

HISTÓRICO E PROCESSAMENTO DAS LIGAS METÁLICAS DE ALTA ENTROPIA*

Fabio Da Costa Garcia Filho¹
Sergio Neves Monteiro²

Resumo

As Ligas de Alta Entropia (LAEs) foram reladas pela primeira vez em 2004 e o surgimento dessas ligas metálicas fez com que houvesse um grande interesse na pesquisa deste assunto. Isto se deve ao fato das LAEs serem responsáveis por apresentarem um campo de possibilidades antes inexplorado. A quebra do paradigma clássico de desenvolvimento de ligas metálicas, infinitas possibilidades de composições e as propriedades únicas apresentadas por essas ligas fazem com que diversas pesquisas tenham sido realizadas ao longo desses quase 14 anos desde seu “descobrimento”. No entanto, muito ainda há de ser estudado; os efeitos principais ainda precisam de comprovação; algumas técnicas de processamento ainda devem ser melhoradas; e entre outros. O objetivo deste trabalho foi apresentar o desenvolvimento apresentado pelas LAEs nos últimos anos. Inicialmente é feito um relato histórico do desenvolvimento de metais e ligas até a descoberta das LAEs. Segue-se uma revisão dos métodos de fabricação e processamento destas ligas.

Palavras-chave: Ligas Metálicas; Ligas de Alta Entropia; Processamento.

HISTORY AND PROCESSING OF HIGH-ENTROPY METALLIC ALLOYS

Abstract

High Entropy Alloys (HEAs) were first reported in 2004. The appearance of these metallic alloys led to a great interest in the research on this matter due to the fact that HEAs are responsible for presenting previously unexplored possibilities. Not only the breakdown of the classical paradigm of metal alloying development, but also the infinite possibilities on composition and the unique properties exhibited by HEAs, attracted the attention of a number of researchers since their "discovery", almost 14 years ago. However, much has yet to be studied. The core effects still need to be proven and some processing techniques still need to be improved; and others. The objective of this work was to present the development of HEAs in recent years. Initially a report on the historical development of metals and alloys is highlighted until the HEAs discovery. Following, a review of the fabrication and processing methods applied to these alloys is presented.

Keywords: Metallic Alloys; High-entropy alloys; Processing.

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

Em recente artigo sobre o projeto das ligas de alta entropia (LAEs), He et al [1], inicialmente, abordaram a evolução dos metais e ligas desde tempos pré-históricos até o desenvolvimento das LAEs. Vale a pena descrever esta abordagem para melhor entender a importância tanto científica quanto aplicada desta relativamente nova classe de ligas metálicas.

Os metais e suas ligas metálicas têm desempenhado um papel primordial durante o curso da civilização humana. Historicamente, tempos antigos foram nomeados em homenagem aos metais ou ligas que foram descobertos, fabricados e amplamente utilizados durante aquele período. Por exemplo, a Idade do Bronze que durou mais de 1000 anos ou a Idade do Ferro que durou mais de 3000 anos [2]. Nos primeiros esforços para o desenvolvimento das ligas metálicas, um metal primário era geralmente escolhido e, então, outros elementos secundários eram adicionados em uma baixa concentração a fim de melhorar as propriedades do metal original. Esta abordagem para o desenvolvimento de ligas metálicas prevaleceu durante milênios. Ainda hoje, o projeto de muitas ligas importantes está de acordo com este paradigma clássico do “elemento base”, incluindo ligas de ferro, de alumínio, de magnésio, de titânio, além das superligas [3].

Em contraste a essa abordagem tradicional encontra-se o desenvolvimento das LAEs, do inglês “*High Entropy Alloys – HEAs*”. O design dessas ligas está associado a um caminho inovador, empolgante e relativamente novo para produção de ligas metálicas avançadas que apresentem propriedades únicas [4-5]. Tais ligas são consideradas inovadoras, pois diferentemente da abordagem convencionalmente empregada no desenvolvimento de ligas convencionais em que a composição do material fica limitada em um ou dois elementos principais, as LAEs rompem com esse paradigma e contam com múltiplos elementos principais em sua composição. Mais especificamente, as LAEs em geral apresentam cinco ou mais elementos em razões equimolares ou quasi-equimolares em sua composição. O desenvolvimento dessas ligas pode ser considerado empolgante, pois elas abrem um vasto leque de possibilidades de composição para o design de ligas metálicas. Esse conceito de projeto introduz diversas características importantes dessas ligas, chamadas de “*core effects*” e que estão associados a propriedades únicas e diversas possibilidades de aplicação, que serão discutidos mais adiante. As ligas de alta entropia são consideradas relativamente novas e foram relatadas pela primeira vez no ano de 2004 por Cantor et al [6] e Yeh et al [7] que descobriram, independentemente, a formação de uma solução sólida aleatória em ligas de multicomponentes com proporções equiatômicas.

