de dureza à medida que o teor de SiC na liga aumentou. A liga sem adição de SiC apresentou uma dureza média de 183HV, a liga com 5% de SiC mostrou uma dureza média de 363,6HV e a liga com 10% de SiC exibiu uma dureza média de 640,9HV.

Palavras-chave: Ligas de alta entropia; Reforços cerâmicos; Fusão a arco voltaico.

ABSTRACT

High-entropy alloys are characterized by containing at least five elements in equiatomic or non-equiatomic compositions. Among the various possible effects of these combinations, high configurational entropy stands out, which directly influences their constituent phases, phase formation kinetics, and consequently, their physical and mechanical properties. Due to their compositional versatility, these alloys have potential applications in Surface Engineering, aerospace, automotive, among other industries. Recent studies have highlighted the possibility of a synergistic combination between a high-entropy phase and ceramic reinforcement. In this sense, the high-entropy field of study expands the range of applications, as these new materials allow the combination of classical properties of most metals (high ductility and toughness) with classical properties of ceramic materials (high modulus of mechanical strength and hardness). In this context, this work aimed to synthesize the FeMnCrCoNi alloy with different silicon carbide (SiC) contents (0, 5, and 10%) by the arc melting process. The alloy analysis was performed through optical microscopy, revealing changes in the microstructure as SiC was incorporated. Initially, a dendritic structure was obtained, with the presence of some oxides in the material. In the alloy with 5% SiC addition, a biphasic microstructure was observed, with a clear dendritic region surrounded by a darker region. In the alloy with 10% SiC addition, an evident presence of dispersed carbides throughout the material was identified. The alloy underwent microhardness tests using the Vickers scale, revealing an increase in hardness values as the SiC content in the alloy increased. The alloy without SiC addition showed an average hardness of 183HV, the alloy with 5% SiC showed an average hardness of 363.6HV, and the alloy with 10% SiC exhibited an average hardness of 640.9HV..

Keywords: High-entropy alloys; Ceramic reinforcement; Arc melting.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Número de publicações sobre LAE nos últimos anos.....	17
Figura 2 – Modelos esquemáticos de soluções sólidas.....	21
Figura 3 – Energia livre de uma solução ideal.....	24
Figura 4 – Valores de energia livre de Gibbs, entropia e entalpia em função de temperatura, da composição e da variável Ω	25
Figura 5 – Entropia de mistura como uma função do número de elementos para ligas equiatômicas.....	27
Figura 6 – Classificação das ligas com base na sua entropia configuracional.....	28
Figura 7 – Distorção severa de rede causada pela diferença de tamanhos atômicos.....	30
Figura 8 – Representação esquemática da variação de energia potencial durante a difusão.....	32
Figura 9 – Valores de entalpia de mistura em função da diferença de tamanho atômico para uma variedade de ligas de alta entropia.....	35
Figura 10 – Classificação das ligas com base na sua entropia configuracional.....	38
Figura 11 – Resistência à tração em função da ductilidade de ligas de alta entropia e de outras ligas metálicas convencionais.....	39
Figura 12 – Tensão de escoamento, limite de resistência à tração e alongamento até a fratura.....	41
Figura 13 – Representação esquemática do processo de compactação dos pós.....	45
Figura 14 – Equipamento utilizado para compactação dos pós.....	45
Figura 15 – Compactados verdes obtidos após a prensagem.....	46
Figura 16 – Câmara de fusão do forno a arco voltaico.....	46
Figura 17 – Amostras metálicas após o processo de fusão.....	47
Figura 18 – Liga FeMnCrCoNi atacada por Nital com ampliação de 50x.....	51
Figura 19 – Liga FeMnCrCoNi atacada por Villela com ampliação de 50x.....	52
Figura 20 – Liga FeMnCrCoNi atacada por Villela com ampliação de 200x.....	53
Figura 21 – Liga FeMnCrCoNi atacada com Tuckers com ampliação de 50x.....	54
Figura 22 – Liga FeMnCrCoNi atacada com Tuckers com ampliação de 200x.....	54
Figura 23 – Liga FeMnCrCoNi com adição de 5% de SiC atacada por Tuckers com ampliação de 50x.....	57

Figura 24 – Liga FeMnCrCoNi com adição de 5% de SiC atacada por Tuckers com ampliação de 50x.....	57
Figura 25 – Liga FeMnCrCoNi com adição de 10% de SiC atacada por Tuckers com ampliação de 50x.....	58
Figura 26 – Liga FeMnCrCoNi com adição de 10% de SiC atacada por Tuckers com ampliação de 50x.....	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Entropias configuracionais calculadas para ligas tradicionais em seu estado líquido ou em solução sólida.....	28
Tabela 2 – Massa de cada elemento para formação da liga matriz.....	44
Tabela 3 – Massa de SiC para cada amostra conforme a composição.....	44
Tabela 4 – Composições dos reagentes utilizados.....	51
Tabela 5 – Valores de microdureza para as ligas com os diferentes teores de SiC..	60

LISTA DE EQUAÇÕES

- (1) $G = H - TS$
- (2) $\Delta G_{\text{mix}} = X_A G_A + X_B G_B + \Delta S_{\text{mix}}$
- (3) $\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T \Delta S_{\text{mix}}$
- (4) $\Delta S_{\text{mix}} = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$
- (5) $\Delta G_{\text{mix}} = -RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$
- (6) $G = X_A G_A + X_B G_B + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$
- (7) $\Delta S_{\text{conf}} = K \cdot \ln W$
- (8) $\Delta S_{\text{conf}} = -R \sum_{i=1}^n X_i \ln X_i$
- (9) $\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^N C_i (1 - r_i / (\sum_{i=1}^N C_i r_i))^2}$
- (10) $\Delta H_{\text{mi}} = \sum_{i=1, i \neq j}^N 4 \Delta H_{ab} C_i C_j$
- (11) $TS_{\text{sis}} \gg \max\{|H_i|\} (i=1, 2, \dots, m)$
- (12) $\Omega = \frac{T_m \Delta s_{\text{mix}}}{|\Delta H_{\text{mix}}|}$
- (13) $\phi = \frac{Sc - |\Delta H_{\text{mix}}|/T_m}{|Se|}$

LISTA DE ABREVIACOES

LAE – Liga de Alta Entropia
CCC – Cúbica de corpo centrado
CFC – Cúbica de face centrada
HC – Hexagonal compacta
Fe – Ferro
Mn – Manganês
Cr – Cromo
Co – Cobalto
Ni – Níquel
SiC – Carbetto de Silício
HV – Dureza Vickers
at.% – Porcentagem atômica
DRX – Difraco de raio-x
MEV – Microscopia eletrônica de varredura

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	16
1.1	OBJETIVOS.....	18
1.1.1	Objetivo geral	18
1.1.2	Objetivos específicos	18
2.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1	SOLUÇÕES SÓLIDAS.....	19
2.2	CONCEITOS TERMODINÂMICOS.....	22
2.3	DEFINIÇÃO DAS LIGAS DE ALTA ENTROPIA (LAE).....	26
2.4	OS QUATRO PRINCIPAIS EFEITOS DAS LAE.....	29
2.4.1	Efeito de alta entropia	29
2.4.2	Efeito da distorção severa de rede	30
2.4.3	Efeito da difusão lenta	31
2.4.4	Efeito coquetel	32
2.5	TERMODINÂMICA DAS LAE.....	33
2.6	FORMAÇÃO DE FASES.....	35
2.7	PRINCIPAIS PROPRIEDADES DAS LAE.....	36
2.8	LIGAS FeMnCrCoNi.....	39
2.9	LAE REFORÇADAS COM PARTÍCULAS CERÂMICAS.....	41
2.10	MÉTODOS DE SÍNTESE E PROCESSAMENTO DAS LAE.....	42
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1	MATERIAIS.....	43
3.2	PREPARAÇÃO DOS PÓS PRECURSORES.....	44
3.3	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	44
3.3.1	Compactação dos pós precursores	44
3.3.2	Processamento das amostras através do forno a arco voltaico	46
3.3.3	Metalografia	48
3.3.4	Ataques químicos	48
3.3.5	Microscopia óptica	49
3.4	MICRODUREZA.....	50
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
4.1	ATAQUES QUÍMICOS E ANÁLISE MICROESTRUTURAL.....	50
4.1.1	Nital	51

4.1.2	Reagente Villela.....	51
4.1.3	Reagente de Tuckers.....	53
4.1.4	Liga FeMnCrCoNi com adição de 5% de SiC.....	56
4.1.5	Liga FeMnCoCrNi com adição de 10% de SiC.....	58
4.2	ANÁLISE DE MICRODUREZA.....	59
5.	CONCLUSÃO.....	61
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	62
7.	REFERÊNCIAS.....	64

1 INTRODUÇÃO

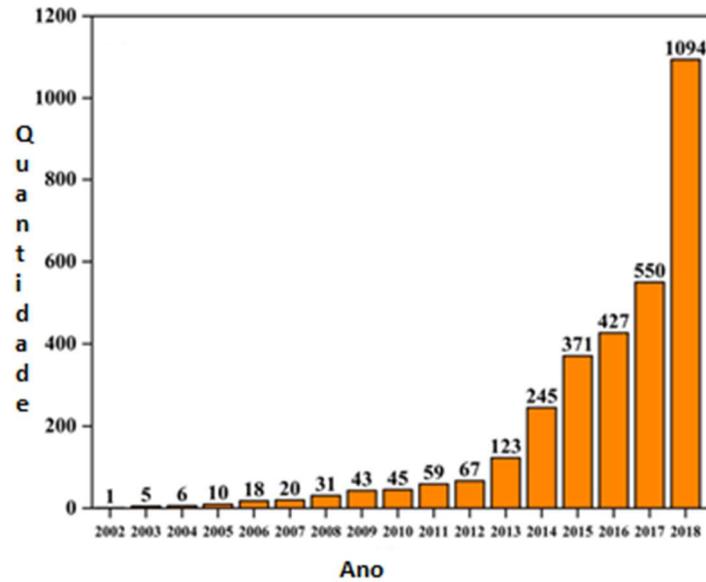
A importância do estudo de novas ligas metálicas é profunda e abrangente. Através de uma combinação estratégica de elementos, podemos criar materiais com características específicas sob medida para aplicações variadas. Essas características podem incluir alta resistência mecânica, alta condutividade elétrica, resistência à corrosão, tolerância a altas temperaturas e muito mais. O desenvolvimento de ligas com tais propriedades sob medida é vital para a inovação em áreas como aeroespacial, automotiva, biomédica e energética (ZHANG, 2014).

Um novo conceito de ligas foi introduzido por Cantor (2004) e Yeh (2004), de forma independente, no início do século XXI. Distinto das ligas convencionais, geralmente compostas por um ou dois elementos principais, as ligas de alta entropia (LAE) são materiais multicomponentes com cinco ou mais elementos principais em proporções iguais (equiatômicas) ou não. Esta nova classe de ligas visa aperfeiçoar as propriedades das ligas já existentes.

A maior entropia de mistura nessas ligas aumenta a formação de fases aleatórias de solução sólida com estruturas simples, como cúbica de face centrada (CFC), cúbica de corpo centrado (CCC) e hexagonal compacta (HC). Essa alta entropia configuracional, influencia diretamente na cinética de formação de fase e, por isso, também influencia as propriedades físicas e mecânicas desses materiais, como excelente resistência ao desgaste, excelente resistência e estabilidade térmica em temperaturas elevadas, grande resistência a fadiga e resistência à fratura.

Os estudos sobre ligas de alta entropia avançaram rapidamente, com pesquisadores em todo o mundo contribuindo para a compreensão dessa classe de materiais. Ao longo dos anos, foram identificadas inúmeras famílias de LAE com propriedades únicas, abrindo caminho para aplicações que vão desde componentes estruturais em altas temperaturas até biomateriais inovadores. Na Figura 1, podemos observar a evolução no número de publicações relacionadas às LAEs ao longo dos últimos anos.

Figura 1 - Número de publicações sobre LAE nos últimos anos.



Fonte: Adaptado de Murty (2019).

Partículas cerâmicas têm sido utilizadas como reforço em ligas de alta entropia devido à combinação de propriedades físicas e mecânicas dos metais e das cerâmicas. Combinam as propriedades dos metais, tais como, elevada ductilidade e tenacidade, com as propriedades de elevado módulo e resistência das cerâmicas. A liga FeMnCrCoNi apresenta estrutura cúbica de face centrada que pode fornecer boa tenacidade, enquanto o reforço cerâmico contribui para aumento na resistência mecânica, principalmente na dureza da liga.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Sintetizar através da fusão a arco voltaico da liga de alta entropia FeMnCrCoNi com a adição de SiC e caracterizar suas propriedades.

1.1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos do presente trabalho estão citados abaixo:

- Sintetizar a LAE FeMnCrCoNi com adição de 5% e 10% de Carbetto de Silício em peso através da fusão a arco voltaico;
- Verificar a influência das adições de carbetto de Silício na microestrutura da liga matriz;
- Verificar a influência das adições de carbetto de Silício nos valores de dureza das ligas;

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 SOLUÇÕES SÓLIDAS

No estado sólido de ligas metálicas, podem ser identificadas três categorias distintas. Estas são: fases elementares, compostos intermetálicos e soluções sólidas. As fases elementares se caracterizam como soluções sólidas terminais, compostas unicamente por um único elemento metálico. Compostos intermetálicos, por sua vez, tipicamente consistem em uma combinação de dois elementos e exibem uma composição e estrutura bem definidas. Enquanto isso, as soluções sólidas representam um estado de completa miscibilidade entre os elementos, onde estes ocupam aleatoriamente vários locais em uma rede cristalina definida, com proporções variáveis (YEH, 2013).

A busca por soluções sólidas em ligas metálicas é altamente atrativa, uma vez que esse estado frequentemente se relaciona com microestruturas simplificadas, que apresentam propriedades físicas e mecânicas desejáveis.

Em ligas metálicas, a solubilidade sólida completa se manifesta quando os componentes são miscíveis entre si, independentemente das variações em sua composição. Esse atributo é alcançado principalmente quando os elementos envolvidos compartilham estruturas bastante similares. Um exemplo paradigmático de solubilidade sólida completa em ligas binárias é exemplificado pela liga de cobre e níquel, na qual uma estrutura cristalina CFC é observada em todo o espectro do estado sólido, mantendo-se inalterada tanto em termos de temperatura quanto de composição.

Em algumas ligas metálicas, é possível observar a solubilidade sólida completa em temperaturas elevadas, mas ocorre a formação de compostos intermetálicos quando a temperatura é reduzida. No entanto, na maioria dos diagramas de fases de ligas metálicas conhecidas, a solubilidade sólida é, em geral, limitada a faixas de composição bastante estreitas.

