

PROPRIEDADES E APLICAÇÃO DAS LIGAS METÁLICAS DE ALTA ENTROPIA*

Fabio Da Costa Garcia Filho¹
Sergio Neves Monteiro²

Resumo

Endurecimento por precipitação e aumento da resistência por solução sólida de elementos de liga são duas técnicas fundamentais para melhorar as propriedades mecânicas de materiais metálicos. Através destas técnicas desenvolvem-se as modernas ligas para aplicações tecnológicas avançadas. No caso das ligas convencionais, o aumento da resistência por precipitação ou solução sólida normalmente ocasiona perdas na ductilidade e tenacidade à fratura. O desenvolvimento das ligas de alta entropia (LAEs) a partir da última década permitiu que fosse obtido um elevado aumento de resistência associado a diversas outras vantagens como boas ductilidade e tenacidade bem como superiores resistências à corrosão e oxidação. Nesta apresentação são destacadas as atuais possibilidades de aplicação tecnológica destas ligas. Em particular são apresentados utilizações promissoras em setores de energia, altas temperaturas, baixíssimas temperaturas, blindagem balística e dispositivos magnéticos.

Palavras-chave: Ligas de Alta Entropia; Propriedades; Aplicações Tecnológicas.

PROPERTIES AND APPLICATION OF HIGH-ENTROPY METALLIC ALLOYS

Abstract

Precipitation hardening and solid solution strengthening by alloying are two fundamental techniques to improve the mechanical properties of metallic materials. By means of these techniques, modern alloys for advanced technological applications are being developed. In the case of conventional alloys, the increase in mechanical resistance by precipitation hardening or solid solution, normally results in the loss of both ductility and fracture toughness. The development of high entropy alloys (HEAs) from the beginning of the past decades allowed that an elevated hardening could be attained. Furthermore many others advantages were achieved such as high ductility and toughness as also corrosion and oxidation resistance superior to those exhibited by conventional alloys. In this presentation, the possible technological applications are highlighted. Particularly, it is shown promising applications in both high and extreme low temperatures, ballistic armors and magnetic devices.

Keywords: Metallic Alloy; High-Entropy Alloys; Properties.

¹ Engenheiro de Materiais, Mestrando em Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro/RJ, Brasil.

² Engenheiro Metalúrgico, Ph.D em Materials Science and Engineering, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro/RJ, Brasil.

1. INTRODUÇÃO

O projeto convencional de ligas metálicas foi sempre limitado pelo conceito de um ou dois elementos majoritários principais e outros elementos minoritários que são adicionados para destacar alguma propriedade. O grande avanço no conceito das Ligas de Alta Entropia (LAEs) foi o rompimento com essa restrição, de forma que a liga metálica é projetada contendo vários elementos principais em razão equimolar ou quase-equimolar. Essas ligas tem atraído grande atenção nos últimos 14 anos, devido às inúmeras possibilidades de investigação no enorme espaço composicional inexplorado de ligas multicomponentes [1-3]. Há um grande número de estudos baseados neste conceito, que sugerem que a entropia configuracional maximizada, usando múltiplos elementos principais, pode estabilizar soluções sólidas monofásicas e obter propriedades únicas [1].

Aparentemente, esse comportamento está em acordo com a tendência geral de que o aumento de propriedade em ligas ser diretamente proporcional à complexidade química exibida pela liga. A Figura 1 ilustra o crescimento da complexidade química das ligas metálicas ao longo da história [4]. Fica claro que as LAEs são as que apresentam a maior complexidade química quando comparadas com todas as ligas metálicas. Conceitualmente, essa complexidade química aumentada pode levar à melhoria das propriedades da liga, como já foi observado em algumas LAEs, a combinação equilibrada de alta resistência e ductilidade e resistência ocasiona fratura a baixa temperatura ou resistência mecânica em altas temperaturas. Como será discutido mais adiante, estes são requisitos importantes para aplicação das LAEs.