2. DESENVOLVIMENTO DAS LIGAS DE ALTA ENTROPIA

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. Para isso, o trabalho foi dividido em duas seções abrangendo:

- I. Aspectos gerais;
- II. Processamento.

2.1. Aspectos Gerais

A motivação inicial do desenvolvimento das ligas de alta entropia previa a investigação da região central e inexplorada do diagrama de fases de ligas multicomponentes. Cantor et al [6] apontou que uma estratégia convencional de desenvolvimento de ligas leva a uma enorme quantidade de conhecimento sobre ligas baseadas em um ou dois componentes, mas pouco ou nenhum conhecimento sobre ligas contendo vários componentes principais em proporções quase-equiatómicas. Trabalhos teóricos e experimentais sobre a ocorrência, estrutura e propriedades de fases cristalinas foram restritos a ligas baseadas em um ou dois componentes principais [4-7]. Assim, a informação e a compreensão são altamente desenvolvidas em regiões próximas aos cantos e bordas de um diagrama de fases de ligas múltiplos componentes, com muito menos conhecimento sobre ligas localizadas no centro do diagrama de fases, com apresentado na Figura 1.

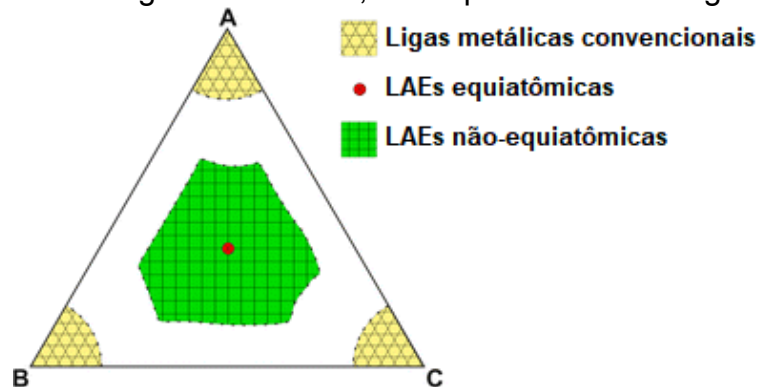


Figura 1 – Representação esquemática de onde em um diagrama de fases se localiza as LAEs. Adaptado de [8]

Recentemente, as ligas de alta entropia têm atraído atenção crescente devido às suas composições, microestruturas e propriedades únicas. Estas ligas foram definidas por Yeh et al [7] como ligas de alta entropia, enquanto Cantor et al [6] as nomeou como ligas multicomponentes. Obviamente ambas as definições se referem ao mesmo conceito, mas tal diferença de definição faz com que algumas divergências sejam observadas.

A expressão “alta entropia” motiva uma definição que é baseada na magnitude da entropia. Assim, tal definição prevê que a entropia configuracional molar total seja maior do que $1,61R$. Onde R é a constante dos gases. A Tabela 1 apresenta a faixa onde se definem baixa, média e alta entropia para soluções sólidas ideais [9].

Tabela 1 – Faixa de definição de valores de entropia configuracional.

| | |
|--------------------------------|--------------------------------|
| $SSS_{,ideal} < 0,69R$ | Baixa entropia configuracional |
| $0,69R < SSS_{,ideal} < 1,61R$ | Média entropia configuracional |
| $SSS_{,ideal} > 1,61R$ | Alta entropia configuracional |

A equação de Boltzmann, em que se baseia tal definição, fornece uma simples abordagem para estimar a entropia configuracional molar total a partir da composição de uma liga. Por outro lado, requer que os átomos ocupem posições aleatórias na rede cristalina, o que raramente ocorre em soluções metálicas. Essa definição também implica que uma liga possui um valor único de entropia configuracional. No entanto, a entropia de uma liga pode ser modificada, por exemplo, com a mudança de temperatura [8,9].