Os compostos intermetálicos podem ser equiparados a metais puros em termos de solubilidade sólida, o que significa que também podem exibir solubilidade em um diagrama de fases. Devido à sua natureza estequiométrica bem definida, esses compostos se formam somente em faixas de composição específicas. Em alguns casos, essas faixas de composição são extremamente estreitas, chegando a

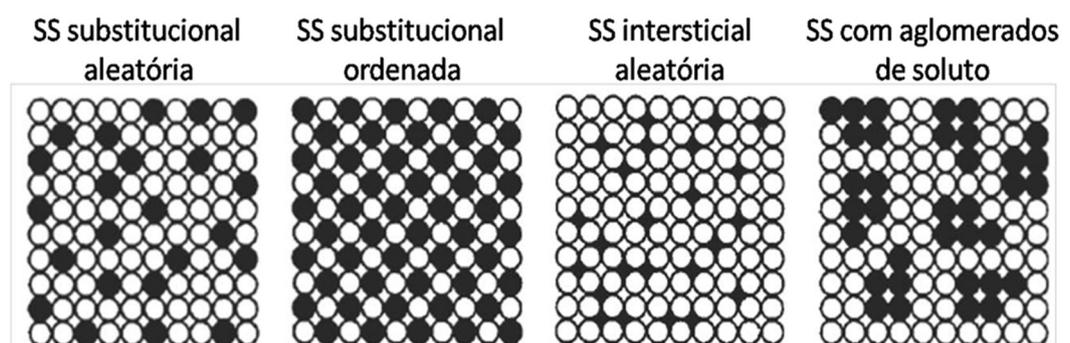
ser da ordem de 1%. Nessas circunstâncias, a formação desses compostos é insignificante para aplicações práticas, e, conseqüentemente, é representada por uma simples linha vertical no diagrama de fases.

Soluções sólidas são consideradas substitucionais quando os átomos do soluto ocupam posições na rede que normalmente pertencem aos átomos do solvente, como é observado na liga de cobre e níquel. Nesse caso, os átomos de níquel preenchem os locais da rede normalmente ocupados pelos átomos de cobre e vice-versa, sem distinção, em todas as composições possíveis, o que resulta em uma série contínua de soluções sólidas.

Quando a capacidade de solubilidade sólida se restringe a composições onde a quantidade de um elemento é substancialmente predominante sobre a do outro, ou seja, nas extremidades do diagrama de fases, essa solubilidade é denominada como solubilidade terminal ou primária. As fases que se originam dentro das faixas de solubilidade, ou seja, no centro do diagrama de fases, são identificadas como fases intermediárias. Soluções sólidas intersticiais são formadas quando a diferença de tamanho entre os componentes é considerável, permitindo que os átomos menores possam se acomodar nos espaços intersticiais da rede cristalina dos átomos maiores.

Soluções sólidas podem assumir uma natureza aleatória, na qual os elementos se dispersam na rede cristalina sem uma preferência por locais específicos, ou podem ser classificadas como ordenadas, quando átomos distintos demonstram uma afinidade específica. Quando átomos da mesma espécie apresentam afinidade, isso pode resultar na formação de aglomerados que podem ser dispostos de maneira ordenada ou aleatória (MASSALSKI, 1996). Essas diferentes categorias de soluções sólidas são ilustradas na Figura 2.

Figura 2 - Modelos esquemáticos de soluções sólidas.



Fonte: Adaptado de Massalski (1996).

Hume-Rothery (1969) conduziu pesquisas sobre os mecanismos que levam à criação de soluções sólidas em ligas metálicas há várias décadas. Nesse contexto, ele identificou três parâmetros que desempenham um papel crucial. Esses fatores incluem a diferença de tamanho entre os átomos dos componentes, as discrepâncias eletroquímicas entre os componentes e as variações na concentração de elétrons resultantes da formação da liga.

Hume-Rothery e sua equipe desenvolveram, ao longo de anos de pesquisa, algumas leis fundamentais que regem os fenômenos de solubilidade sólida primária. Essas diretrizes essenciais estão delineadas a seguir:

- I. A solubilidade sólida completa se manifesta somente quando a diferença percentual entre os raios atômicos dos componentes é inferior a 15%. Se essa diferença exceder esse limite, a solubilidade é limitada. Esse princípio é comumente denominado de "Lei dos 15%".
- II. A formação de compostos intermediários limita a ocorrência de soluções sólidas primárias. É estabelecido que a formação de compostos intermediários é influenciada pela afinidade entre os componentes, ou seja, quanto maior a eletronegatividade de um elemento e quanto mais eletropositivo o outro, maior a probabilidade de formação desses compostos. Esse conceito é conhecido como "efeito eletroquímico" e está intrinsecamente associado à diferença de eletronegatividade entre os elementos.
- III. A concentração de elétrons é um dos fatores mais influentes na amplitude da solubilidade sólida entre elementos. Esse parâmetro indica o número de elétrons de valência por célula unitária, assumindo que todos os sítios da rede estejam ocupados. Foi observado que elementos com maior valência têm uma tendência a dissolver-se em elementos de menor valência. Esse princípio é conhecido como o "efeito da valência relativa".

Embora os conceitos mencionados anteriormente tenham sido ilustrados com base em ligas binárias, o fenômeno da solubilidade sólida também é observado em ligas compostas por múltiplos elementos, no caso das LAE, as soluções são sempre substitucionais.

2.2 CONCEITOS TERMODINÂMICOS

A estabilidade de fases e sua dependência com a temperatura e a composição são resultado da competição entre diversas estruturas possíveis que poderiam ser estáveis em determinado sistema. Essa competição está baseada no valor da energia livre de Gibbs de cada fase possível e em sua variação em função da temperatura, pressão, composição e outros parâmetros extensivos. As fases mais estáveis e, conseqüentemente, aquelas que se formarão em determinada temperatura e composição, serão as que apresentarem menor energia livre de Gibbs (PORTER, 2009; YEH, 2013).

A energia livre de Gibbs de um sistema é dada pela Equação 1:

$$G=H-TS \quad (1)$$

Onde H é a entalpia, S é a entropia e T é a temperatura absoluta.

A energia livre de Gibbs de uma solução sólida binária formada pelos átomos A e B é função das energias livres de Gibbs dos átomos A e B puros. Considerando que os elementos possuem a mesma estrutura cristalina e apresentam solubilidade sólida completa, a energia livre da solução sólida homogênea resultante da mistura desses elementos será dada pela Equação 2:

$$\Delta G_{\text{mix}}=X_A G_A+X_B G_B+\Delta S_{\text{mix}} \quad (2)$$

Onde X_A e X_B são as frações molares dos elementos A e B, G_A e G_B são as energias livres de Gibbs dos elementos A e B puros e ΔG_{mix} é a variação na energia livre de Gibbs devido à mistura dos átomos. Essa variável é determinada através da Equação 3:

$$\Delta G_{\text{mix}}=\Delta H_{\text{mix}}-T\Delta S_{\text{mix}} \quad (3)$$

Onde ΔH_{mix} é o calor envolvido durante a mistura dos elementos e ΔS_{mix} é a variação de entropia provocada pela mistura. Duas contribuições principais são observadas na entropia de uma solução sólida, são elas a contribuição térmica e a contribuição configuracional. A entropia térmica é a função do número total de

maneiras as quais vibrações térmicas podem ser observadas no sólido. A entropia configuracional é função do número total de diferentes maneiras as quais os átomos podem ser arranjados no sistema. Se não há variação de temperatura ou volume durante a mistura dos átomos, a única contribuição para a entropia de mistura será a entropia configuracional.

A entropia de mistura de uma solução sólida binária pode ser dada pela Equação 4:

$$\Delta S_{mix} = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (4)$$

Como X_A e X_B são valores menores que um, podemos concluir que há sempre um aumento na entropia do sistema devido à mistura dos elementos.

Considerando soluções ideais, onde $\Delta H_{mix} = 0$, a energia livre de Gibbs devido à mistura dos elementos pode ser dada pela Equação 5:

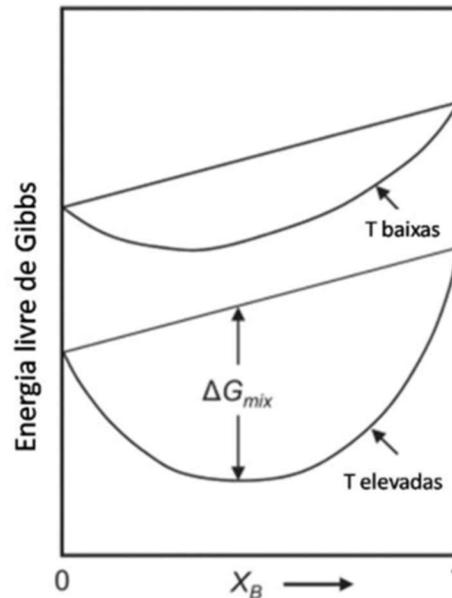
$$\Delta G_{mix} = -RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (5)$$

Dessa forma, a partir das Equações 2 e 5, a energia livre de Gibbs do sistema pode ser definida pela Equação 6:

$$G = X_A G_A + X_B G_B + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (6)$$

Os valores de energia livre de Gibbs em função da variação de composição e temperatura estão esquematizados na Figura 3.

Figura 3 - Energia livre de uma solução ideal.



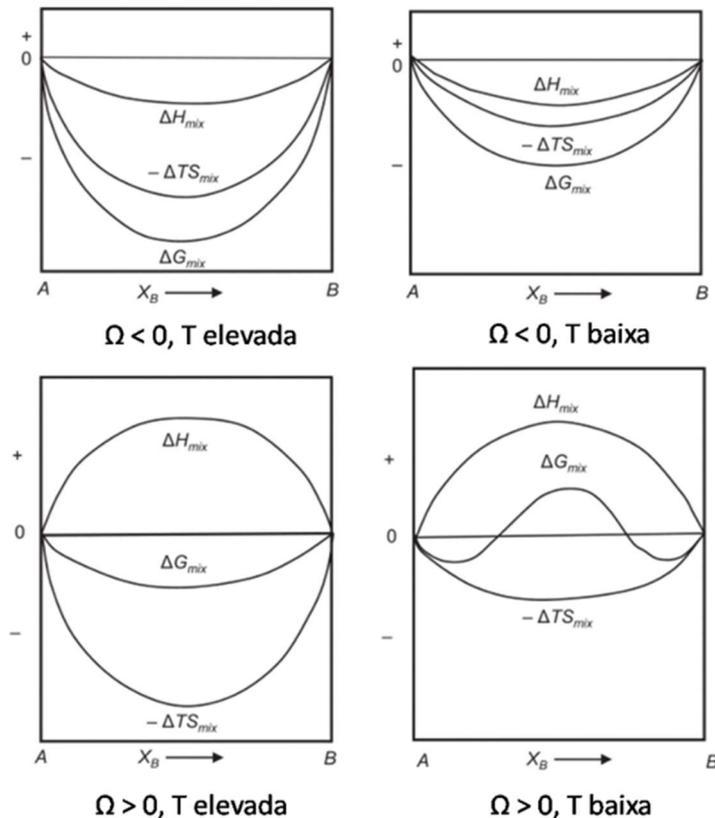
Fonte: Adaptado de Porter (2009).

Ao analisar a Figura 3, torna-se evidente que a combinação aleatória de átomos resulta em uma considerável diminuição na energia livre de Gibbs de um sistema, particularmente em temperaturas elevadas.

Quando tratamos de soluções regulares, a diferença de entalpia, ΔH_{mix} , é diferente de zero, o que significa que há uma contribuição da entalpia de mistura na energia livre de Gibbs do sistema. Essa contribuição será negativa quando há liberação de calor durante a mistura e positiva quando ocorre absorção de calor. Considerando que os átomos A e B possuem estruturas similares e que não há variação de volume durante a mistura, a entalpia de mistura será unicamente determinada pelas energias de ligação entre átomos adjacentes.

O valor de ΔH_{mix} é função da variável Ω , que representa o produto do número de Avogadro, do número de ligações por átomo e das energias de ligação entre os átomos. Valores de energia livre de Gibbs em função da variação de Ω e da temperatura estão esquematizados nos gráficos da Figura 4.

Figura 4 - Valores de energia livre de Gibbs, entropia e entalpia em função de temperatura, da composição e da variável Ω .



Fonte: Adaptado de Porter (2009).

Salvo para situações em que a entalpia de mistura seja notavelmente alta, é observável que a energia livre de Gibbs do sistema é minimizada quando se alcança uma composição equiatômica, ou seja, quando $X_A = X_B$. Portanto, soluções sólidas com composição equiatômica se revelam altamente competitivas como fases de equilíbrio.

Os modelos mencionados anteriormente ilustram como a entropia configuracional e as forças interatômicas afetam a energia livre de Gibbs de uma solução sólida. No entanto, na prática, seu emprego pode ser limitado, visto que, em muitos sistemas, os parâmetros que regem a energia livre são substancialmente mais complexos.

Nas ligas em que a entalpia de mistura não é nula, arranjos totalmente desordenados podem não representar o estado mais energeticamente estável. O arranjo com a menor energia livre de Gibbs será aquele que exibir a menor energia interna, acompanhada de uma entropia suficientemente elevada. Em certas situações,

certas ligações interatômicas, como A-A, B-B ou A-B, podem diminuir a energia interna do sistema e, por conseguinte, a energia livre de Gibbs.

Conseqüentemente, começa a ser percebido um certo grau de ordenação entre os átomos na solução sólida. No entanto, essa ordem tende a diminuir à medida que a temperatura aumenta, devido ao maior impacto da entropia na energia livre de Gibbs. A formação de compostos intermetálicos ocorre quando a energia de ligação entre os elementos é consideravelmente alta (PORTER, 2009).

O efeito da entropia configuracional sobre a estabilidade de soluções sólidas observado em ligas binárias é muito mais acentuado quando se trata de ligas compostas por múltiplos componentes (YEH, 2013).

2.3 DEFINIÇÃO DAS LIGAS DE ALTA ENTROPIA (LAE)

Existem duas definições que se complementam para definir as ligas de alta entropia, uma baseada na composição e outra na entropia da liga. A primeira definição baseada em composição foi publicada em 2004. As LAE foram preferencialmente definidas como ligas contendo pelo menos 5 elementos principais, cada um com uma porcentagem atômica (at.%) entre 5% e 35%. Porém, as LAE não podem ser definidas apenas pela quantidade de elementos que as compõem (YEH, 2013; GAO, 2016).

A composição das LAE confere ao material alta entropia configuracional, influenciando as propriedades físicas e mecânicas. Por isso, é importante compreender o efeito dos elementos na entropia dessas ligas.