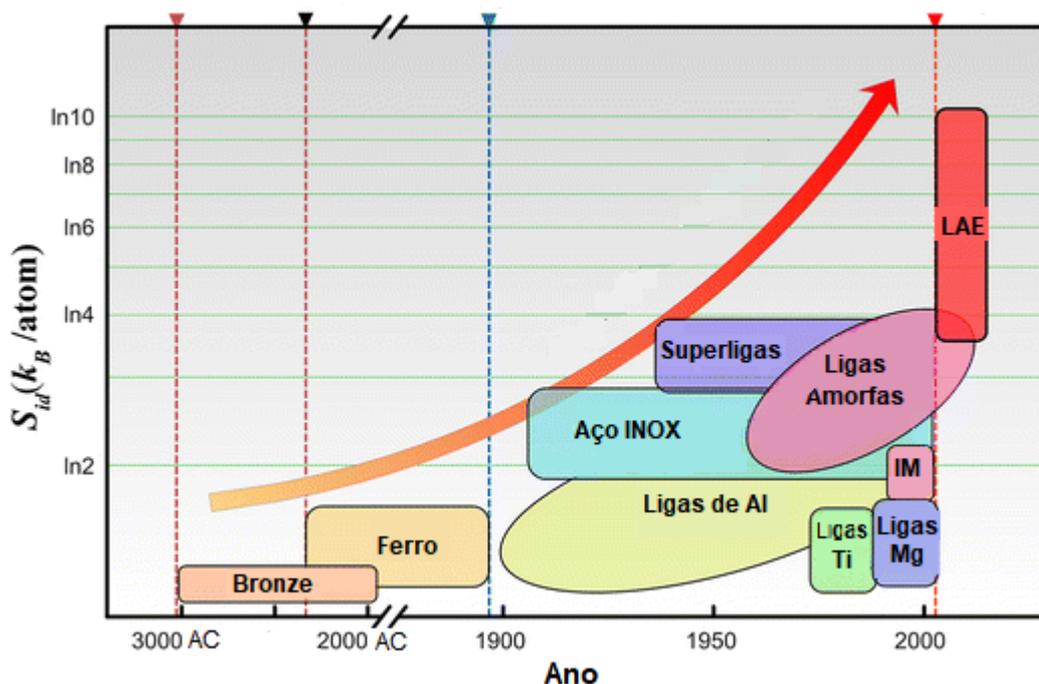


Figura1 – Complexidade química das ligas metálicas ao longo da história. Adaptado de [4]

O objetivo deste trabalho é apresentar de maneira resumida um estudo a respeito do desenvolvimento das ligas de alta entropia ao longo desses 14 anos, desde seu primeiro relato, bem como emprego das LAEs em aplicações de interesse na moderna tecnologia.

2 ESTRUTURA E PROPRIEDADES DAS LIGAS DE ALTA ENTROPIA

2.1. Fundamentos Termodinâmicos

As regras de Hume-Rothery definem os parâmetros que afetam a formação de soluções sólidas, estas incluem a diferença de tamanho atômico, a estrutura cristalina dos átomos solvente e soluto, a eletronegatividade e a valência [5]. Além desses fatores, a entalpia e entropia de mistura são os parâmetros mais importantes para formação de fase para as LAE. Alta entropia de mistura levará a uma menor energia de Gibbs ($\Delta G = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}}$) que tende a estabilizar a formação de fases de solução sólida, em vez de fases intermetálicas. Para sistemas com múltiplos componentes, a razão entropia e entalpia de mistura ($T\Delta S_{\text{mix}}/\Delta H_{\text{mix}}$) seria mais importante para prever a formação de fases de solução sólida e, assim, um novo parâmetro pode ser definido, $\Omega = T_m T\Delta S_{\text{mix}}/\Delta H_{\text{mix}}$, onde T_m é o ponto de fusão médio da liga. A fase de solução sólida tende a se formar desde que a condição, $\Omega > 1$ seja satisfeita, o que significa que o efeito da entropia de mistura é maior do que o da entalpia de mistura na temperatura de fusão [1].

Zhang et al[5] e Guo et al[6] estudaram o efeito desses parâmetros na formação de fases das LAEs e chegaram a conclusões semelhantes: a formação de fases simples ou complexas depende principalmente da entalpia e entropia de mistura, além das diferenças de tamanho atômico.

