

LIGAS DE ALTA ENTROPIA – UMA NOVA METALURGIA

RAFAEL F. BECCARI¹, FABIO H. MIRANDA DA SILVA², THOMAZ A. G. RESTIVO³,
LUIS AUGUSTO MENDES DOS REIS⁴

¹ Eng. Civil – Universidade de Sorocaba, Professor EBTT – Instituto Federal de São Paulo, IFSP, Câmpus Itapetininga, rafaelbeccari@ifsp.edu.br.

² Eng. Químico – Universidade de Sorocaba

³ Professor Dr.(Adjunto) - Universidade de Sorocaba.

⁴ Aluno de Mestrado do IPEN

Área de conhecimento 3.03.04.01-6 - Estrutura dos Metais e Ligas

Apresentado no
2º Congresso de Pós-Graduação do IFSP
06 a 09 de novembro de 2017 - Cubatão-SP, Brasil

RESUMO: Uma nova metalurgia, descoberta há apenas 20 anos, é investigada neste trabalho: Ligas de Alta Entropia (LEA). Contrariamente à metalurgia tradicional, onde as ligas são compostas de um metal principal com elementos de liga, nas ligas de alta entropia não existe o metal base, mas sim 5 ou mais metais principais. Ligas de alta entropia são preparadas a partir de 6 e 9 elementos metálicos em teores equiatômicos de modo a ocupar as posições atômicas da célula cristalina cúbica de corpo centrado. Os critérios para a seleção dos elementos componentes se baseiam em parâmetros referentes aos raios atômicos e concentração de elétrons de valência. Introduz-se, pela primeira vez, o critério de maior fator de equivalente de cromo para a seleção de elementos. As ligas de alta entropia são fundidas em forno a arco sob argônio em molde/ soleira de cobre, de onde são obtidas amostras metalográficas. Os valores de dureza medidos alcançam 1000 Vickers, enquanto que a tenacidade é reduzida. A microestrutura resultante indica que as ligas são basicamente monofásicas, onde os elementos se encontram mutuamente em solução sólida.

PALAVRAS-CHAVE: ligas de alta entropia, metalurgia, dureza.

HIGH ENTROPY ALLOYS – A NEW METALLURGY

ABSTRACT: New metallurgy concepts are studied in the work: High Entropy Alloys (HEA). Conversely to the traditional metallurgy, where the alloys are based on one metal with alloying elements, high entropy alloy do not show a base metal but rather several ones. The HEA are prepared from 6 to 9 elements in equiatomic contents in order to meet each body centered cubic position in the lattice. The criteria for selecting the elements lie on atomic radii and valence atomic concentration parameters. For the very first time the authors introduce the higher chromium equivalent factor as a criterion for selecting elements. The high entropy alloys are melted in arc furnace with copper hearth, from which metallographic samples were obtained. The hardness values attain 1000 Vickers while the tenacity is low. The resulted microstructure demonstrates the alloys are monophasic with solid solution elements.

KEYWORDS: high entropy alloys, metallurgy, hardness.

INTRODUÇÃO

Desde a idade do bronze, a metalurgia convencional desenvolve ligas baseadas em um ou dois metais principais com alguns elementos de liga em baixos teores (YEH, 2007). Os elementos de liga e tratamentos termo-mecânicos são empregados para maximizar a relação resistência/ peso do material. A dificuldade de movimentação do defeito cristalino conhecido como discordância, através de planos atômicos do cristal metálico, causa a elevação da resistência e dureza de uma liga metálica, enquanto reduz, em geral, sua ductilidade e tenacidade. Os elementos de liga, o processamento e tratamentos procuram dificultar a movimentação das discordâncias gerando tensões no reticulado cristalino e bloqueios ou ancoramentos. Os autores conceberam um material metálico de reticulado altamente distorcido, com átomos de diferentes tamanhos, de modo a estabelecer tensões e caminhos de movimentação acidentados. Um reticulado cristalino