A entropia é uma função de estado termodinâmico e a essência da entropia é o "caos inerente" do sistema. De acordo com as estatísticas termodinâmicas de Boltzmann, a relação quantitativa entre a entropia e a aleatoriedade do sistema é dada pela equação 7:

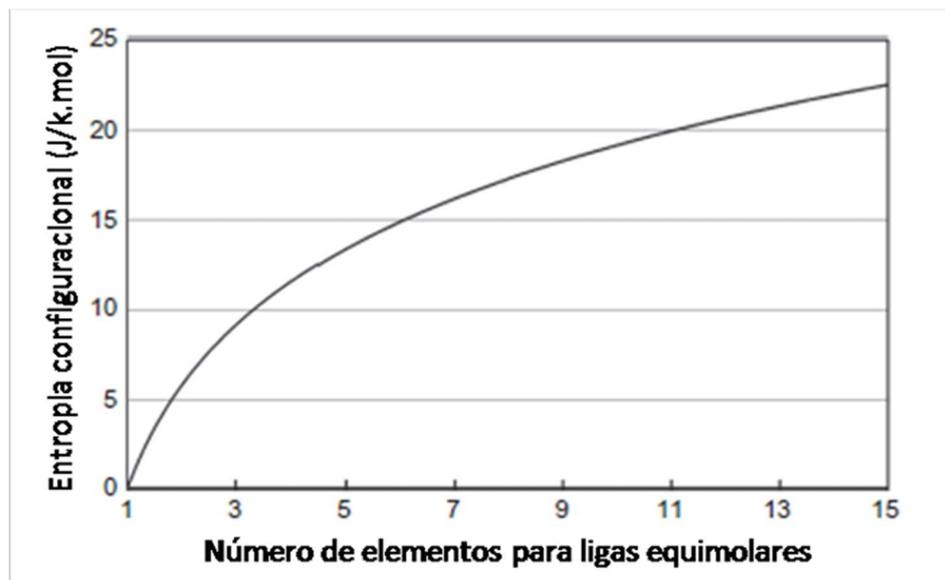
$$\Delta S_{conf} = K.LnW \quad (7)$$

Onde K é a constante de Boltzmann ($1,380649 \times 10^{-23} \text{ m}^2\text{kg/Ks}^2$) e W é o número de maneiras distintas de organizar os átomos na solução. Para uma solução sólida de n-componentes temos que:

$$\Delta S_{conf} = -R \sum_{i=1}^n X_i LnX_i \quad (8)$$

Onde R é a constante dos gases ($8,314\text{J/K mol}$), X_i é a fração molar do elemento i e n é o número de elementos. Ou seja, o cálculo aproximado da entropia configuracional ou de mistura das ligas de alta entropia pode ser realizado através da Equação 8 (YEH, 2006). O efeito do aumento do número de elementos sobre a entropia de mistura está relatado na Figura 5.

Figura 5 - Entropia de mistura como uma função do número de elementos para ligas equiatômica.

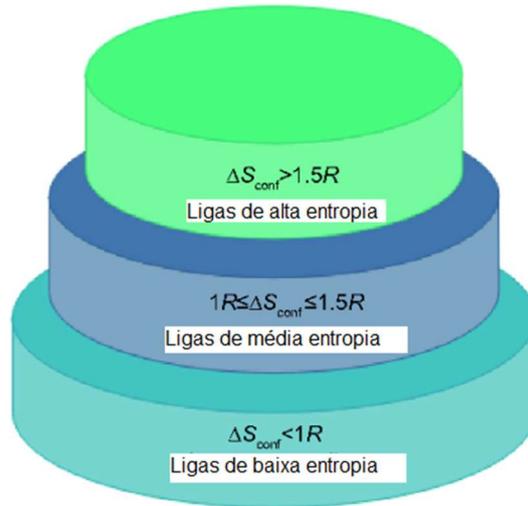


Fonte: Adaptado de Yeh (2006).

É importante ressaltar que a quantidade de elementos principais nas LAE varia de 5 a 13, pois quantidades maiores não irão agregar significativamente na entropia configuracional do material (MURTY, 2014).

Por convenção, as ligas podem ser definidas de acordo com sua entropia configuracional, onde o valor mínimo para que uma liga seja considerada de alta entropia é de $1,5R$, como visto na Figura 6 (GAO, 2016):

Figura 6 - Classificação das ligas com base na sua entropia configuracional.



Fonte: Adaptado de Gao (2016).

Analisando os valores de entropia configuracional para ligas tradicionais em seu estado líquido ou em solução sólida listados na Tabela 1, conclui-se que a maioria das ligas metálicas possui baixa entropia, exceto pelas ligas à base de níquel e cobalto, as quais apresentam média entropia (entre 1R e 1,5R). Ou seja, nenhuma das ligas convencionais pode ser classificada como liga de alta entropia (MURTY, 2014).

Tabela 1 - Entropias configuracionais calculadas para ligas tradicionais em seu estado líquido ou em solução sólida.

Sistema	Liga	ΔS_{conf}
Aço de baixa liga	4340	0,22R baixo
Aço inoxidável	306	0,96R baixo
	316	1,15R médio
Aço rápido	M2	0,73R baixo
Liga de magnésio	AZ91D	0,35R baixo
Liga de alumínio	2024	0,29R baixo
	7075	0,43R baixo
Liga de cobre	7-3 bronze	0,61R baixo
Superliga de níquel	Inconel 718	1,31R médio
	Hastelloy	1,37 médio
Superliga de cobalto	Stellite6	1,13R médio
Vidro metálico	$Cu_{47}Zr_{11}Ti_{34}Ni_8$	1,17 médio
	$Zr_{53}Ti_5Cu_{16}Ni_{10}Al_{16}$	1,30 médio

Fonte: Adaptado de Murty (2014).

2.4 OS QUATRO PRINCIPAIS EFEITOS DAS LAE

Como as LAE contêm pelo menos cinco elementos principais e as ligas convencionais são baseadas em um ou dois elementos metálicos principais, diferentes efeitos existem entre essas duas categorias. Os quatro efeitos principais são: efeito de alta entropia, distorção severa de rede, difusão lenta e efeito coquetel (YEH, 2006).

2.4.1 Efeito de alta entropia

O efeito de alta entropia é considerado o mais importante, pois pode melhorar a formação de fases em solução sólida, uma microestrutura muito mais simples que a esperada em ligas convencionais. Esse efeito tem o potencial de aumentar a resistência mantendo uma boa ductilidade do material devido ao endurecimento por solução sólida (MURTY, 2014).

Existem três possíveis categorias que competem entre si no estado sólido em uma liga: fases elementares, compostos intermetálicos e fases em solução sólida (YEH, 2013).

A diferença de tamanho entre os átomos da liga também afeta na formação da fase, afetando assim a estabilidade da solução sólida, pois essa diferença de tamanho resulta em distorção da rede cristalina, o que gera uma contribuição em energia de deformação para a entalpia de mistura e, conseqüentemente, para a energia livre de Gibbs (GAO, 2016).

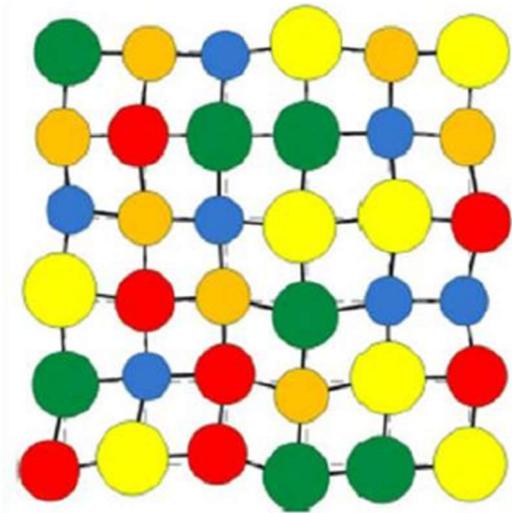
Em resumo, a entropia configuracional elevada pode inibir a formação de diferentes tipos de compostos estequiométricos que possuem fortes estruturas ordenadas e geralmente são frágeis. Também promove a formação de solução sólida e, assim, reduz o número de fases previstas pela regra de Gibbs. Isso torna a microestrutura mais simples do que o esperado antes, com a expectativa positiva de exibir melhores propriedades (GAO, 2016).

2.4.2 Efeito da distorção severa de rede

Graças ao efeito de alta entropia, a solução sólida de uma liga de alta entropia é muitas vezes uma matriz global, assim cada átomo na matriz é cercado por

diferentes tipos de átomos, sofrendo tensão e causando distorção na rede, conforme mostrado na Figura 7.

Figura 7 – Distorção severa de rede causada pela diferença de tamanhos atômicos.



Fonte: MARQUES (2016).

Além da diferença de tamanho atômico, espera-se que diferentes energias de ligação e as diferentes estruturas cristalinas entre os elementos constituintes também influenciam na distorção de rede, uma vez que os átomos vizinhos têm ligações assimétricas, então essa assimetria de um sítio para outro afetaria a posição atômica. Em ligas convencionais, a maioria dos átomos da matriz (ou átomos de solvente) estão ligados entre átomos da mesma espécie, então a distorção geral da rede é muito menor que a das LAEs (GAO, 2016).

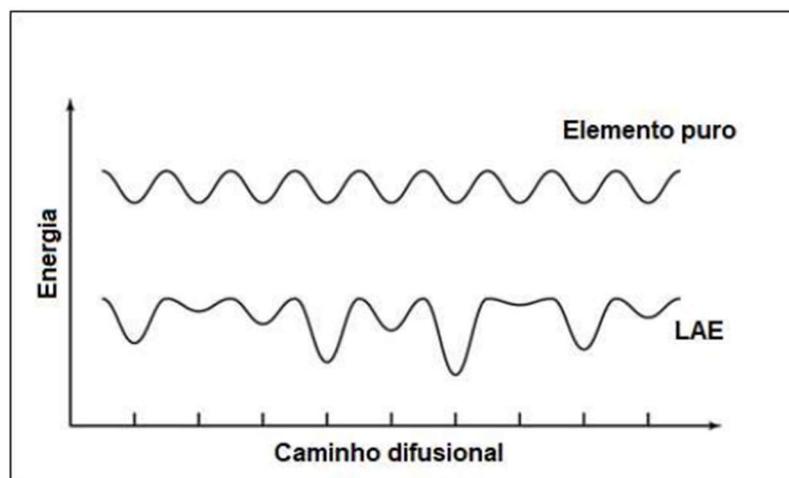
A distorção severa da rede cristalina exerce grande influência sobre as propriedades gerais da liga. Em geral, a dureza e a resistência mecânica podem vir a aumentar devido ao endurecimento por solução sólida existente na estrutura severamente distorcida. Além disso, a distorção de rede diminui significativamente a condutividade elétrica e térmica e a intensidade do pico, na difração de Raios X, essa diminuição é devido à dispersão difusa nos planos atômicos distorcidos. A distorção da rede causada pela vibração térmica dos átomos é relativamente pequena em comparação com a distorção severa da rede, por isso essas propriedades nas LAE se tornam bastante insensíveis à temperatura (GAO, 2016).

Observou-se que ligas com estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) apresentam menor endurecimento por solução sólida em comparação às ligas com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC). Essa diferença pode ser explicada pelo fato de que cada átomo em uma estrutura CFC tem 12 átomos vizinhos, enquanto em uma estrutura CCC cada átomo tem apenas 8 átomos vizinhos. Portanto, considerando um mesmo conjunto de elementos, um átomo em uma estrutura CFC tem uma maior tendência a se ligar a outro átomo de sua própria natureza, resultando em menor distorção e, conseqüentemente, menor endurecimento proveniente da distorção (YEH, 2006).

2.4.3 Efeito da difusão lenta

A cinética de difusão lenta em ligas de alta entropia está associada diretamente com o efeito da distorção severa da rede. A distorção limita o movimento atômico, que resulta em uma taxa de difusão limitada. Em um metal puro ou em ligas em solução sólida comum, os átomos percorrem por sítios de potencial energético aproximadamente iguais, o que não ocorre em LAE. A configuração não uniforme gera caminhos preferenciais e aprisionadores temporários, dificultando a difusão (PICKERING, 2016). A Figura 8 faz a comparação da energia potencial em ligas comuns e nas de alta entropia.

Figura 8 - Representação esquemática da variação de energia potencial durante a difusão.



Fonte: Adaptado de Pickering *et al.* (2016).

Uma das consequências do fenômeno da difusão lenta é o impacto na nucleação, no crescimento e na distribuição de novas fases, bem como em sua morfologia. Esse efeito pode ser utilizado para controlar a microestrutura e as propriedades das LAE. Entre as vantagens desse fenômeno, destacam-se a facilidade em obter fases de solução sólida supersaturada e precipitados nanométricos, o aumento da temperatura de cristalização, a diminuição da taxa de crescimento de grãos e o aumento da resistência à deformação sob carga constante (fluência) (GAO *et al.*, 2016).

Tsai *et al.* (2013) publicaram valores medidos para coeficientes de autodifusão em LAE. Eles examinaram a difusão de cada elemento da liga FeMnCrCoNi, e foi observado que as energias de ativação eram maiores do que em ligas binárias CCC e aços austeníticos. Entretanto há casos de formação de precipitados em ligas fundidas e resfriadas rapidamente, o que mostra que a difusão não necessariamente é lenta. É necessário um cuidado quando se relaciona formação de precipitados com difusividade, pois gradientes de concentração e potenciais químicos influenciam no movimento de átomos na liga.

2.4.4 Efeito Coquetel

As LAE apresentam propriedades mecânicas que não podem ser inteiramente explicadas pelas características individuais de seus elementos na composição. O termo "coquetel" é empregado para caracterizar a combinação dos elementos predominantes que ocorre em ligas de alta entropia, destacando assim o aprimoramento das suas propriedades. Esse efeito sugere que propriedades surpreendentes podem ser alcançadas por meio da união de vários elementos em uma única liga, propriedades que não são obtidas em ligas que têm como base apenas um elemento principal (MURTY, 2014).

Apesar de sua grande tendência em possuir microestrutura monofásica, ligas de alta entropia podem apresentar mais de uma fase, dependendo de sua composição e rota de processamento. Assim como em qualquer liga metálica, suas principais propriedades são ditadas pelas fases que a constituem, através do efeito da morfologia, distribuição, contornos e propriedades dessas fases (MARQUES, 2016).

Cada fase consiste em uma solução sólida multielementar, que pode ser definida como um composto se analisada em escala nanométrica. As propriedades

desse compósito são regidas não somente pelas propriedades básicas de cada elemento, mas também pela interação entre os mesmos e pela distorção severa da rede. De maneira geral, o efeito coquetel vai desde a escala atômica, através do efeito de compósito multielementar, até a escala micrométrica, pelo efeito de multifases. O efeito coquetel promove elevada magnetização, boa plasticidade, elevada resistência mecânica e elevada resistência elétrica à essas ligas (MURTY, 2014; YEH, 2015).