A definição inicial sobre ligas multicomponentes afirmava que as ligas de alta entropia eram aquelas compostas de cinco ou mais elementos principais em razões equimolares [6]. É fácil imaginar que o requisito de concentrações equimolares é extremamente restritivo e limitante. Desta forma, outra definição expandida foi proposta: “são ligas que apresentem cinco ou mais elementos principais com a concentração de cada elemento entre 5 – 35 %at.” Sendo assim, tais ligas não precisariam ter composições equimolares, aumentando significativamente o número de LAEs. Mais ainda, o fato das ligas poderem conter elementos minoritários para modificar as propriedades da LAEs base, expande ainda mais o número possível de LAEs [7,9].

Como citado anteriormente, o conceito de design aplicado no desenvolvimento das LAEs introduz algumas características importantes, chamadas de efeitos principais. Os efeitos principais são quatro e, frequentemente, são usados para descrever LAEs: o efeito de alta entropia; o efeito de distorção da rede; difusão lenta; e o efeito "cocktail" [9,10]. As três primeiras são hipóteses, enquanto que o efeito “cocktail” é uma característica específica das LEAs.

2.1.1. Efeito da alta entropia.

O efeito de alta entropia é o conceito principal das LAEs, que propõe que o aumento da entropia configuracional em ligas com composição quase-equimolares com 5 ou mais elementos principais pode favorecer a formação de ligas de solução sólida em oposição à precipitação de compostos intermetálicos. A entropia configuracional idealizada para essas ligas é comparada com a entropia de fusão para metais puros ou com entalpias de formação de compostos intermetálicos [11, 12].

2.1.2. Efeito de distorção da rede.

O efeito de uma distorção severa da rede cristalina deve a diferença de tamanho atômico dos elementos que compõe a LAEs. A distorção da rede depende do átomo que ocupa o sítio e dos outros átomos que se encontram naquela região da rede. Essas distorções são consideradas mais severas do que nas ligas convencionais e a incerteza nas posições dos átomos da rede contribui para o excesso de entropia configuracional. Podendo, ainda, ser relacionada com a diminuição da intensidade dos picos de difração de raios X, com o aumento da dureza, redução da condutividade elétrica e térmica além de diminuir a dependência dessas propriedades com a temperatura [9-12]. Tais alegações parecem fisicamente coerentes, mas ainda são consideradas hipóteses, uma vez que ainda faltam trabalhos e pesquisas que consigam quantificar esses efeitos.

2.1.3. Efeito da difusão lenta.

A difusão é considerada lenta em ligas de alta entropia. Essa alegação é baseada em observações que incluem a formação de nanocristais e fases amorfas após a solidificação e em interpretações qualitativas da estabilidade microestrutural após o resfriamento. Para apoiar ainda mais essa hipótese, questões relacionadas à dificuldade de difusão substitucional e alta energia de ativação podem ser consideradas [9,10].

2.1.4. Efeito "cocktail".

A ideia do efeito "cocktail" foi usada pela primeira vez por Ranganathan [13] e sua intenção inicial era simplesmente descrever uma "agradável mistura". Posteriormente, esse conceito passou a descrever uma mistura sinérgica onde o resultado final é imprevisível e maior do que a soma das partes. Esta frase foi introduzida para descrever três classes de ligas metálicas distintas: Vidros metálicos maciços, metais super-elásticos e super-plásticos e as LAEs. Cada uma destas classes de liga inclui composições complexas [4]. Ao contrário dos outros efeitos principais, o efeito "cocktail" não é uma hipótese e não requer provas. Tal conceito nos lembra que as propriedades excepcionais dos materiais geralmente resultam de sinergias inesperadas. Por exemplo, coeficiente de expansão térmica próximo de zero, conversão fotoelétrica ou, ainda, a combinação excepcional de propriedades estruturais, como ultra-altaresistência com boa tenacidade à fratura, resistência à fadiga ou ductilidade. Em cada um desses casos, as propriedades dependem da composição do material, da microestrutura e da estrutura eletrônica. O efeito "cocktail" nos lembra de resultados não lineares e inesperados que podem vir de combinações incomuns de elementos e microestruturas no vasto espaço de composição possíveis das LAEs.