2.2. Estruturas Cristalinas

Guo et al [7] investigaram o efeito da valência na estabilidade da fase CFC ou CCC em LAEs. Como resultado, sugeriram que a concentração de elétrons de valência (CEV) pode ser usada para prever se as soluções sólidas formadas nas ligas de alta entropia serão CCC ou CFC. A Figura 3 apresenta a relação entre estrutura e a CEV, observa-se que a estrutura CCC é obtida quando $CEV < 6,87$; enquanto para as estruturas do tipo CFC ocorrerão para $CEV \geq 8$, já no intervalo $6,87 \leq CEV < 8,0$ coexistirão as estruturas CFC e CCC.

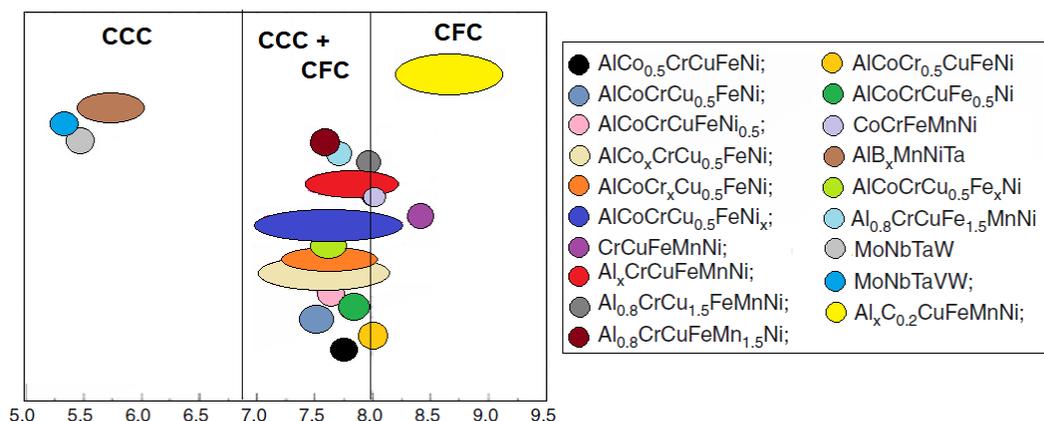


Figura2 – Relação entre a concentração de elétrons de valência com a estrutura cristalina obtida. Adaptado de [7]

Estudos mostram que as ligas de alta entropia consistem predominantemente de uma única solução sólida de estrutura cúbica de faces centradas (CFC), cúbicas de corpo centrados (CCC), ou ainda uma mistura de CFC e CCC. A solução sólida é preferencialmente obtida, em vez de muitas fases intermetálicas e outras fases complexas, devido à alta entropia de mistura dessas ligas [8,9]. No entanto, fora observado em algumas LAEs pequenas quantidades de compostos intermetálicos metaestáveis [10].

2.3. Propriedades

2.3.1. Generalidades

Entre as propriedades exibidas pelas LAE [11-16] destacam-se a boa estabilidade térmica, alta dureza e resistência, excelente resistência ao desgaste, características elétricas, magnéticas e excelente resistência à corrosão. Também é relatado que as LAE possuem dureza elevada e alta resistência à compressão tanto à temperatura ambiente quanto a temperaturas elevadas; e grandes propriedades de tração e ductilidade razoável. Algumas dessas propriedades são raramente observadas em ligas convencionais, tornando as LAE atrativas para diversas aplicações diferentes. A seguir será discutido um pouco mais a fundo algumas dessas propriedades notáveis.

2.3.2. Alta resistência específica

Alguns resultados promissores têm sido relatados no desenvolvimento de LAE com baixa densidade e alta resistência. Senkovet al [17] mostraram que LAE refratárias com alta dureza e baixa densidade podem ser fabricados misturando elementos como V, Zr, Cr, Ni e Ti para formar o sistema Cr-Nb-Ti-V-Zr, em diferentes composições. Tais ligas apresentam resistência extremamente elevada entre 2,99 e 4,72 GPa e densidades entre 6,34 e 6,67 g/cm³. O incrível valor de resistência alcançado pode ser explicado pela estrutura CCC desordenada apresentada por essas LAE refratárias.