2.5 TERMODINÂMICA DAS LAE

Para simplificar a compreensão dos princípios básicos ao desenvolvimento de ligas de alta entropia, essas ligas são predominantemente tratadas como estruturas monofásicas, caracterizadas por uma solução sólida completa. Portanto, o cálculo da entropia de mistura pode ser realizado utilizando a Equação 8.

Entretanto, além das soluções sólidas, um amplo espectro de outras fases, compostos intermetálicos e até fases amorfas foram identificados em ligas de alta entropia à temperatura ambiente. A Equação 8 tende a superestimar a verdadeira entropia de mistura em ligas compostas por múltiplos componentes. Pesquisas indicam que essa equação reflete com precisão a realidade apenas quando aplicada em situações que envolvem altas temperaturas, perdendo sua validade no cálculo das propriedades à temperatura ambiente (CANTOR, 2004).

A diversidade tão abrangente de fases possíveis indica que a entropia de mistura não deve ser o único fator a ser considerado no desenvolvimento de ligas de alta entropia. Na literatura, foram propostos dois parâmetros adicionais que também exercem influência na formação de soluções sólidas em ligas de alta entropia (ZHANG, 2014). Esses parâmetros são a diferença de tamanho atômico (δ) e a entalpia de mistura (ΔH_{mix}). Para ligas de alta entropia, esses dois parâmetros podem ser definidos mediante as Equações 9 e 10:

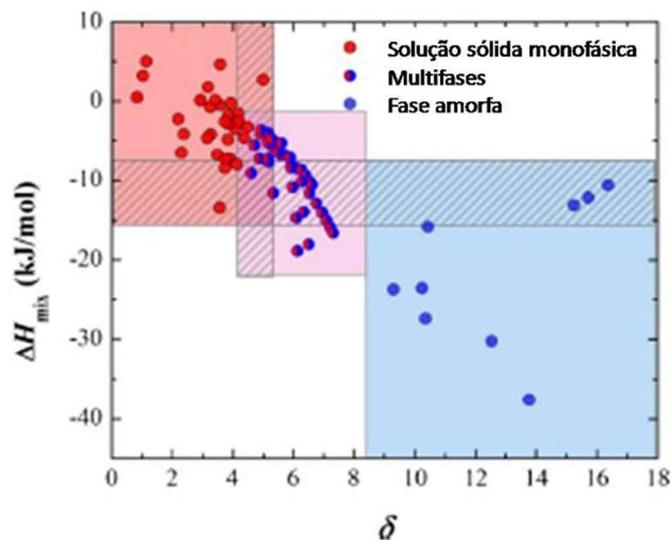
$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^N X_i (1 - r_i / (\sum_{i=1}^N X_i R_i))^2} \quad (9)$$

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, i \neq j}^N 4 \Delta H_{ab} C_i C_j \quad (10)$$

onde X_i e R_i são respectivamente a fração atômica e o raio atômico do elemento i , enquanto ΔH_{lab} representa a entalpia de mistura de um composto binário AB em composição equiatômica.

A Figura 9 ilustra a relação entre a entalpia de mistura e a diferença de tamanho atômico para uma variedade de ligas de alta entropia. Observa-se que essas ligas tendem a formar soluções sólidas quando apresentam baixos valores de entalpia de mistura e uma pequena discrepância de tamanho atômico. De modo geral, a formação de uma única fase ocorre quando a entalpia de mistura se encontra na faixa entre -15 kJ/mol e 10 kJ/mol, e a diferença de raio atômico varia de 0 a 5 (ZHANG, 2014).

Figura 9 - Valores de entalpia de mistura em função da diferença de tamanho atômico para uma variedade de ligas de alta entropia.



Fonte: MARQUES (2016).

A avaliação desses dois parâmetros proporciona uma descrição mais abrangente do comportamento real das ligas de alta entropia, em contraste com a abordagem tradicional, que se baseia exclusivamente na entropia de mistura.

A diferença notada entre os valores de entropia calculados pela Equação 8 e aqueles obtidos experimentalmente ao analisar várias ligas de alta entropia resulta do pressuposto na equação de que todos os componentes da liga possuem tamanhos atômicos idênticos. Contudo, é observável uma discrepância de tamanho atômico significativa em ligas formadas por múltiplos elementos principais (ZHANG, 2014).

2.6 FORMAÇÃO DE FASES

O método do equilíbrio termodinâmico é empregado para determinar as fases estáveis em uma liga de alta entropia por meio do cálculo da energia livre de Gibbs de todas as possíveis fases que poderiam se formar nessa liga. A comparação entre os valores calculados ajuda a identificar a fase mais energeticamente estável. Essa técnica possibilita a previsão das fases estáveis utilizando métodos de simulação, porém, requer um amplo banco de dados devido à grande variedade de fases que podem se formar em ligas de alta entropia. Como alternativa, foram desenvolvidas regras empíricas para entender a estabilidade das fases e orientar o desenvolvimento de ligas multielementares. Essas regras foram estabelecidas ao comparar modelos teóricos com dados experimentais disponíveis (WANG, 2016).

Conforme discutido anteriormente, ligas de alta entropia consistem em uma combinação de diversos elementos, e sua entropia de mistura promove a formação de soluções sólidas em vez de compostos intermetálicos e fases elementares (YEH, 2004). De maneira simbólica, essa ideia pode ser representada pela Equação 11:

$$TS_{\text{sis}} \gg \max\{|H_i|\}(i=1,2,\dots,m) \quad (11)$$

A variável S_{sis} é denotada como a entropia de mistura do sistema formado pela liga e H_i é a entalpia de formação da fase “i”, assumindo “m” como o número total de fases que poderiam ser formadas no sistema. Como resultado, as ligas de alta entropia que satisfizerem a equação acima irão solidificar em uma estrutura monofásica.

Alternativamente, foi proposta a utilização da Equação 12, a qual relaciona a entropia de mistura ΔS_{mix} com a entalpia de mistura ΔH_{mix} e a temperatura de fusão T_m da liga:

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{\text{mix}}}{|\Delta H_{\text{mix}}|} \quad (12)$$

Quanto maior o valor de Ω , maior a probabilidade de obtenção de uma microestrutura em solução sólida monofásica na solidificação.

Diante da limitação da grandeza ΔS_{mix} para caracterizar adequadamente a entropia de mistura em ligas de alta entropia em temperaturas baixas, uma nova métrica foi sugerida, conforme expresso na Equação 13:

$$\phi = \frac{S_c - |\Delta H_{\text{mix}}|/T_m}{|S_e|} \quad (13)$$

A variável S_c é equivalente à entropia de mistura de uma solução sólida ideal (ΔS_{mix}), enquanto S_e foi definida como o “excesso de entropia de mistura” e é função da composição atômica C_i , do raio atômico r_i e da densidade de empacotamento ϵ . Quanto maior o valor de ϕ , maior a probabilidade de obter uma solução sólida monofásica.

Os conceitos termodinâmicos demonstrados acima se mostram como excelentes guias na previsão do número de fases constituintes de uma liga de alta entropia. No entanto, estudos complementares devem ser realizados quando se deseja prever o tipo de fase, CCC, CFC ou HC, que será formado. A literatura indica a concentração de elétrons de valência como um parâmetro que pode influenciar na cristalinidade de uma solução sólida na ausência de um forte efeito de tamanho atômico (MARQUES, 2016).

2.7 PRINCIPAIS PROPRIEDADES DAS LAE

As ligas de alta entropia apresentam propriedades tão promissoras que vêm sendo consideradas como potenciais candidatas para um amplo grupo de aplicações. Estudos publicados recentemente relatam elevada tenacidade à fratura, excelente resistência mecânica, comparável à de cerâmicos estruturais e resistência à corrosão significativa (GLUDOVATZ, 2014; KOŽELJ, 2014).

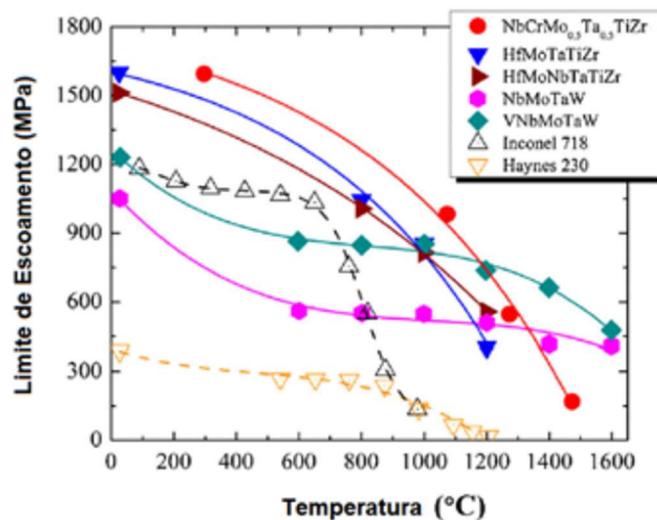
Dentre as propriedades excepcionais observadas, pode-se destacar as seguintes:

- a) Elevada dureza e resistência mecânica específica: Elevada dureza e resistência mecânica associado à baixa densidade são propriedades de extremo interesse, especialmente para aplicações estruturais. Com essa motivação, diversos grupos de estudo reportaram resultados promissores no desenvolvimento de ligas de alta entropia com baixa densidade e elevada resistência mecânica e dureza. Essas

propriedades foram obtidas através da utilização de elementos constituintes refratários e de baixa densidade como vanádio, zircônio, cromo, nióbio e titânio. A composição que apresentou resultados mais promissores foi CrNbTiZr, provavelmente devido à sua microestrutura de solução sólida desordenada e empacotamento CCC;

- b) Alto desempenho em temperaturas elevadas: A elevada entropia de mistura das ligas de alta entropia em temperaturas elevadas resulta na maior tendência em formar uma solução sólida monofásica. Esse fenômeno é de suma importância para o desenvolvimento de ligas estruturais que alcançam excelente desempenho mecânico em altas temperaturas. Através do gráfico da Figura 10, pode-se observar que a superliga Inconel 718 apresenta resistência mecânica comparável à de ligas de alta entropia refratárias em baixas temperaturas. Porém, à medida que a temperatura aumenta, um decréscimo significativo de sua resistência mecânica é observado. Em contraste, as ligas de alta entropia refratárias apresentam resistência mecânica elevada mesmo a temperaturas em torno de 1200°C (MARQUES,2016);

Figura 10 - Limite de escoamento das LAE em comparação com ligas usuais para altas temperaturas.

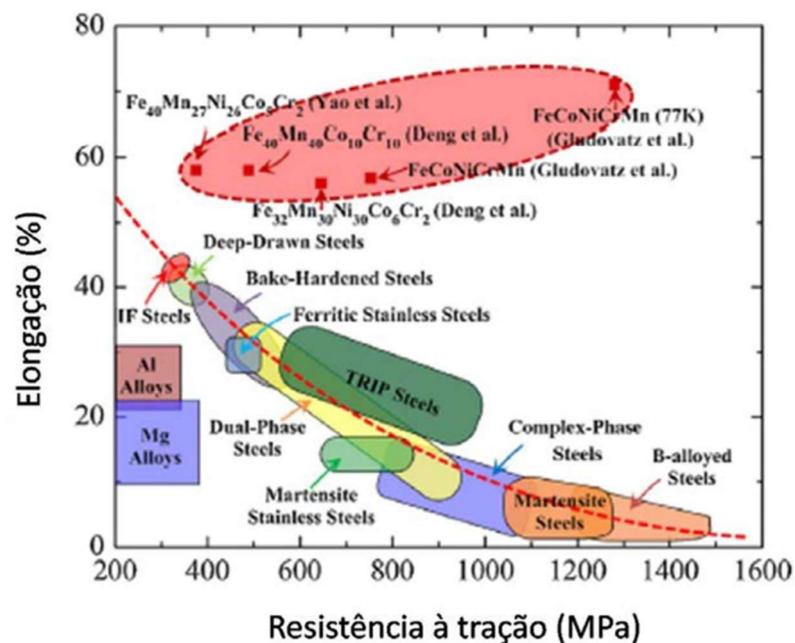


Fonte: MARQUES (2016).

- c) Boa ductilidade e resistência à fratura em temperaturas criogênicas: Por muito tempo foi considerado que o aumento da resistência de ligas metálicas resultaria numa redução de sua ductilidade e vice-versa.

Estudos recentemente publicados indicam a obtenção de elevadas resistências à tração (superior a 1GPa) e à fratura (superior a 200 MPa/m^{1/2}) até mesmo sob temperaturas criogênicas em ligas de alta entropia de composição FeMnCrCoNi, como mostrado na Figura 11. Foi observado que essas ligas possuem tendência em aumentar sua ductilidade à medida que sua resistência mecânica é aumentada, comportamento contrário do esperado em ligas tradicionais (LU, 2014);

Figura 11 - Resistência à tração em função da ductilidade de ligas de alta entropia e de outras ligas metálicas convencionais em temperaturas criogênicas.



Fonte: MARQUES (2016).

- d) Propriedades funcionais inovadoras: Além de propriedades mecânicas promissoras, algumas ligas de alta entropia apresentam propriedades funcionais interessantes. Propriedades paramagnéticas foram observadas na liga de composição TiCoCrCuFeNi₂₅, enquanto a liga de composição Ta₃₃Nb₃₃Hf₈Zr₁₄Ti₁₁ e estrutura CCC apresentou supercondutividade em temperaturas críticas. Tais resultados sugerem a utilização de ligas de alta entropia na fabricação de fortes eletroímãs supercondutores para aplicação em máquinas de ressonância nuclear, aceleradores de partículas, scanners de ressonância magnética, entre outros. Mesmo que os mecanismos físicos que explicam esses

fenômenos ainda não estejam totalmente elucidados, a combinação de propriedades físicas promissoras, como elevada magnetização, resistividade elétrica e maleabilidade, demonstram o grande potencial de ligas de alta entropia como materiais funcionais (KOŽELJ, 2014).