cúbico de corpo centrado (CCC) possui 9 posições atômicas: um átomo central circundado por outros oito. A nova liga desenhada é composta por 9 metais distintos, e portanto de raios diferentes, na proporção equiatômica, onde os planos atômicos são altamente distorcidos e as tensões elevadas, impedindo o movimento de discordâncias (FIGURA 1). A pesquisa da literatura revelou que este material já era pesquisado desde 1995, com publicações em 2004 (YEH, 2007), sob o nome Ligas de Alta Entropia (LAE). Na realidade, a alta entropia de mistura conduz a valores negativos de energia livre de Gibbs, impedindo a precipitação de fases intermetálicas e mantendo os elementos em solução sólida monofásica (RUIZ-YI, 2016). Um metal típico CCC é o cromo, o qual favorece esta estrutura. Em ligas ferrosas, outros metais de liga se referem ao cromo através de equações de “Equivalente de Cromo”, que diz qual a intensidade relativa de cada elemento quanto ao favorecimento da estrutura CCC. Desta feita, além dos critérios normalmente empregados em pesquisa de LAE, introduzimos este novo conceito de modo a selecionar elementos de liga que imponham uma estrutura CCC monofásica.

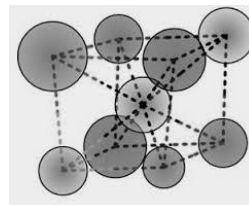


FIGURA 1. Desenho esquemático de célula CCC com 9 átomos diferentes

MATERIAL E MÉTODOS

Os metais utilizados em forma de pós possuem purezas da ordem de 99,8%, com tamanhos de partícula médios de 5 μm , exceto o cromo, com 35 μm . Os metais foram misturados mecanicamente por 10 min e compactados a 400 MPa na forma de pastilhas de 20 mm de diâmetro. As amostras foram fundidas em forna a arco sob argônio de alta pureza em soleira de cobre refrigerada. Os botões fundidos das ligas foram cortados e embutidos em baquelite, lixados e polidos em panos de diamante até 3 μm . A dureza Vickers foi medida em 15 pontos sob diferentes cargas de 3 a 10 kg, de onde se obteve também a tenacidade a fratura K_{IC} segundo a equação 1.

$$K_{IC} = 0,0937 * (H \frac{P}{4l})^{1/2} \quad (1)$$

Onde: K_{IC} = tenacidade à fratura; H = dureza Vickers; P = carga aplicada no ensaio; l = Média do comprimento das tricas radiais. Os parâmetros utilizados para a previsão de formação de solução sólida monofásica das ligas são equacionados a seguir (TSAI, 2014).

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^N ci (1 - ri/\bar{r})^2} \quad (2)$$

$$wS = 1 - \sqrt{\frac{(rs + \bar{r})^2 - \bar{r}^2}{(rs + \bar{r})^2}} \quad wL = 1 - \sqrt{\frac{(rL + \bar{r})^2 - \bar{r}^2}{(rL + \bar{r})^2}} \quad \gamma = \frac{wS}{wL} \quad (3)$$

Onde: N = número de componentes na Liga; ci = porcentagem atômica do componente i; \bar{r} = média do raio atômico dos componentes da liga; ri = raio do componente i; rs = raio do menor átomo; rL = raio do maior átomo. Valores entre $0.04 < \delta < 0.07$ apresenta a melhor condição para formação de solução sólida. Já para o segundo parâmetro, o limite para formação de solução sólida é $\gamma < 1.17$. Outro parâmetro importante é a concentração de elétrons de valência molar ponderado: VEC < 6,8 promove estrutura CCC monofásica com solução sólida (GUO, 2011).

$$VEC = \sum_{i=1}^n ci(VEC)i \quad (4)$$

Equação de equivalente de cromo adotada (RYU, 1998):

$$\text{Creq} = \text{Cr} + 4.2\text{Mo} + 2.1\text{W} + 11\text{V} + 4.5\text{Nb} + 7.2\text{Ti} - 3\text{Ni} - 2\text{Mn}$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Preparou-se 3 ligas de alta entropia em forno a arco em corrente de 150 A, cujas composições segundo a TABELA 1. Observa-se que os parâmetros recaem nos valores adequados para favorecer a estrutura CCC monofásica, com alguns pequenos desvios.

Os resultados obtidos através de ensaio de dureza Vickers e avaliação de tenacidade a fratura são mostrados na TABELA 2. Durezas elevadas foram obtidas, superando aços ferramenta e se equiparando ao

quartzo e widia, embora a tenacidade resulte baixa. A solidificação rápida em soleira de cobre refrigerada pode provocar fragilidade nas ligas, requerendo tratamentos térmicos adicionais.