Stepanovet al [18] produziu ligas AlNbTiV, a utilização de Al na composição dessas LAE resultou em uma considerável redução da densidade, 5,59 g/cm³, e uma resistência a compressão de 1,02 GPa em temperatura ambiente.

Youssefet al [19] desenvolveram uma nova LAE nanocristalina, Al₂₀Li₂₀Mg₁₀Sc₂₀Ti₃₀ através de metalurgia do pó, com uma densidade de 2,67 g/cm³ e com resistência estimada em 2 GPa. Os resultados obtidos indicam que tal liga exibe uma excelente resistência específica, da ordem de 0,74 GPa.cm³/g, que é comparável à cerâmica de SiC várias vezes superior às ligas convencionais de Al ou Ti.

2.3.3. Resistência mecânica em altas temperaturas

Como discutido anteriormente, a alta entropia de mistura em LAE a favorece à formação de soluções sólidas monofásicas. Portanto, isso é propício para o desenvolvimento de ligas para aplicação em altas temperaturas, que podem alcançar excelente desempenho mecânico devido à lenta difusão de seus elementos constituintes e, conseqüente, estabilidade microestrutural [1,2]. A Figura 4 mostra os limites de escoamento de algumas LAE refratárias monofásicas de estrutura CCC comparados com os de duas superligas convencionais, Inconel 718 e Haynes 230, projetados para aplicações em alta temperatura [20,21].

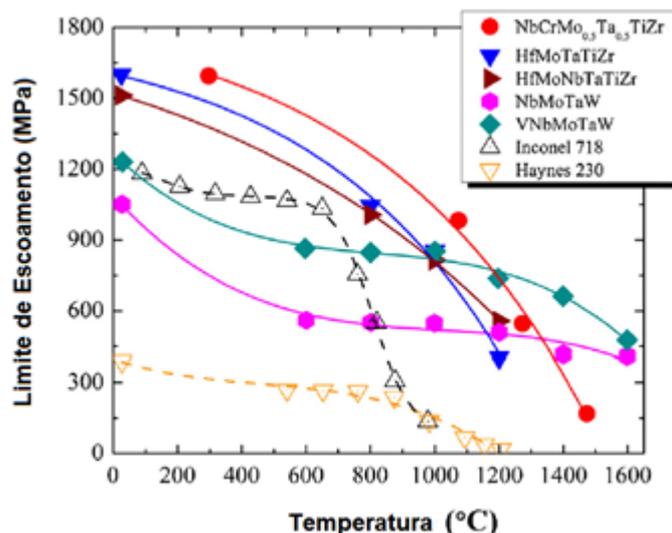


Figura3 – Limite de escoamento da LAEs em comparação com ligas usuais para altas temperaturas. Adaptado de [20,21]

Fica claro que a superliga Inconel 718 tem uma resistência comparável aos refratários de LAEs a baixas temperaturas. No entanto, essa resistência diminui significativamente para temperaturas acima de 600°C. Por outro lado, as LEAs refratárias são capazes de exibir alta resistência mesmo em temperaturas acima de 1100°C. Além disso, trabalhos recentes mostram que a densidade das LAEs refratárias pode ser significativamente reduzida pela substituição de elementos pesados, por elementos leves, como Ti e Al. Ao substituir completamente o Cr por Al em uma liga $\text{CrMo}_{0,5}\text{NbTa}_{0,5}\text{TiZr}$, a densidade pode ser reduzida em até 10,1%, mas mantendo uma resistência de até 2 GPa a 298 K e 0,74GPa a 1273 K [17,22].