2.8 LIGAS FeMnCrCoNi

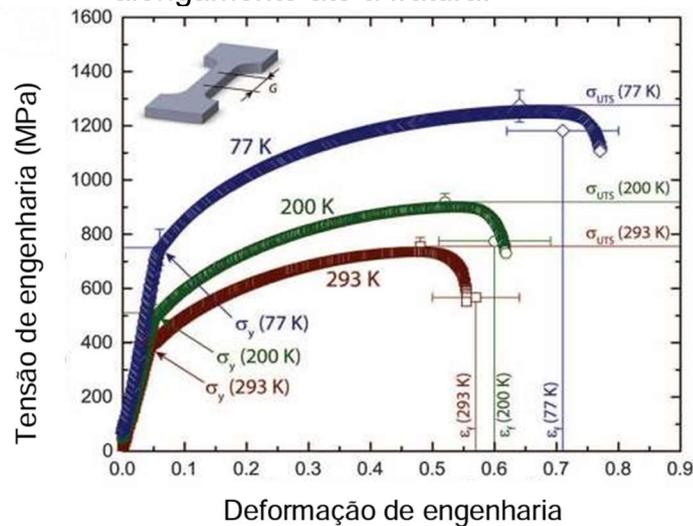
Diversos sistemas de LAE já foram investigados desde que Yeh e Cantor definiram os primeiros conceitos de LAE e ligas multicomponentes. Sistemas de liga à base de FeCoNi com elementos de liga adequados, como Cr, Mn, Ti, V, Cu, Al, Mo e Nb, foram os mais amplamente estudados (MIRACLE, 2017).

Com o intuito de se tornarem potenciais substitutos para as ligas metálicas convencionalmente usadas, propriedades como elevada resistência mecânica, elevada resistência à fratura e ductilidade, associadas à baixa densidade, devem ser atingidas. As ligas metálicas que atingem essas propriedades atualmente são principalmente ligas de alumínio, ligas de titânio e superligas de níquel (MARQUES, 2016).

A liga equiatômica FeMnCrCoNi apresenta estrutura única, cúbica de face centrada (CFC) e pesquisas a partir dessa liga já relataram diversas propriedades mecânicas interessantes, até mesmo incomuns ao se relacionar com ligas tradicionais. Foi encontrado que esta liga mostra aumento simultâneo no limite de escoamento, no limite de resistência à tração e ductilidade à medida que a temperatura do teste diminui (OTTO, 2013).

Estudos de Gludovatz *et al.* (2014) demonstraram que a liga FeMnCrCoNi apresenta limite de resistência à tração acima de 1GPa e tenacidade à fratura acima de 200 Mpa/m^{1/2}. Além disso, os autores mostraram que as propriedades mecânicas desta LAE são consideravelmente melhoradas em temperaturas criogênicas. A Figura 12 apresenta as curvas de tração da mesma liga à 293K, 200K e 77K. Os autores atribuem o aumento de propriedades mecânicas com a diminuição da temperatura à transição do mecanismo de deformação de escorregamento planar de deslocamentos, ativo em temperatura ambiente, para deformação por nanomaclagem mecânica que deve ocorrer em baixas temperaturas, o que também foi confirmado por Laplanche *et al.* (2016) em análises similares realizadas com 77K e 293K.

Figura 12 - Tensão de escoamento, limite de resistência à tração e alongamento até a fratura.



Fonte: Adaptado de Gludovatz et al. (2014).

A formação de maclas mecânicas envolve a criação de novas orientações cristalográficas e, conseqüentemente, reduz de maneira progressiva o movimento das discordâncias, resultando em maior encruamento do material. Para cada estrutura cristalina existe uma direção definida em um plano cristalográfico específico segundo os quais a maclação ocorre. Não se sabe se existe uma tensão resolvida de cisalhamento crítica para a maclação. Entretanto, a maclação não é um mecanismo de deformação dominante nos metais que possuem muitos sistemas possíveis de deslizamento, ocorrendo geralmente quando os sistemas de deslizamentos são restritos ou quando, por algum motivo, a tensão de cisalhamento crítica é aumentada, tornando a tensão para a maclação inferior à tensão necessária para o deslizamento. Isso explica a ocorrência de maclação em baixas temperaturas ou em altas taxas de deformação nos metais CCC e CFC ou nos metais HC com orientação desfavorável ao deslizamento basal (DIETER, 1981).

A síntese da liga FeMnCrCoNi é feita usualmente por rotas de fundição como fundição por indução ou a arco voltaico. Dependendo da taxa de solidificação do processo, uma microestrutura dendrítica pode ser obtida. Nas fundições realizadas em escala laboratorial investigadas até hoje, os grãos obtidos após homogeneização são significativamente grandes e tendem a ser equiaxiais (CANTOR, 2004; GALI, 2013;)

Baseado em análises de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), pode-se concluir que tais ligas apresentam solução sólida monofásica com estrutura cúbica de face centrada (CFC). A presença de pequenas

inclusões, provavelmente de óxidos de elementos reativos como o manganês, é observada na microestrutura (GALI, 2013).

2.9 LAE REFORÇADAS COM PARTÍCULAS CERÂMICAS

As ligas de alta entropia reforçadas com partículas cerâmicas finas fazem parte da categoria de compósitos de matriz metálica e demonstram um notável potencial de evolução, graças às melhorias substanciais que podem ser alcançadas em suas propriedades mecânicas. Estas melhorias englobam um aumento significativo na resistência à tração, aprimoramento da ductilidade e elevação da dureza do material (WU, 2020).

O fortalecimento através do endurecimento por solução sólida ocorre principalmente através de átomos de soluto substitucionais e átomos de soluto intersticiais. Os átomos dissolvidos na matriz causam distorção da rede, o que aumenta a resistência ao movimento das discordâncias, aumentando assim a resistência da liga. Além disso, a segunda fase ou compostos intermetálicos também podem fortalecer a liga (LIU, 2021).

Diversos estudos vêm sendo desenvolvidos nessa área, por exemplo, Zhang *et al.* (2021) adicionaram 10% em volume de TiC ao FeCoNiCu, e a resistência à tração das ligas aumentou de 473 MPa para 698 MPa. Bao *et al.* (2021) adicionaram 20% em peso de WC ao FeCoCrNiB, melhorando a resistência à erosão por cavitação do FeCoCrNiB. O TiN-Al₂O₃-Cr₂B foi adicionado ao FeMnCrCoNi por Zhang *et al.* (2022) e a incorporação da cerâmica multifásica melhorou a resistência ao desgaste do revestimento compósito.

Entre as várias partículas cerâmicas utilizadas como reforço em compósitos metálicos, o carboneto de silício (SiC) destaca-se por suas excelentes propriedades. Por exemplo, o SiC possui uma densidade baixa de 3,21 g/cm³, em contraste, por exemplo, com o carbeto de tungstênio, que tem uma densidade significativamente maior de 15,63 g/cm³. Além disso, o SiC exibe alta dureza, registrando 9,7 na escala Mohs, uma característica compartilhada pela maioria das partículas cerâmicas.

O ponto de fusão do SiC é notavelmente elevado, atingindo 2700°C na forma β-SiC, em comparação com os 2350°C do carbeto de boro. Adicionalmente, o SiC apresenta um coeficiente de expansão térmica baixo, na ordem de 4,7x10⁻⁶ K⁻¹, similar a outros reforços cerâmicos. Essas características fazem do SiC uma escolha

amplamente adotada como reforço em compósitos de matriz metálica em diversas indústrias, como a automotiva, aeronáutica, eletrônica e aplicações aeroespaciais (DU, 2017).

Diversas propriedades atrativas vêm sendo relatadas por muitos pesquisadores na utilização de SiC como reforço em ligas metálicas. Narciso e García–Cordovilla *et al.* (1997) descobriram que tais compósitos possuem boas propriedades mecânicas e térmicas, juntamente com propriedades atraentes de resistência ao desgaste, tornando-os adequados para a fabricação de motores a pistão. Jiang *et al.* (2014) prepararam a liga 6061 reforçada com SiC por metalurgia do pó, e os compósitos apresentaram boa deformabilidade quando foram extrusados em formato de tira.

No caso das LAE reforçadas com SiC, a adição de reforços cerâmicos a matrizes com estrutura CFC também tem sido tentada para o desenvolvimento de compósitos de alta entropia que possam apresentar melhor combinação de resistência e ductilidade. Xu *et al.* (2022) fabricaram revestimentos de ligas de alta entropia reforçadas com partículas de SiC $\text{CoCrFeNiCu}(\text{SiC})_x$, $x = 0, 5, 10, 15\%$ em peso através da técnica de revestimento a laser em aço inoxidável 316L. Os resultados mostraram que as ligas $\text{CoCrFeNiCu}(\text{SiC})_x$ fabricadas apresentam estrutura CFC e uma fase secundária formada por Cr_7C_3 nos limites dos grãos. O fortalecimento dos limites dos grãos melhora as propriedades mecânicas dessas ligas. Verificou-se que a adição de SiC melhoram as propriedades de desgaste, fricção e resistência à corrosão para esses revestimentos.

Assim, podemos observar como a incorporação de partículas cerâmicas nas ligas de alta entropia pode significativamente aprimorar suas características, ampliando, conseqüentemente, o leque de possíveis aplicações para essas ligas.

2.10 MÉTODOS DE SÍNTESE E PROCESSAMENTO DAS LAE

Existem várias opções de métodos de processamento disponíveis para sintetizar as LAE. Essas ligas foram obtidas utilizando diversas abordagens, como fundição, metalurgia do pó, técnicas de deposição (*Sputtering* e nitretação a plasma), entre outras. No entanto, o método de processamento mais amplamente adotado na produção de ligas de alta entropia é a fundição.

A maioria das ligas de alta entropia documentadas na literatura foi produzida por meio de fusão a arco voltaico. Essa técnica de fundição tem a capacidade de alcançar temperaturas extraordinariamente elevadas, aproximadamente 3000°C, o que é suficiente para liquefazer a grande parte dos metais empregados na fabricação dessas ligas. No entanto, uma desvantagem associada a essa rota de processamento é a possibilidade de evaporação de elementos com pontos de ebulição mais baixos durante a fusão, o que pode complicar o controle da composição (MURTY, 2014).

Uma limitação na aplicação da técnica de fundição é a obtenção de uma microestrutura heterogênea, devido aos diversos mecanismos de segregação causados pela baixa taxa de solidificação. Nas ligas de alta entropia recém-fundidas por fusão a arco, a microestrutura típica é dendrítica. Por outro lado, quando essas ligas são sintetizadas utilizando métodos de fundição com taxas de solidificação mais elevadas, a microestrutura exhibe arranjos cristalinos CFC ou CCC (CANTOR, 2004).

Ainda no que diz respeito a microestrutura, Ma *et al.* (2015) fundiram ligas $\text{Al}_{0.5}\text{CrCuFeNi}_2$ em um forno de fusão a arco. Nesse trabalho, a amostra fundida exibiu solução sólida CFC com uma estrutura dendrítica. Já no trabalho de Senkov *et al.* (2018), ambas as ligas equiatômicas NbMoTaW e VNbMoTaW foram obtidas com estruturas CCC monofásicas usando fusão a arco.

Uma pequena fração das ligas de alta entropia estudadas atualmente é sintetizada através da metalurgia do pó. O processo consiste na mistura de pós dos elementos constituintes da liga em um moinho de bolas de alta energia, o que garante uma difusão satisfatória das espécies umas nas outras (MURTY, 2014).

Sputtering e nitretação a plasma são exemplos de técnicas de deposição usadas para produzir filmes finos e camadas espessas de ligas de alta entropia sobre diversos substratos (MURTY, 2014).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Para a síntese da liga equiatômica de alta entropia FeMnCrCoNi foram utilizados pós precursores de alta pureza (99%) da fabricante Alfa Aesar. Os materiais

foram disponibilizados pelo Grupo de Estudo e Síntese de Materiais (GESMAT) da UFSC Blumenau.

3.2 PREPARAÇÃO DOS PÓS PRECURSORES

A LAE FeMnCrCoNi é uma liga com estequiometria equimolar de 20% para cada elemento. Dessa forma, foi calculado a massa necessária de cada elemento para atingirmos essa proporção, mostrada na Tabela 2. O método de cálculo foi feito com base no trabalho de André (2022).

Tabela 2 - Massa de cada elemento para formação da liga matriz.

Elementos	Cr	Co	Mn	Fe	Ni	Massa total
Massa (g)	1,1635	1,3188	1,2293	1,2496	1,3134	6,2746

Fonte: Adaptado de André (2022).

As massas dos elementos foram medidas em uma balança de alta precisão ($\pm 0,0001$ g), do modelo FA-2104N da marca Bioprecisa. Depois de aferir as massas, os pós da liga matriz foram misturados manualmente e separados em seis porções iguais para a confecção de duas amostras para cada teor de carbetos de Silício (0, 5 e 10% em peso de SiC). Por último, foram pesados os carbetos de Silício e adicionados nas amostras conforme especifica a Tabela 3.

Tabela 3 - Massa de SiC para cada amostra conforme a composição.

Teor de SiC	0%	5%	10%
Massa de SiC para uma amostra (g)	–	0,0522	0,1044

Fonte: Desenvolvido pelo autor

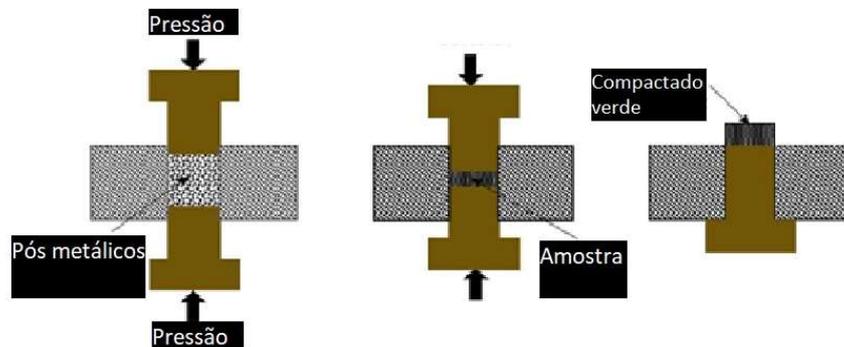
3.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.3.1 Compactação dos pós precursores

Os pós foram compactados em uma prensa hidráulica da marca Carver modelo 3762 onde se aplicou uma pressão de duas toneladas por 30 segundos, a fim de se obter um compactado verde para cada porção dos pós precursores.

O pó é colocado dentro de uma matriz metálica de aço ferramenta M2 que possui um pistão inferior e um superior, depois essa matriz é posicionada na prensa para realizar a compactação. O intuito dessa etapa é obter uma boa densificação do material a fim de diminuir a quantidade de poros após o processamento da liga.

Figura 13 - Representação esquemática do processo de compactação dos pós.



Fonte: Adaptado de Alshaataif (2019).

Figura 14 - Equipamento utilizado para compactação dos pós.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 15 - Compactados verde obtidos após a prensagem.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

3.3.2 Processamento das amostras através do forno a arco voltaico

Depois de compactados, os materiais foram levados para o forno de fusão a arco voltaico disponível no Laboratório de Processamento de Materiais da UFSC Blumenau.