2.2. Processamento das Ligas de Alta Entropia

Atualmente as rotas para o processamento das ligas de alta entropia podem ser classificadas com base no estado inicial de preparação da liga [12]. Técnicas de fusão a arco ("arc melting"), mistura mecânica de ligas ("mechanical alloying") seguido por prensagem de prensagem isostática e revestimento de superfície, por pulverização de plasma ("plasma spray") ou revestimento a laser ("laser cladding"), têm sido amplamente empregadas para processar LAEs. Outras técnicas de processamento, como preparação eletroquímica e manufatura aditiva ainda são pouco empregadas.

2.2.1 Processamento por fusão a arco

O processamento por fusão a arco é o método mais empregado para a produção das LAEs. Trata-se de um método de processamento líquido realizado em altas temperaturas, onde a LAE é obtida através da fusão dos vários elementos que compõe a liga desejada em um forno de fusão a arco [4,5]. Apesar de ser a técnica mais empregada, quando se trata de elementos com baixo ponto de fusão como magnésio, zinco e manganês tal técnica pode não ser adequada. Chen et al [14] mostraram que a evaporação dos elementos de baixo ponto de fusão dificulta o controle da composição. Neste caso, outras técnicas como aquecimento por resistência ou por indução devem ser consideradas.

2.2.2. Processamento por mistura mecânica de ligas

Essa técnica baseia-se no processamento do pó metálico no estado sólido que envolve repetidamente a soldagem a frio, a fratura e a re-soldagem de partículas de pó em um moinho de bolas de alta energia [4,5]. O processamento por meio dessa técnica ocorre em três etapas distintas. Na primeira, os pós dos elementos que vão formar a liga metálica são misturados em um moinho de bolas de alta energia. Na segunda etapa o fino pó gerado na moagem passa por um processo

de prensagem isostática a quente, onde simultaneamente será comprimido e sinterizado. Por fim, é realizado um tratamento térmico para alívio das tensões internas produzidas durante o processamento [15]. Varalakshmi et al [16] relataram que esse processo fora utilizado com sucesso para produção de ligas de CuNiCoZnAlTi em razões equiatômicas e não-equiatômicas para aplicação em altas temperaturas. Entre as vantagens de se optar por essa técnica de processamento frente a outras, destacam-se a distribuição química mais homogênea e a extensão de solução sólida que podem ser alcançadas. Por outro lado problemas com a porosidade podem ser considerados limitantes [15]. Ainda assim, a metalurgia do pó é considerada um poderoso método de processamento no estado sólido, que pode ser facilmente empregado na produção de LAEs.

2.2.3. Processo de pulverização de plasma

O processo de pulverização de plasma é um método de processamento que se baseia na pulverização de plasma de composto de LAEs em um substrato de metal formando um revestimento [17]. Neste processo, os elementos que formaram a LAE são inicialmente fundidos em substratos preparados para formar depósitos de pulverização. O calor necessário é gerado por gases combustíveis ou arcs elétricos na pistola de aspersão térmica. À medida que o material-alvo é gradualmente aquecido, ele é convertido em um estado de fusão e será acelerado pelo gás comprimido. O fluxo de partículas é transportado para o substrato, atingindo a superfície e formando um filme de revestimento. A Figura 2 ilustra esquematicamente esse processo.

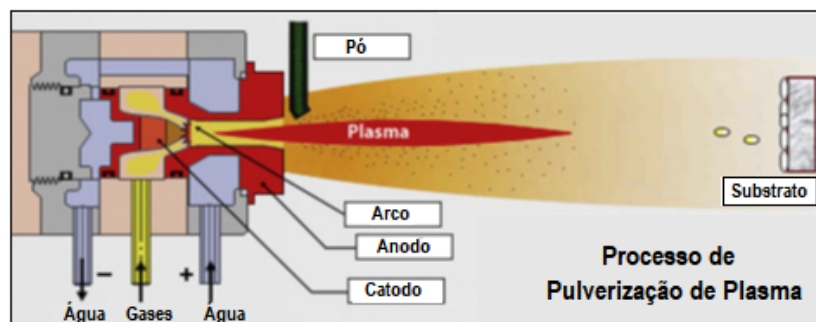


Figura2 – Esquema de processamento por pulverização de plasma. Adaptado de [18]