2.3.4. Ductilidade e tenacidade à fratura em temperaturas criogênicas

Há muito tempo se considera que aumentar a resistência das ligas convencionais resultaria na perda de ductilidade e vice-versa. Isto é conhecido como o “paradoxo resistência-ductilidade” e foi observado em muitos tipos de ligas. Portanto, esforços têm sido empregados para desenvolver ligas com alta resistência e alta ductilidade. Neste contexto, a energia de falha de empilhamento (EFE) pode ser fundamental nesse processo, promovendo a deformação por maclagem do material. Em geral, quanto menor o EFE, mais fácil será a geração de maclas.

Zaddachet al [23] relataram que a liga NiFeCrCoMn possui um EFE extremamente baixa, da ordem de $3,5 \text{ mJ/m}^2$, muito menor do que as relatadas para o aço inoxidável 304L (18 mJ/m^2) ou para as ligas de Cu-Al-Zn (7 mJ/m^2).

Gludovatz et al [24] investigaram uma liga CrMnFeCoNi com uma estrutura CFC monofásica e uma EFE de 25 mJ/m^2 . Interessantemente, foi observado o mecanismo de nanomaclagem com a diminuição da temperatura. Desta forma, tal liga apresenta alta resistência a tração e tenacidade a fratura, de aproximadamente 1GPa e $200 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ respectivamente, mesmo à uma temperatura criogênica de 77K. Tais valores são consideravelmente superiores à maioria das ligas metálicas.

Fica claro que a tendência de maior resistência e maior ductilidade exibido por essas LAEs, é contrária ao comportamento da maioria das ligas convencionais. É importante ressaltar que a nanomaclagem pode não ser o único mecanismo de responsável por esse comportamento mecânico incomum e outros mecanismos,

como endurecimento por solução sólida, devem ser considerados por desempenhar um papel importante.

Além de suas promissoras propriedades mecânicas já discutidas algumas LAEs também exibem propriedades funcionais interessantes. As ligas $Ti_{0.8}CoCrCuFeNi$ e $TiCoCrCuFeNi$ foram relatadas como tendo propriedades superparamagnéticas [25], por outro lado a liga $Ta_{34}Nb_{33}Hf_8Zr_{14}Ti_{11}$ apresentou supercondutividade na temperatura crítica de 7,3 K [26].

2.3.5. Comportamento dinâmico promissor.

Recentemente, o comportamento das LAE tem sido estudado em condições dinâmicas. Foi observado que a liga $Al_{0.3}CoCrFeNi$ exibe uma significativa resistência à formação de bandas de cisalhamento. Esse mecanismo é reconhecido como um importante modo de falha em materiais e é produzido pelo aumento da temperatura em uma pequena região, especialmente formada sob uma alta taxa de deformação. Isto é, quando o tempo de deformação é menor do que o tempo de difusão do calor. Por outro lado, Li et al [27] estudaram o comportamento dinâmico de uma LAE de Cantor ($CrMnFeCoNi$) através de uma série de experimentos de barra Hopkinson. Foi observado a recristalização de grãos ultra-finos, com maclagem dentro da banda de cisalhamento. Essa estabilidade da estrutura em altas taxas de deformação são um indicio muito relevante de uma alta resistência balística para essa classe de ligas [27].

2.4. Possíveis aplicações e futuros direcionamentos

Com base em toda discussão apresentada até aqui não é difícil imaginar que por conta das excepcionais propriedades mecânicas, propriedades funcionais, microestrutura e possibilidade de infinitas de composições, as ligas de alta entropia sejam candidatas a ocupar um papel de destaque nas mais diversas indústrias. A seguir um pequeno vislumbre das possíveis aplicações das LAE será apresentado.

Propriedades apresentadas, como excelente resistência específica, excelente desempenho mecânico em alta temperatura, excepcional ductilidade e tenacidade à fratura em temperaturas criogênicas, superparamagnetismo e supercondutividade foram relatadas [25,26]. Estas são propriedades promissoras para novas descobertas e invenções no futuro, o que pode levar a outras novas aplicações. Por exemplo:

- (i) LAEs leves como as ligas de Al, mas mais fortes do que alguns vidros metálicos, podem ser usados nos setores de transporte e energia, onde os materiais leves de alta resistência têm grandes demanda.
- (ii) LAEs com características refratárias que contém elementos como Nb, Mo e Ta podem manter sua alta resistência mesmo em temperaturas superiores às aplicadas para superligas tradicionais. Sendo assim, essas podem ser usadas em aplicações de alta temperatura, como turbinas a gás, bicos de foguetes e a indústria nuclear.
- (iii) LAEs refratárias de baixa densidade também podem ser aplicadas na indústria aeroespacial, onde materiais leves, tolerantes a altas temperaturas são desejados.
- (iv) LAEs com excelentes propriedades criogênicas fazem delas uma excelente opção para aplicações em baixíssimas temperaturas, como carcaças de foguetes, tubulações e equipamentos contendo O_2 ou N_2 líquidos.
- (v) Devido às propriedades funcionais magnéticas, as LAEs poderiam ser usadas em fortes eletroímãs supercondutores, como scanners de ressonância

magnética, máquinas de ressonância magnética nuclear e aceleradores de partículas, bem como em vários outros supercondutores. A combinação de propriedades físicas promissoras, como alta magnetização de saturação, resistividade elétrica e maleabilidade, bem como baixa coercividade, aponta para o grande potencial das LAEs como materiais funcionais.

- (vi) O comportamento dinâmico apresentado por Li et al [27] sugere que esses ligas possam ser aplicados em situações em que altas taxas de deformações sejam empregadas, por exemplo para aplicação como blindagem balística.
- (vii) LAEs podem ser fabricadas para qualquer emprego específico, o que faz com que virtualmente possam ser aplicadas em qualquer seguimento da indústria, promovendo assim o uso de material metálico em indústrias, em que antes estas aplicações eram limitadas. Mas, obviamente, muito há a ser explorado ainda e diversas características das LAEs carecem de explicação.

3.OBSERVAÇÕES FINAIS

As ligas de alta entropia apresentam um campo de pesquisa extremamente empolgante. Propriedades mecânicas e funcionais excepcionais já foram relatadas ao longo dos últimos 14 anos. Foram discutidas propriedades de alta resistência específica, alta resistência em altas temperaturas, excelentes propriedades em condições criogênicas, além de um comportamento dinâmico promissor. Foi ainda sugerido algumas aplicações em que as LAEs podem ser empregadas, como na indústria aeroespacial, blindagem balística, supercondutores e entre outros.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio das agências brasileiras: CNPq, FAPERJ e CAPES para o desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 Yeh JW, Chen SK, Lin SJ, Gan JY, Chin TS, Shun TT, Tsau CH, Chang SY. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes. *Adv. Eng. Mater.* 2004;6; 299-303.
- 2 Cantor B, Chang ITH, Knight P, Vincent AJB. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Mater. Sci. Eng. A.* 2004; 375-377;213-218.
- 3 Zhang Y, Zuo TT, Tang Z, Gao MC, Dahmen KA, Liaw PK, Lu ZP. Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Prog.Mater.Sci.* 2014; 61; 1-93.
- 4 He QF, Ding ZY, Ye YF, Yang Y. Design of high-entropy alloy: A perspective from nonideal mixing. *JOM.* 2017;69(11);2092-2098.
- 5 Zhang Y, Zhou YJ, Lin JP, Chen GL, Liaw PK. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys. *Adv.Eng.Mater.* 2008;10(6); 534-538.
- 6 Guo S, Liu CT. Phase stability in high entropy alloys:formation of solid-solution phase or amorphous phase. *Prog.Nat.Sci: Mater.Int.* 2011;21; 433-446.
- 7 Guo S, Ng C, Lu J, Liu CT. Effect of valence electronconcentration on stability of FCC or BCC phase in high-entropy alloys. *J.Appl.Phys.* 2011;109; 103505-103511.
- 8 Sheng HF, Gong M, Peng LM. Microstructural characterizationand mechanical properties of an Al0.5CoCrFeCuNi high-entropy alloy in as-cast and heat-treated/quenchedconditions. *Mater.Sci.Eng A.* 2013; 567; 14-20.
- 9 Tsao LC, Chen CS, Chu CP. Age hardening reaction of theAl0.3CrFe1.5MnNi0.5 high-entropy alloy. *Mater.Des.* 2012;36; 854-858.