Para cada concentração foram preparadas duas amostras que passaram pelo processo de fusão correspondente. Como primeiro passo, os pós compactos que compõem as ligas foram colocados no cadinho de cobre dentro da câmara de fusão, conforme mostrado na Figura 16, que possui um sistema de passagem de água para auxiliar no resfriamento da liga.

Figura 16 – Câmara de fusão do forno a arco voltaico.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Após isso, faz-se a evacuação da câmara de fusão através de um sistema acoplado ao forno. A câmara de fusão possui um volume aproximado de 770,3 cm³, assim o ar é retirado até que o manômetro da câmara atinja seu ponto inicial. Quando o vácuo atinge esse grau necessário, o gás argônio de alta pureza é injetado na câmara até atingir a capacidade máxima da câmara para realização do processo de purga, com o intuito de eliminar gases contaminantes, evitando principalmente que ocorra oxidação durante o processo. O processo de purga é realizado 5 vezes antes de iniciar a fusão.

Adiante, o gás argônio é injetado novamente na câmara até a pressão aproximada de 560mmHg para evitar reações indesejadas e assim os materiais estão prontos para seguir o processo. A alta tensão é aplicada entre o cadinho de cobre e o eletrodo de tungstênio. Uma vez que o arco toca o cadinho de cobre, o arco é iniciado.

O fornecimento de energia é feito através de uma fonte de corrente contínua que permite o controle da amperagem utilizada e é ativado por um pedal, dessa forma, torna-se possível controlar o tempo em que a amostra é processada. Utilizou-se uma corrente de 90 Amperes e o arco foi mantido sobre as amostras durante 30 segundos para a realização da fusão.

Após o decorrer desse tempo, a câmara de fusão é aberta e as amostras são viradas em 180° e fundidas novamente para garantir uma homogeneidade da liga. Ao todo, cinco refusões foram realizadas para todas as amostras. Sempre que a câmara de fusão é aberta para o manuseio das amostras é realizado o processo de purga novamente.

Figura 17 - Amostras metálicas após o processo de fusão.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

3.3.3 Metalografia

A etapa de metalografia é a técnica que permite o estudo das estruturas e características dos materiais metálicos. Esta etapa foi iniciada com o devido corte das amostras e em seguida foram embutidas utilizando baquelite na embutidora metalográfica EM30D. O embutimento é importante para preservar a integridade da amostra e facilitar o manuseio durante as etapas posteriores de metalografia.

Após a etapa de embutimento, o próximo passo consistiu em realizar o lixamento das amostras, com o propósito de remover quaisquer imperfeições visíveis em suas superfícies, tais como marcas de corte ou deformações que pudessem impactar na análise microestrutural. O lixamento envolveu o uso de uma sequência específica de lixas abrasivas com diferentes granulações, empregando a politriz lixadeira metalográfica PL02 ED.

O lixamento foi realizado em etapas: começou-se com uma lixa abrasiva de 220 *mesh* para remover as imperfeições visíveis. Em seguida, utilizou-se uma lixa de 320 *mesh* para refinar a superfície. Após o lixamento de 320 *mesh*, realizou-se o polimento com uma lixa de 600 *mesh* para eliminar marcas remanescentes e obter uma superfície suave. Na fase final, utilizou-se uma lixa de 1200 *mesh* para atingir uma superfície ainda mais lisa, preparando-a para o polimento.

Na etapa de polimento, empregou-se um disco de polimento associado a uma pasta com alumina em suspensão com granulometria média de 3 μ m, com o propósito de atingir uma superfície totalmente isenta de irregularidades e uniforme. O polimento desempenha um papel crítico na metalografia, influenciando a qualidade das observações, a precisão das medidas e a capacidade de identificar e analisar as características microestruturais dos materiais.

3.3.4 Ataques químicos

Esse processo desempenha um papel crucial na preparação das amostras para a observação sob microscopia óptica ou eletrônica, permitindo a identificação de características microestruturais, como grãos, fases, inclusões, porosidade e outros defeitos.

Primeiramente, o agente químico é aplicado à superfície da amostra preparada por um período determinado. O composto químico interage com os constituintes da amostra de maneira seletiva, revelando as características desejadas. Para interromper o processo de ataque no momento adequado a amostra é enxaguada ou imersa em um agente neutralizante. Após o ataque, a amostra é cuidadosamente lavada para remover resíduos químicos e, em seguida, secada para a análise.

A escolha do agente químico mais apropriado se dá com base na composição do material e nas características microestruturais a serem reveladas, pois diferentes materiais requerem diferentes reagentes.

Com o intuito de avaliar a eficácia de diferentes ataques químicos na liga sintetizada, foram realizados três ataques químicos diferentes. O primeiro ataque foi feito com o Nital 2%, o segundo ataque com o Reagente Villela e o terceiro com o Reagente de Tuckers, o qual se mostrou mais eficiente que os dois compostos anteriores.

Cada ataque químico teve uma duração de 10 segundos, seguido por um enxágue com etanol e, por fim, as amostras foram submetidas à secagem para posterior análise no microscópio óptico.

3.3.5 Microscopia óptica

A microscopia óptica é uma técnica essencial na observação de microestruturas de materiais. Ela envolve o uso de luz visível e lentes para ampliar e analisar amostras em níveis microscópicos. A importância da microscopia óptica na observação de microestruturas é ampla e impactante, abrangendo diversas áreas da ciência e da indústria.

Esta técnica permite a observação direta de estruturas microscópicas em materiais, como grãos, fases, inclusões, poros, trincas e outros detalhes importantes. É utilizada para identificar e distinguir as diferentes fases e constituintes presentes em uma amostra, possibilitando a análise da composição e distribuição desses elementos.

3.4 MICRODUREZA

O ensaio de microdureza utilizando a escala Vickers é uma técnica que visa medir a dureza de materiais em uma escala microscópica. A dureza é uma propriedade dos materiais que se relaciona com sua resistência à deformação plástica e, portanto, está intimamente ligada à sua resistência mecânica. O ensaio de microdureza Vickers envolve a aplicação de uma carga controlada em uma ponta com uma forma específica de pirâmide quadrada, em contato com a superfície do material a ser testado. A profundidade da impressão resultante na superfície do material é medida usando um microscópio. Com base na carga aplicada e na área da impressão, a dureza do material é calculada.

O ensaio foi realizado com carga de 0,5kgf durante 10 segundos com um indentador de pirâmide quadrada de 136°, seguindo recomendações da norma ASTM E384-17. Foram realizadas cinco medidas para cada uma das composições utilizando o microdurômetro modelo DHTMVS-1000 da marca DGD.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ATAQUES QUÍMICOS E ANÁLISE MICROESTRUTURAL

Com o objetivo de conduzir a análise microestrutural das amostras preparadas por meio do processo de metalografia, foram empregados três procedimentos de ataque químico por imersão, destinados à observação sob um microscópio óptico. Inicialmente, empregou-se o ataque com Nital 2%, seguido pelo Reagente Villela e, por último, o Reagente de Tuckers, suas composições estão ilustradas na Tabela 4.

Tabela 4 - Composições dos reagentes utilizados

Reagente	Nital	Villela	Tuckers
Composição	2 mL de ácido nítrico em 98 mL de etanol	0,5 ml de ácido pícrico + 2,5 ml de HCl + 50 ml de etanol	45ml de ácido clorídrico + 15ml de ácido nítrico + 15ml de ácido fluorídrico + 25ml de água

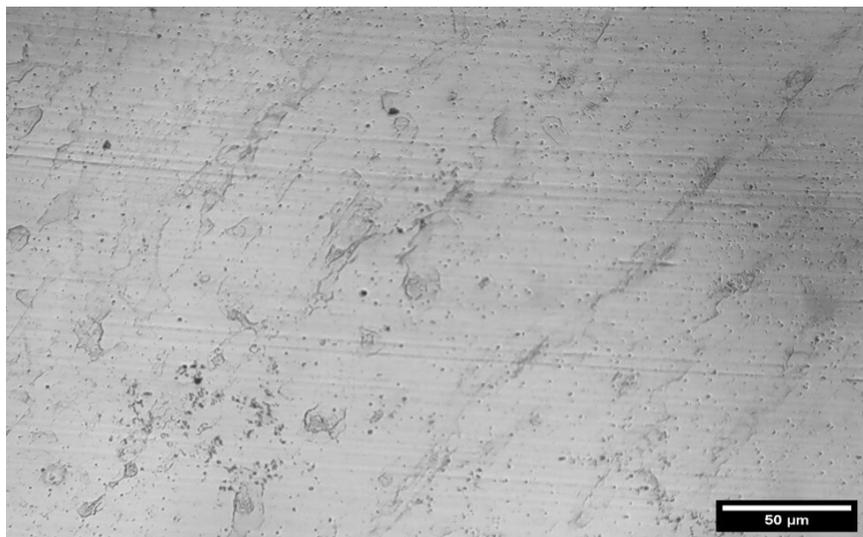
Fonte: Desenvolvido pelo autor

4.1.1 Nital

O reagente Nital é recomendado para revelação microestrutural em aços de baixo e médio teor de carbono, sendo útil na obtenção de contraste entre perlita, cementita e ferrita nos contornos de grão. Além disso, é recomendado para ataque em alguns aços ligados ao cromo (ASTM E407).

Podemos ver na Figuras 18 a amostra da liga matriz FeMnCrCoNi sem adição do carbeto de silício atacada pelo reagente Nital.

Figura 18 - Liga FeMnCrCoNi atacada por Nital com ampliação de 50x.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

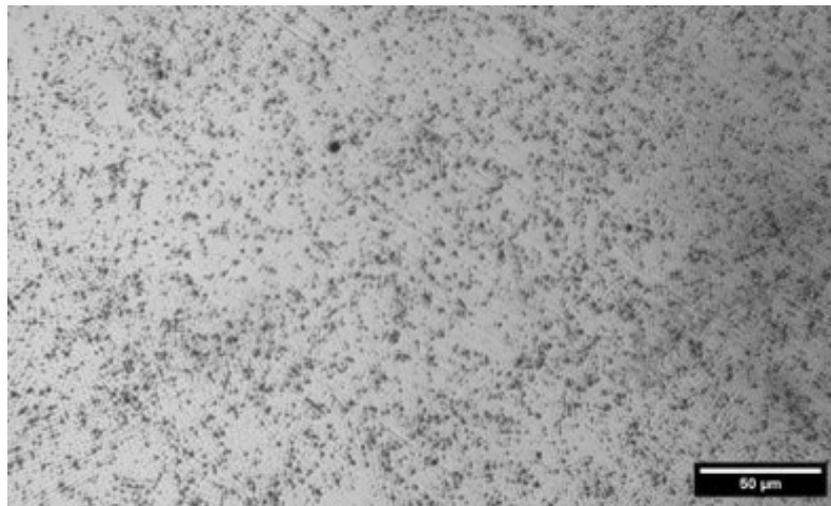
Percebe-se que o ataque com Nital não é eficaz para a liga FeMnCrCoNi, visto que não há uma revelação microestrutural evidente, visto que o nital é mais eficiente em ligas que apresentam microconstituintes como a Ferrita e Perlita.

4.1.2 Reagente Villela

O reagente Villela é muito utilizado na revelação microestrutural de aços inoxidáveis austeníticos, como o aço inoxidável 304L ou o aço inoxidável 316L, que são conhecidos por sua microestrutura austenítica, que é composta principalmente pela fase CFC. O Reagente Villela é utilizado para realçar as diferenças na microestrutura, como a presença de inclusões, precipitados e outras características microestruturais.

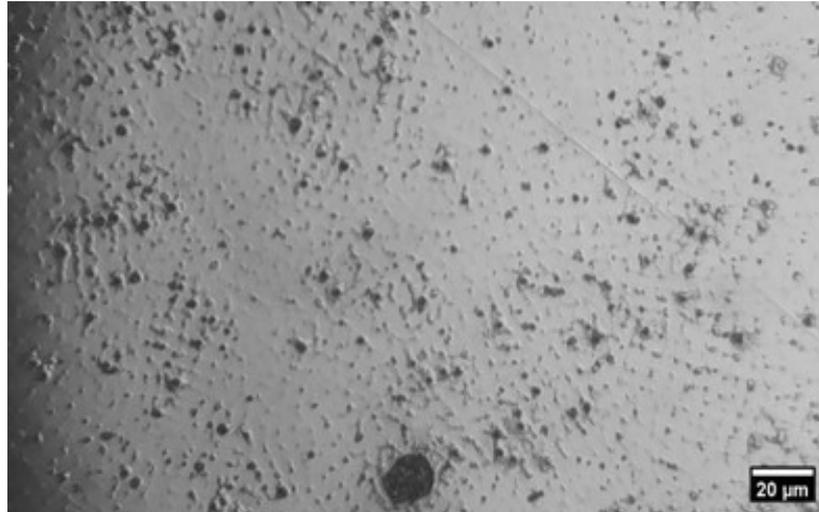
Podemos ver nas Figuras 19 e 20 o ataque promovido pelo reagente Villela na amostra da liga matriz FeMnCrCoNi sem adição do carbeto de silício.

Figura 19 - Liga FeMnCrCoNi atacada por Villela com ampliação de 50x.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 20 - Liga FeMnCrCoNi atacada por Villela com ampliação de 200x.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

No ataque realizado com o reagente Villela podemos ver algumas diferenças em relação ao ataque realizado com o Nital. É possível notar uma distribuição de pontos de coloração escura por todo o material. Possivelmente esses pontos são partículas de óxido ricas em Mn ou Cr, visto que essas partículas podem ocorrer em ligas FeMnCrCoNi fundidas a arco voltaico.

Essa oxidação pode ser oriunda do processamento dessas ligas, visto que as altas temperaturas e a presença de oxigênio residual na câmara de fusão mesmo após o processo de purga podem levar à oxidação dos elementos presentes. Nesse contexto, o cromo e o manganês são os elementos mais reativos presente na liga devido às suas propriedades químicas e termodinâmicas, que os tornam propensos à formação de óxidos. Esses elementos têm potenciais de oxidação positivos, o que significa que eles têm uma tendência natural a perder elétrons e formar íons positivos quando expostos a condições oxidantes. O cromo, em particular, é conhecido por formar óxidos cromados estáveis em condições oxidantes, como o óxido de cromo (Cr_2O_3) e o manganês também pode formar óxidos estáveis, como o dióxido de manganês (MnO_2).