2.2.4. Processamento por revestimento a laser

O processo de revestimento a laser apresenta algumas vantagens, que incluem rápido aquecimento bem como resfriamento mais uniformes e compactos além de menos defeitos microscópicos. O impacto térmico na matriz é mínimo e uma pequena taxa de diluição é observada [19]. Essa tecnologia é semelhante ao método de pulverização de plasma, pois possui uma fonte de energia para fundir o estoque de alimentação que está sendo aplicado a um substrato. O que acontece é que ele usa um feixe de laser concentrado como fonte de calor e funde o substrato ao qual o material de alimentação está sendo aplicado. Essa técnica normalmente resulta em uma ligação metalúrgica que possui resistência de união superior à técnica de pulverização de plasma. Uma das vantagens do processo de revestimento a laser é que o feixe de laser pode ser focado e concentrado em uma área muito pequena, o que torna a zona termicamente afetada (ZTA) do substrato mais estreita [20].

2.2.5. Processamento eletroquímico

Yao et al [21] produziram a liga BiFeCoNiMn como um fino filme metálico utilizando um método eletroquímico. A superfície do filme metálico apresentou nano grãos e a solução sólida foi identificada como CFC por técnicas de raios X. O método eletroquímico utilizado consistiu de uma eletrodeposição potencioestática com -2V em um sistema orgânico de N,N-dimetilformamida (DMF) e CH₃CN. Apesar de pouca literatura utilizando a eletrodeposição como uma rota de fabricação de LAEs, essa abordagem pode ser um caminho inovador para o desenvolvimento de novas LAEs com propriedades únicas.

2.2.6 Processamento por manufatura aditiva

A técnica de manufatura aditiva, também conhecida como impressão 3D, é um processo de fabricação de materiais, onde o produto é construído camada por camada. Para metais, por exemplo, pó, arame ou folha, são fundidos por uma fonte de alta energia, como laser ou feixe de elétrons. Após uma camada ser concluída, outra camada é depositada para fusão e o processo continua até que todo o componente seja produzido [22].

As técnicas de manufatura aditiva mais utilizadas para fabricação de LAEs são: deposição direta a laser (DDL) e fusão por feixe de elétrons (FFE). Joseph et al [23] produziram três ligas de alta entropia baseadas no sistema Al_x(CoCrFeNi)_{1-x}, usando a técnica de DDL. Três diferentes microestruturas foram produzidas, CFC, CFC/CCC e CCC, baseado na fração molar “x” de alumínio empregada na produção da liga, onde x=0,3, 0,6 e 0,85 respectivamente. Ainda foram produzidos amostras utilizando fusão a arco para comparar o processamento. Foi observado não haver diferenças das amostras com microestrutura CCC e CFC produzidas pelas duas rotas de processamento. Por outro lado, para amostra com microestrutura mista CFC/CCC as estruturas apresentaram uma diferença significativa. A diferença foi atribuída à taxa de resfriamento muito maior na técnica DDL do que utilizando a fusão a arco como rota. Joseph et al [23] ainda mostraram que o limite de escoamento e a ductilidade das amostras contendo as frações molares de alumínio iguais a 0,3 e 0,85 tem valores similares para as duas rotas de processamento devido, principalmente, ao tamanho de grão, composição e textura alcançada. O gradiente térmico resultante do DDL resultou em maior endurecimento por trabalho a frio. Por outro lado, para amostra com microestrutura mista a ductilidade observada foi bem menor do que a relatada para as LAEs produzidas por fusão a arco. Isso se deve a microestrutura de Widmanstätten formada durante o processamento com DDL.

3. SUMÁRIO E CONCLUSÃO

- As Ligas de alta entropia apresentam grande potencial para aplicação nos mais diversos setores da indústria. Nestes 14 anos desde seu primeiro relato muito tem sido produzido, mas algumas questões relacionadas as questões fundamentais dessas ligas ainda requerem melhores explicações e comprovações. Por exemplo, os efeitos principais em que três deles ainda são hipóteses.
- Foi apresentado o histórico das LAEs, abordado os principais aspectos desta liga, como nomenclatura, definição e efeitos principais.

- As LAEs podem ser fabricadas por diversas técnicas. Assim foram discutidas as principais técnicas empregadas, além de outras técnicas que ainda são pouco empregadas no processamento dessas ligas.