- 10 Otto F, Yang Y, Bei H, George EP. Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys. *Acta Mater.* 2013;61; 2628–2638.
- 11 Senkov ON, Scott J, Senkova S, Meisenkothen F, Miracle DB, Woodward CF. Microstructure and elevated temperature properties of a refractory TaNbHfZrTi alloy. *J. Mater. Sci.* 2012; 47; 4062–4074.
- 12 Kuznetsov AV, Shaysultanov DG, Stepanov ND, Salishchev GA, Senkov ON. Tensile properties of an AlCrCuNiFeCo high-entropy alloy in As-cast and wrought conditions. *Mater. Sci. Eng. A.* 2012;533; 107–118.
- 13 Chou YL, Wang YC, Yeh JW, Shih HC. Pitting corrosion of the high-entropy alloy Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1} in chloride-containing sulphate solutions. *Corros. Sci.* 2010; 52; 3481–3491.
- 14 Gali A, George EP. Tensile properties of high- and medium-entropy alloys. *Intermetallics.* 2013; 39; 74–78.
- 15 Laktionova MA, Tabchnikova ED, Tang Z, Liaw PK. Mechanical properties of the high-entropy alloy Ag_{0.5}CoCrCuFeNi at temperatures of 4.2–300 K. *J. Low. Temp. Phys.* 2013;39; 630–632.
- 16 Zhu JM, Fu HM, Zhang HF, Wang AM, Li H, Hu ZQ. Microstructures and compressive properties of multicomponent AlCoCrFeNiMox alloys. *Mater. Sci. Eng. A.* 2010;527; 6975–6979.
- 17 Senkov ON, Senkova SV, Woodward C. Effect of aluminium on the microstructure and properties of two refractory high-entropy alloys. *Acta Mater.* 2014; 68; 214–228.
- 18 Stepanov ND, Shaysultanov DG, Salishchev G, Tikhonovsky M. Structure and mechanical properties of a light-weight AlNbTiV high entropy alloy. *Materials Lett.* 2015; 142; 153–155.
- 19 Youssef KM, Zaddach AJ, Niu C, Irving DL, Koch CC. A novel low-density, high-hardness, high-entropy alloy with close-packed single-phase nanocrystalline structures. *Mater. Resear. Lett.* 2015; 3(2); 95–99.
- 20 Senkov ON, Wilks GB, Scott JM, Miracle DB. Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys. *Intermetallics.* 2011; 19(5); 698–706.
- 21 Juan CC, et al. Enhanced mechanical properties of HfMoTaTiZr and HfMoNbTaTiZr refractory high-entropy alloys. *Intermetallics.* 2015; 62; 76–83.
- 22 Senkov ON, Woodward C, Miracle DB. Microstructure and properties of aluminum-containing refractory high-entropy alloys. *JOM.* 2014; 66(10); 2030–2042.
- 23 Zaddach AJ, Niu C, Koch CC, Irving DL. Mechanical properties and stacking fault energies of NiFeCrCoMn high-entropy alloy. *JOM.* 2013; 65(12); 1780–1789.
- 24 Gludovatz B, Hohenwarter A, Catoor D, Chang EH, George EP, Ritchie RO. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications. *Science.* 2014; 345(6201); 1153–1158.
- 25 Wang XF, Zhang Y, Qiao Y, Chen GL. Novel microstructure and properties of multicomponent CoCrCuFeNiTi_x alloys. *Intermetallics.* 2007; 15(3); 357–362.
- 26 Kozelj P, Vrtnik S, Jelen A, Jazbez S, Jaglicic Z, Maiti S, Feuerbacher M, Steurer W, Dolinsek J. Discovery of a superconducting high-entropy alloy. *Phys. Rev. Lett.* 2014; 113; 107001.
- 27 Li Z, Zhao S, Alotaibi SM, Liu Y, Wang B, Meyers MA. Adiabatic shear localization in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy. *Acta Materialia.* 2018; 151; 424–431.