Também é possível ver regiões com uma textura diferente das demais presentes no material. Pode-se tratar do início da revelação de uma estrutura dendrítica, presente em ligas FeMnCrCoNi. Nas LAE, a microestrutura pode exibir características dendríticas quando submetida a determinados processos de solidificação, como a solidificação a partir do estado líquido. A formação de estruturas

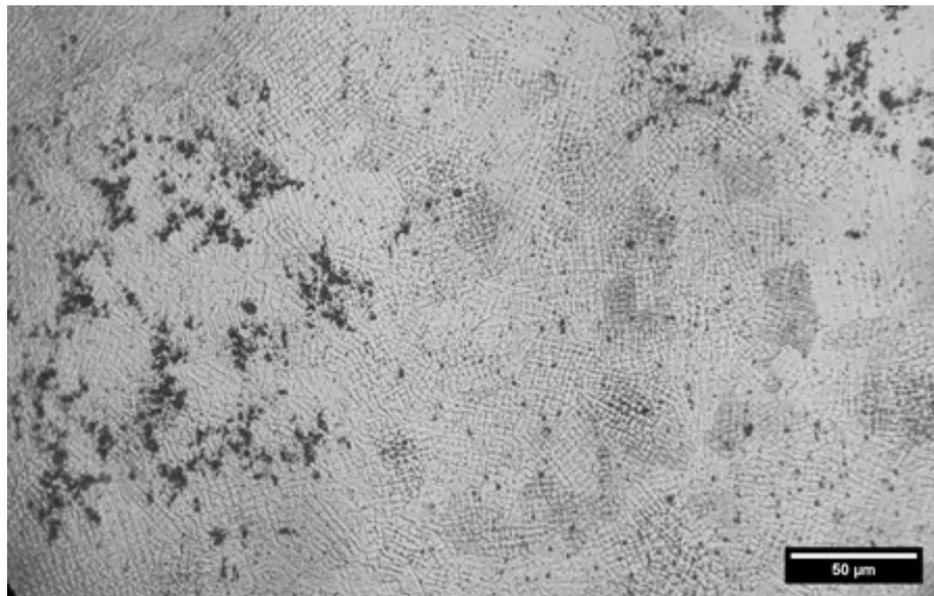
dendríticas é um fenômeno comum em processos de solidificação, onde os átomos se organizam de maneira ramificada.

4.1.3 Reagente Tuckers

O reagente de Tuckers é comumente utilizado para revelação microestrutural de algumas ligas de alumínio e ligas contendo silício. Reativos de ácido clorídrico, como o Tuckers, revelam segregação, estrutura dendrítica, trincas e porosidade. (KRAMEL, 2010; COLPAERT, 2008).

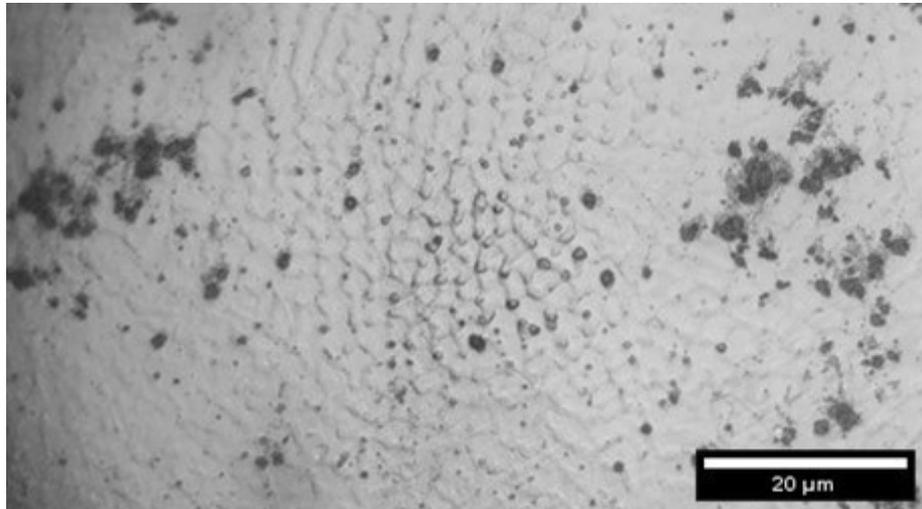
Nas Figuras 21 e 22, é possível observar o ataque realizado pelo reagente Tuckers na amostra da liga matriz FeMnCrCoNi, sem a presença do carbeta de silício.

Figura 21 - Liga FeMnCrCoNi atacada com Tuckers com ampliação de 50x.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 22 - Liga FeMnCrCoNi atacada por Tuckers com ampliação de 200x.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Com o reagente de Tuckers podemos ver com clareza os óxidos distribuídos e o aparecimento da estrutura dendrítica no material no centro da imagem. Em ligas, fenômenos como o superresfriamento constitucional, causado pela redistribuição do soluto, torna estável o crescimento de sólido com interface sólido-líquido não plana. Como o metal sólido é cristalino, o crescimento em determinadas direções cristalográficas é mais rápido e a solidificação avança de modo que as estruturas formadas nesta região apresentam formas bem definidas. Ou seja, os “ramos” da estrutura dendrítica que avançam para dentro do líquido na procura de condições ideais de crescimento precisam conciliar este avanço com a estrutura cristalina do sólido e a direção de extração de calor (COLPAERT, 2008).

A alta entropia configuracional ajuda a entender a formação de estruturas dendríticas nas LAE. Ela está relacionada à natureza desordenada e aleatória das posições dos átomos na liga. Quando temos vários elementos diferentes, a probabilidade de que esses átomos ocupem posições específicas e ordenadas na estrutura é muito baixa. Em vez disso, os átomos tendem a ocupar posições de forma mais aleatória devido à liberdade de escolha nas posições ocupadas por diferentes elementos. Assim, à medida que a liga se solidifica a partir do estado líquido, a

formação de dendritos é influenciada por fatores termodinâmicos e cinéticos, bem como pela taxa de resfriamento.

A taxa de resfriamento desempenha um papel crucial na formação de estruturas dendríticas. Taxas de resfriamento mais lentas permitem que os átomos tenham mais tempo para se organizar de maneira mais ordenada, resultando em estruturas cristalinas menos dendríticas. Por outro lado, taxas de resfriamento rápidas promovem a formação de dendritos, uma vez que os átomos têm menos tempo para se organizar de maneira mais regular.

O rápido resfriamento necessário para a formação da estrutura dendrítica é alcançado pelo método de fusão a arco voltaico. Nesse processo, um sistema de refrigeração é direcionado para o cadinho de cobre onde a liga é fundida. Isso resulta em um resfriamento quase que instantâneo do material, o que propicia a criação da estrutura dendrítica.

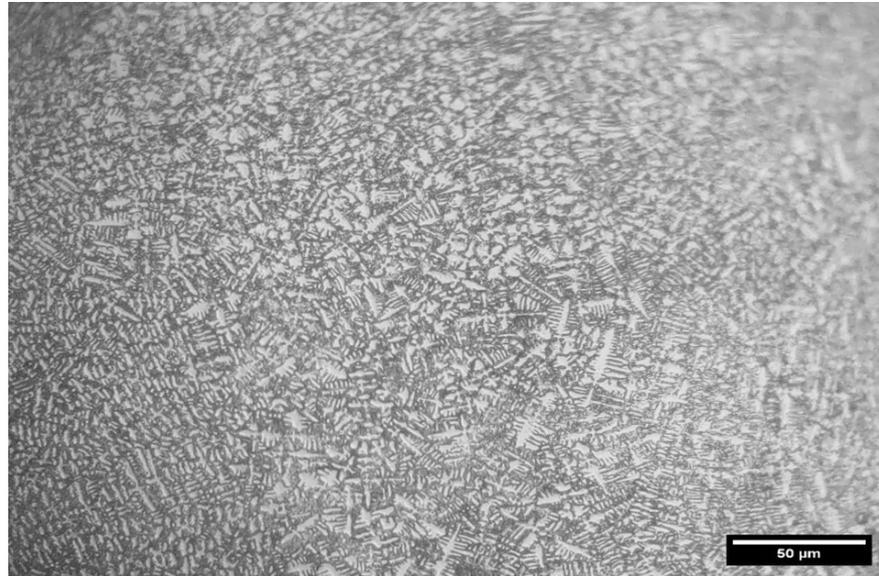
Ainda, vale ressaltar a alta resistência química da liga FeMnCrCoNi, visto que apenas o reagente de Tuckers foi capaz de revelar com eficácia a microestrutura da liga.

Essa resistência química pode ser explicada e oriunda de vários fatores. O cromo presente na composição da liga é um elemento que tem a capacidade de formar uma camada de óxido de cromo na superfície da liga quando exposto ao oxigênio. Essa camada de óxido é altamente resistente à corrosão e atua como uma barreira protetora. O manganês, por exemplo, em alguns casos pode levar à formação de soluções sólidas na matriz da liga. Essas soluções sólidas podem fortalecer a rede cristalina da liga, tornando-a mais resistente à corrosão e a ambientes agressivos.

4.1.4 Liga FeMnCrCoNi com adição de 5% de SiC

A Figura 28 mostra a microestrutura das amostras da liga FeMnCrCoNi com a adição de 5% em peso de SiC.

Figura 23 - Liga FeMnCrCoNi com adição de 5% de SiC atacada por Tuckers com ampliação de 50x.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

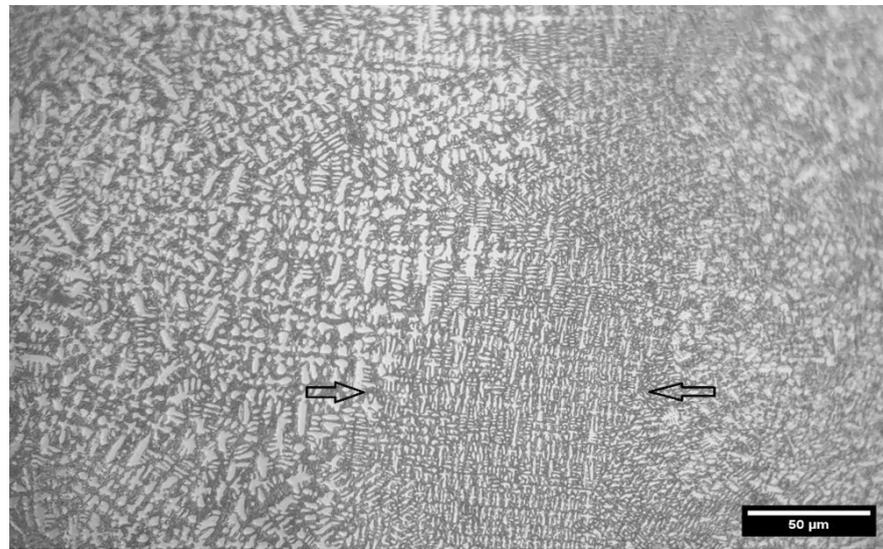
Com a adição do SiC na liga, podemos ver uma microestrutura bifásica com a presença de uma fase mais clara na forma de dendritos e uma fase mais escura, o que pode ser oriundo de uma reação eutética durante a solidificação dessa liga.

A reação eutética está presente nos sistemas chamados anisomorfos, ou seja, nos sistemas em que os seus componentes, quando sólidos, exibem mais de uma fase. Nestes sistemas, a solubilidade total não é possível, ou por existir um limite de solubilidade de um constituinte no outro, ou pelo surgimento de fases intermediárias estáveis. A reação eutética é possível em uma ou mais composições do sistema, e se caracteriza pelo líquido, que ao resfriar e solidificar, dá origem a duas ou mais fases sólidas distintas, que podem ser constituídas por metais puros, compostos ou soluções sólidas (RIOS, 1997)

Uma provável hipótese é que a adição do carbeto de silício na matriz causa um enriquecimento do soluto e isso leva a um crescimento cooperativo dos constituintes da liga, formando essa estrutura eutética.

A Figura 24 mostra outra perspectiva da mesma liga, onde é possível notar uma diferença no formato dos dendritos da região mais clara da micrografia.

Figura 24 - Liga FeMnCrCoNi com adição de 5% de SiC atacada por Tuckers com ampliação de 50x.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

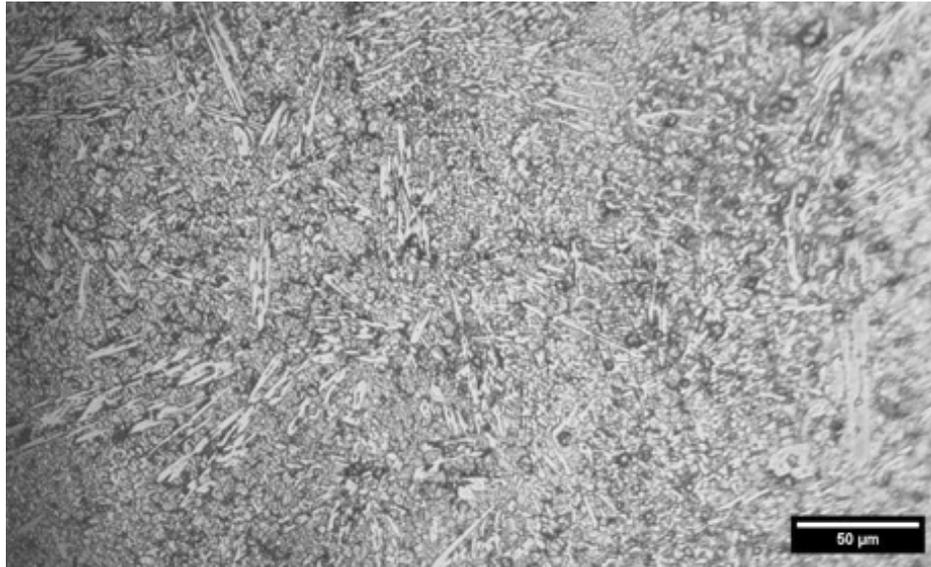
Na região entre as setas fica evidente a presença de uma estrutura dendrítica mais fina. Há uma correlação entre os braços das dendritas transversais à direção de crescimento e a taxa de resfriamento em que o metal é submetido, onde um resfriamento mais brusco resulta em um espaçamento dendrítico mais fino (COLPAERT, 2008).

A adição de 5% de SiC em peso parece aprimorar a capacidade da liga de dissipar calor nas áreas onde está concentrado, contribuindo, desse modo, para um resfriamento mais rápido da liga. Isso pode estar relacionado ao caráter pouco iônico da ligação entre o carbono e o silício e da alta densidade de empacotamento da célula unitária, as vibrações mecânicas em seu retículo cristalino (decorrentes da temperatura) tem facilidade de se tornarem harmônicas, propagando calor facilmente através do retículo, caracterizando assim uma alta condutividade térmica do SiC na faixa de 80-300 W/mK (YAMADA, 1991). Dessa forma, a adição do SiC nessa quantidade pode facilitar a dissipação de calor em regiões onde está concentrado, resultando na formação de estruturas dendríticas mais finas.

4.1.5 Liga FeMnCrCoNi com adição de 10% de SiC

As Figuras 25 e 26 mostram a microestrutura da liga FeMnCrCoNi(SiC)_{10%}, e a partir delas, podemos notar a influência do aumento do teor do carbeto na evolução microestrutural da liga.