Agradecimentos

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

REFERÊNCIAS

- 1 He QF, Ding ZY, Ye YF, Yang Y. Design of high-entropy alloy: A perspective from nonideal mixing. JOM. 2017;69(11);2092-2098.
- 2 Hummel RE. Understanding Materials Science: history, Properties, Application. Springer Science & Business Media. 2004; New York/USA.
- 3 Brooks CR. Heat Treatment, Structure and Properties of Nonferrous Alloys. American Society of Metals. 1982.
- 4 Miracle DB, Senkov ON. A critical review of high entropy alloys and related concepts. Acta Mater. 2017; 122; 448-511.
- 5 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.
- 6 Cantor B, Chang ITH, Knight P, Vincent AJB. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. Mater. Sci. Eng. A. 2004; 375-377;213-218.
- 7 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.
- 8 Li Z, Raabe D. Strong and Ductile Non-equiatomic High-Entropy Alloys: Design, Processing, Microstructure, and Mechanical Properties. JOM. 2017; 69(11); 2099-2106.
- 9 Yeh JW. Recent Progress in High Entropy Alloys. Ann. Chim. Sci. Mat. 2006; 31; 633-648.
- 10 Miracle DB. High-Entropy Alloys: A current Evaluation of Founding Ideas and Core effects and Exploring “Nonlinear Alloys”. JOM. 2017;69(11); 2130-2136.
- 11 Murty BS, Yeh JW, Ranganathan S. High-entropy alloys. Butterworth-Heinemann. 2014; Oxford/UK.
- 12 Miracle DB, Miller JD, Senkov ON, Woodward C, Uchic MD, Tiley J. Exploration and development of high entropy alloys for structural applications. Entropy. 2014; 16; 494-525.
- 13 Ranganathan S. Alloyed pleasures: Multimetalllic cocktails.Curr. Sci. 2003; 85; 1404-1406.
- 14 Chen YY, Duval T, Hung UD, Yeh JW, Shih HC. Microstructure and electrochemical properties of high entropy alloys – a comparison with type-304 stainless steel. Corros. Sci. 2005; 47; 2257–2279.
- 15 Weeber AW, Bakker H, Heijligers HJM, Bastin GF. Compositional analysis of NiZr powder during amorphization by mechanical alloying. Europhys.Lett. 1987; 3; 1261–1265.
- 16 Varalakshmi S, Kamaraj M, Murty BS. Formation and stability of equiatomic and nonequiatomic nanocrystalline CuNiCoZnAlTi high-entropy alloys by mechanical alloying. Metall Mater Trans A. 2010;41; 2703–2709.
- 17 Wang LM, Chen CC, Yeh JW, Ke ST. The microstructure and strengthening mechanism of thermal spray coating $Ni_xCo_{0.6}Fe_{0.2}Cr_ySi_zAlTi_{0.2}$ high-entropy alloys. Mater.Chem.Phys. 2011;126; 880–885.

- 18 <http://www.flamesprayusa.com/plasma-spray-coating.php>. [Acesso em 05/06/2018]
- 19 Zhang S, Wu CL, Yi JZ, Zhang CH. Synthesis and characterization of FeCoCrAlCu high-entropy alloy coating by laser surface alloying. Surf.Coat.Technol. 2015;262; 64–69.
- 20 Shon Y, Joshi SS, Katakam S, Rajamure RS, Dahotre NB. Laser additive synthesis of high entropy alloy coating on aluminum: corrosion behavior. Mater.Lett. 2015;142; 122–125.
- 21 Yao CZ, Zhang P, Liu M, Li GR, Ye JQ, Liu P, et al. Electrochemical preparation and magnetic study of Bi–Fe–Co–Ni–Mn high entropy alloy. Electrochim.Acta. 2008; 53; 8359–8365.
- 22 Gibson I, Rosen D, Stucker B. Additive Manufacturing Technologies: 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing. Springer-Verlag. 2015. New York/USA.
- 23 Joseph J, Jarvis T, Wu X, Stanford N, Hodgson P, Favijanic D. Comparative study of the microstructures and mechanical properties of direct laser fabricated and arc-melted AlxCoCrFeNi high-entropy alloys. Mater.Sci. and Eng A. 2015; 633; 184-193.