TABELA 1. LAE preparadas e respectivos parâmetros. TABELA 2. Valores de dureza e tenacidade.

Liga	Composição molar	δ	γ	VEC
1	CrFeMoNbNiW	0,056	1,116	6,83
2	CrCoFeMoNbNiTiVZr	0,088	1,323	6,33
3	CoCrFeMnMoNbNiTaV	0,055	1,166	6,44

	Carga (Kgf)	HV (Kgf/mm ²)	Kic(MN/m ^{3/2})
Liga 1	10	812,42	3,47
Liga 2	10	988,25	4,67
Liga 3	3	897,76	4,36

As microestruturas das amostras de liga polidas e atacadas com água régia são mostradas na Figura 2. As ligas são essencialmente monofásicas, indicando que os elementos estão em solução sólida de alta entropia.

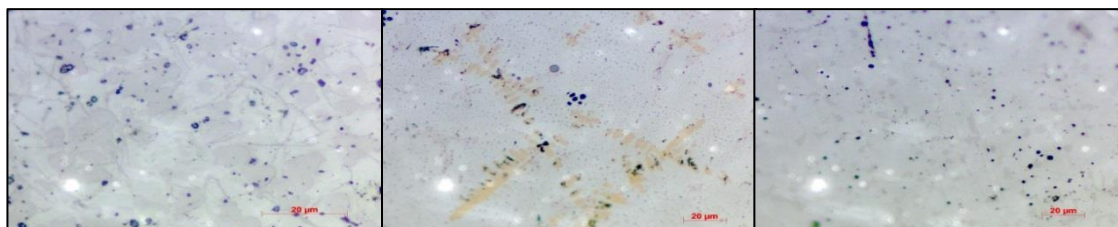


FIGURA 2. Micrografias das ligas 1 a 3 (esquerda para direita).

A compilação de perfis de difração de raios-X demonstra que as ligas estão próximas da condição monofásica devido à presença de um pequeno número de picos, indicando que a formação de intermetálicos é minimizada pela alta entropia de mistura.

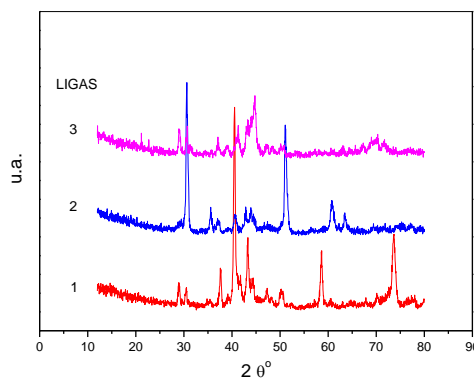


FIGURA 3. Perfis de difração de raios-X das LAE.

CONCLUSÕES

Ligas de alta entropia tem potencial para revolucionar a metalurgia convencional, produzindo materiais com propriedades extremas. Os resultados iniciais desta pesquisa demonstraram que as LAE atingem valores de dureza muito elevados, enquanto que a estrutura se mantém monofásica com pequena quantidade de segunda fase.

REFERÊNCIAS

- JIEN-WEI YEH et al. High-Entropy Alloys – A New Era of Exploitation. *Materials Science Forum* Vol. 560, pp 1-9, 2007.
- JIEN-WEI YEH et al. Nanostructure High Entropy Alloys with Multiple Principal Element: Novel Alloy Design, Concepts and Outcomes. *Adv. Eng. Mat.*, 6(5), 229-303, 2004.
- RUIZ-YI, B et al. The Different Roles of Entropy and Solubility in High Entropy Alloy Stability. *ACS Comb. Sci*, 18(9), p. 596-603, 2016
- RYU, S.H.; YU JIN. A New Equation for the Cr Equivalent in 9 to 12 Pct Cr Steels. *Metallurgical and materials transactions a volume 29a*, june 1998—1573.
- SHENG GUO et al. *Journal of applied physics* 109, 103505 (2011).
- TSAI, M.H; YEH, J.W. High-Entropy Alloys: A Critical Review. *Materials Research Letters*, p. 107-123, 2014.