Figura 25 - Liga FeMnCrCoNi com adição de 5% de SiC atacada por Tuckers com ampliação de 50x.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 26 - Liga FeMnCrCoNi com adição de 5% de SiC atacada por Tuckers com ampliação de 200x.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Podemos notar diferenças significativas em relação a liga com teor de 5% de carbetos. Não há mais nenhuma evidência de reação eutética durante a solidificação e foi observada uma microestrutura que parece estar relativamente refinada, constituída por placas finas que devem se tratar de carbonetos, distribuídas na fase matriz.

Mehmood *et al* (2022) aponta que o cromo presente na composição da liga CrCoFeNi resulta na decomposição do SiC durante a fusão a arco voltaico. Conseqüentemente, a interação do carbono livre com o cromo resulta na formação de placas de carboneto de cromo, enquanto o silício livre permanece em solução na LAE e/ou interage com os elementos constituintes da liga para formar silicetos. O cromo possui a maior afinidade para a formação de carbonetos na matriz CoCrFeNi e isso resultaria na desintegração do carbetos de silício devido a uma entalpia negativa para a formação do carboneto de cromo.

Ainda, um possível refinamento do tamanho do grão é atribuído a uma nucleação heterogênea durante a solidificação promovida pelos carbonetos de cromo, formados como resultado da desintegração do SiC. Essas partículas podem atuar como sítios de nucleação heterogênea. Isso significa que os átomos da liga têm mais facilidade para se organizar em uma estrutura cristalina próxima aos carbonetos de cromo, em comparação com a nucleação homogênea, que ocorre em todo o líquido.

Com isso, tudo indica que uma maior quantidade de carbetos adicionada a liga matriz faz com que a quantidade de carbono livre aumente e conseqüentemente temos uma grande formação de placas finas de carbonetos, mostrando uma evolução microestrutural totalmente diferente da liga com 5% de SiC. Ou seja, há um efeito evidente da quantidade e dispersão do carbetos de silício na liga matriz FeMnCrCoNi.

4.2 ANÁLISE DE MICRODUREZA

Testes de microdureza Vickers foram realizados para estudar o efeito das mudanças microestruturais nas propriedades mecânicas das LAE com suas diferentes composições. Foram realizadas 5 cinco medidas para cada composição, calculado a média dessas medidas e seu desvio padrão.

Tabela 5 - Valores de microdureza para as ligas com os diferentes teores de SiC.

Teor de SiC	0%	5%	10%
Medida 1 (HV0,5)	177,9	358,7	920,6
Medida 2 (HV0,5)	188	352,9	703,4
Medida 3 (HV0,5)	172,3	394,8	930
Medida 4 (HV0,5)	188,2	348,9	673,1
Medida 5 (HV0,5)	188,6	362,6	730,3
Média (HV0,5)	183±6	363,6±14	791,5±97

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

A partir dos dados da Tabela 5, fica evidente como o aumento no teor de carbeto influencia no aumento da dureza em relação a liga matriz. Esse aumento pode ser atribuído tanto ao aumento da quantidade de carboneto de cromo presente nas ligas quanto a um possível refinamento de grão, como discutido anteriormente. Porém, há também a hipótese de um possível aumento na distorção da rede resultante da difusão do silício na matriz.

Os carbonetos de cromo tendem a ser materiais extremamente duros, e sua incorporação na liga proporciona um reforço eficaz por partículas duras. Quando a liga é submetida a forças, as partículas de carboneto resistem à deformação plástica e ao desgaste, aumentando assim a resistência mecânica e a dureza da liga. Além disso, a presença de carbonetos de cromo na matriz da liga pode criar obstáculos para o movimento de discordâncias, que são defeitos cristalinos em materiais metálicos. Esse bloqueio dificulta a deformação plástica e a movimentação das discordâncias, tornando a liga mais rígida e resistente.

Ainda, a formação de precipitados devido à presença de carbonetos de cromo na liga FeMnCrCoNi não apenas aumenta a resistência mecânica, mas também contribui para o aumento da dureza. Isso ocorre porque o refinamento da microestrutura leva a uma maior densidade de contornos de grãos e, como resultado, a liga se torna mais resistente a deformações plásticas e, portanto, mais dura.

A incorporação de silício na matriz pode levar à distorção da rede cristalina da liga, o que, por sua vez, pode afetar suas propriedades mecânicas. A distorção da rede cristalina ocorre devido às diferenças nas características atômicas do silício em relação aos átomos da matriz metálica. Os átomos de silício têm um tamanho atômico menor em comparação com os átomos dos elementos da liga matriz FeMnCrCoNi.

Quando o silício é incorporado na matriz da liga, essas diferenças de tamanho podem criar tensões internas na estrutura cristalina, causando distorção e, conseqüentemente, um aumento na dureza.

Comparando os valores obtidos com o trabalho de Mehmood *et al.*(2022), a dureza da liga matriz CrCoFeNi foi de aproximadamente 130HV, enquanto os valores de dureza das amostras reforçadas com 3, 6 e 9% de SiC foram de, respectivamente, 250 ± 10 HV, 275 ± 10 HV, 570 ± 20 HV. Como a liga matriz deste trabalho é formada por FeMnCrCoNi, vale ressaltar que as diferenças de valores podem ser explicadas pela presença do manganês na composição de liga, visto que a adição de um elemento provoca mudanças microestruturais e conseqüentemente em propriedades mecânicas, como já discutido.

É observável que à medida que a quantidade de SiC na liga matriz aumenta, o intervalo de confiança entre os valores medidos também aumenta. Isso pode ser explicado pela presença de um maior número de fases com diferentes valores de dureza. Por exemplo, na liga com 10% de SiC as medições podem ter sido realizadas em áreas mais dúcteis, como a matriz, e em seguida em áreas mais duras, como as placas de carboneto de cromo.

5 CONCLUSÃO

Neste estudo, a liga FeMnCrCoNi foi sintetizada utilizando diferentes quantidades de carbeto de silício por meio do processo de fusão a arco voltaico. As amostras resultantes passaram por análises de microscopia ótica e testes de dureza, com o objetivo de avaliar o impacto das modificações na microestrutura nas propriedades mecânicas da liga.

Os resultados observados indicam que é viável sintetizar a liga FeMnCrCoNi reforçada com carbeto de silício por meio da fusão a arco voltaico. No entanto, destaca-se a necessidade de um controle mais rigoroso da atmosfera dentro da câmara de fusão para evitar possíveis contaminações.

A adição de carbeto de silício resulta em alterações significativas na microestrutura em comparação com a liga matriz. Enquanto a liga matriz FeMnCrCoNi exibe uma estrutura dendrítica com a presença de óxidos, características dessas ligas fundidas por arco voltaico, a liga contendo 5% de SiC apresenta uma microestrutura bifásica. Nesta última, uma região mais clara composta por dendritos e uma região

mais escura sugerem a possibilidade de uma reação eutética ocorrer durante a solidificação. Por outro lado, a adição de 10% de SiC resulta em uma microestrutura composta por várias placas de carbonetos, possivelmente carbonetos de cromo, distribuídas ao longo da matriz da liga. Observa-se ainda um possível refinamento dos grãos nas proximidades desses carbonetos, atribuído à capacidade dessas partículas de atuarem como locais de nucleação heterogênea.

Essas alterações microestruturais influenciam diretamente nos ensaios de dureza das ligas. Enquanto a liga matriz apresenta uma dureza média de 183HV, as ligas contendo 5% e 10% de SiC exibem durezas médias de 363,6HV e 640,9HV, respectivamente. O aumento na dureza está possivelmente relacionado à desintegração do SiC durante o processo de fusão, resultando na presença de partículas de carbonetos de cromo, refinamento de grão e difusão do silício na matriz. Esses efeitos contribuem para melhorias nas propriedades mecânicas das ligas.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para futuros trabalhos a serem desenvolvidos a respeito de ligas de alta entropia reforçadas com partículas cerâmicas e fundidas através do processo de arco voltaico, apresentam-se as seguintes propostas:

- Controle mais adequado quanto a presença de oxigênio durante o processo de fusão da liga e em possíveis contaminações dos pós precursores;
- Produção de uma quantidade maior de amostras para uma maior variação dos teores de carbeto adicionados, a fim de analisar com mais precisão a evolução microestrutural das ligas com reforço cerâmico;
- Se possível, realizar estudos microestruturais mais detalhados, incluindo análise por difração de raio-x, a fim de caracterizar com precisão as fases presentes nas ligas. Ainda, uma análise de composição química e análise de distribuição elementar, através de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) equipado e de uma análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), para quantificar e analisar a concentração dos elementos em regiões de interesse;

- Estudo do comportamento dessas ligas por meio de ensaios DSC para analisar se as fases presentes se mantêm em altas temperaturas com o intuito de encontrar uma temperatura limite de aplicação;
- Sintetizar amostras capazes de serem testadas por outros ensaios mecânicos, como o ensaio de tração, a fim de analisar propriedades mecânicas como ductilidade, módulo de elasticidade e resistência ao escoamento dessas ligas.

REFERÊNCIAS

- ANDRÉ, F. M. **Síntese e Caracterização da Liga de Alta Entropia CrMnFeCoNi Obtida Através de Moagem Mecânica de Alta Energia**. 79 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Blumenau, 2022.
- ASTM E407-07. **Standard Practice for Microetching Metals and Alloys**. West Conshohocken, PA, USA, 2015.
- BHADESHIA, H. **Solid Solutions: The Hume-Rothery rules**. Disponível em: <http://www.phasetrans.msm.cam.ac.uk/2004/titanium/hume.rothery.html>. Acesso em: Setembro de 2023.
- BAO, Y. et al. **Effects of WC on the cavitation erosion resistance of FeCoCrNiB0.2 high entropy alloy coating prepared by laser cladding**. *Materials Today Communications*, v. 26, 2021.
- CANTOR, B.; CHANG, I. T. H.; KNIGHT, P.; et al. **Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys**. *Materials Science and Engineering A*, v. 375–377, n. 1–2, pp. 213–218, 2004.
- DIETER, G.E. **Mechanical Metallurgy**. McGraw-Hill Book Company, 1981.
- DU, X. et al. **In situ synthesizing SiC particles and its strengthening effect on an Al–Si–Cu–Ni–Mg piston alloy**. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 695, 2017.
- NARCISO, J.; GARCIA-CORDOVILLA, C.; LOUIS, E. **Reactivity of Thermally Oxidized and Unoxidized SiC Particulates with Aluminum-Silicon Alloys**. In: *Materials Science and Engineering: B*. v. 15, n. 2, 1992, p. 148–155.
- GLUDOVATZ, B. et al. **A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications**. *Science*, v. 345, n. 6201, p. 1153, 2014.
- JIANG, X.; GALANO, M.; AUDEBERT, F. **Microstructure and mechanical properties of 6061 Al alloy based composites with SiC nanoparticles**. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 615, Supplement 1, 2014.
- KOŽELJ, P. et al. **Discovery of a Superconducting High-Entropy Alloy**. *Physical Review Letters*, v. 113, 2014.
- KRAMEL, M.; VERRAN, G. **Efeito da temperatura de vazamento e da qualidade do banho na fluidez das ligas Al-Si**. *FS - Fundição e Serviços*, v. 58, p. 58-66, 2010.
- LAPLANCHE, G. et al. **CrMnFeCoNi, a new complex concentrated alloy with high resistivity and oxidation resistance**. *Scripta Materialia*, v. 55, n. 7, pp. 549-552, 2016.

LIU, L. et al. **Nanoprecipitate-strengthened high-entropy alloys**. *Advanced Science*, 2021.

LU, K. **Making strong nanomaterials ductile with gradients**. *Science*, v. 345, n. 6203, p. 1455, 2014.

MARQUES, S.C.S.D.S. **Síntese e caracterização de ligas de elevada entropia configuracional (HEAs) não equiatômicas**. Monografia, Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2016.

MEHMOOD, M.A., SHEHZAD, K., MUJAHID, M. et al. **Ceramic-reinforced HEA matrix composites exhibiting an excellent combination of mechanical properties**. *Sci Rep* 12, 2022.

MIRACLE, D. B.; SENKOV, O. N. **A critical review of high entropy alloys and related concepts**. *Acta Materialia*, v. 122, 2017.

MURTY, B.; YEH, J.; RANGANATHAN, S. **High-Entropy Alloys**. London: Elsevier, 2014a

OTTO, F.; DLOUHÝ, A.; SOMSEN, C.; BEI, H.; EGGELER, G.; GEORGE, E. P. **The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy**. *Acta Materialia*, v. 61, n. 15, 2013.

PORTER, D. A.; EASTERLING, K., et al. **Phase transformations in metals and alloys**. Boca Raton, FL: CRC Press, 2009.

PRITIMA, D. et al. **Investigations on High-Entropy Alloy Matrix Composites Reinforced with Silicon Carbide (CoCrNiMnFe) Produced by Powder Metallurgy Process**. *Silicon*, v. 15, p. 4637–4651, 2023.

RIOS, C.T. et al. **Crescimento direcional e caracterização microestrutural do material compósito in situ Al₃Nb-Nb₂Al**. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, Vol. 16, 1997.

SENKOV, O. N. et al. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 591, 2014.

SHAHMIR, Hamed & HE, Junyang & LU, Zhaoping & KAWASAKI, Megumi & LANGDON, Terence. **Effect of annealing on mechanical properties of a nanocrystalline CoCrFeNiMn high-entropy alloy processed by high-pressure torsion**. *Materials Science and Engineering*, 2016.

WANG, Q.; SHEK, C. H. **Intermetallics**, v. 79, 2016.

XU, L. et al. **Microstructure, Mechanical, and Electrochemical Properties of SiC-Reinforced CoCrFeNiCu High-Entropy Alloy Coatings**. *Coatings*, 2022.

YAMADA, K.; MOHRI, M. **Properties and applications of silicon carbide ceramics**. In: SŌMIYA, S.; INOMATA, Y. *Silicon carbide ceramics: fundamental e solid reaction*. Londres: Elsevier Applied Science, 1991. 13-44.

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. 299303, 2004.

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

YEH, J.W. **Recent progress in high entropy alloys.**, Annales de Chimie Science des Materiaux v. 31, 2006.

YEH, J.W. **Physical Metallurgy of High-Entropy Alloys,** Jom 67(10), 2015.

ZHANG, Y. et al. **Microstructures and properties of high-entropy alloys.** Progress in Materials Science, v. 61, p. 1-93, 2014.

ZHANG, B. et al. **Microstructure and wear properties of TiN–Al₂O₃–Cr₂B multiphase ceramics in-situ reinforced CoCrFeMnNi high-entropy alloy coating.** Materials Chemistry and Physics, v. 276, 2022.