



Tema: Iniciação Científico-tecnológica

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS FeCrNiCoAlCu e FeCrNiCo(AlCu)_{0,5} MULTICOMPONENTES DE ALTA ENTROPIA*

*Vitor Falcão Artacho¹
Carlos Triveño Rios²*

Resumo

As ligas de alta entropia são sistemas de ligas multicomponentes onde os elementos constituintes estão em proporções atômicas equivalentes ou quase equivalentes. As ligas de alta entropia são materiais avançados com propriedades únicas e promissoras como materiais estruturais. Contrário as fases intermetálicas ordenadas esperadas pela metalurgia clássica, fase simples em solução sólida com estruturas CCC e CFC têm sido encontradas nos sistemas de ligas de alta entropia. O objetivo do presente trabalho foi preparar e caracterizar as ligas selecionadas FeCrNiCoAlCu e FeCrNiCo(AlCu)_{0,5}. A preparação da liga foi realizada em forno a arco voltaico em atmosfera protegida. A caracterização microestrutural foi realizada através de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura e por difração de raios-X. A caracterização mecânica foi realizada por medidas de dureza Vickers e por ensaio de compressão a frio. Os resultados mostram que ambas as ligas são constituídas por soluções solidas de estrutura dendrítica. A microdureza e o limite de escoamento compressivo da liga FeCrNiCo(AlCu)_{0,5} foi superior à liga FeCrNiCoAlCu.

Palavras-chave: Ligas de alta entropia; Solução sólida; Microdureza, Compressão.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF FeCrNiCoAlCu AND FeCrNiCo(AlCu)_{0,5} HIGH ENTROPY MULTICOMPONENT ALLOYS

Abstract

High entropy alloys are multicomponent systems where the elements are in equivalent atomic ratio. The high entropy alloys are advanced materials with unique properties and promissory for structural materials. Unlike the ordered intermetallic phases expected from classical metallurgy, only a single phase solid solution with CFC and CCC structures have been found in high entropy alloy systems. The objective of this study was to prepare and characterize FeCrNiCoAlCu and FeCrNiCo(AlCu)_{0,5} selected alloys, prepared by arc melting in argon atmosphere. The microstructural characterization was performed by optical and scanning electron microscopy and x-ray diffraction. The mechanical characterization was realized by Vickers microhardness measures and compression tests at room temperature. The results showed that both alloys consist of dendritic structure in solid solution. The hardness and compressive yield stress of the FeCrNiCo(AlCu)_{0,5} alloy was higher than the FeCrNiCoAlCu alloy.

Keywords: High entropy alloys, Solid Solution, Microhardness, Compression.

¹ Graduando em Engenharia de Materiais, CMCC, Universidade Federal do ABC, Santo André, SP, Brasil.

² Doutor em Materiais e Processos de Fabricação, Professor Adjunto, Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas, Engenharia de Materiais, Universidade Federal do ABC, Santo André, SP, Brasil.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Ligas de alta entropia (LAE) são compostos metálicos considerados estrategicamente como promissores para o desenvolvimento de ligas de alta resistência em altas temperaturas [1,2]. Contrário à metalurgia clássica onde as ligas convencionais são baseadas em um único elemento principal, as ligas de alta entropia são ligas de elementos multi-principais, contendo 5 a mais elementos em concentrações aproximadamente equiatômicas. Cálculos termodinâmicos mostram que a configuração de alta entropia de mistura dos elementos de liga estabiliza fases simples de solução sólida desordenada com características dúcteis relativo às fases intermetálicas frágeis. Isso se baseia sobre o argumento de que soluções sólidas aleatórias de multi-elementos principais exibem as mais altas entropias de mistura que os compostos intermetálicos, e, por conseguinte são mais estáveis (por exemplo, eles têm a menor energia livre de Gibbs de formação; $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$). Desde já o conceito de ligas de alta entropia foi primeiro introduzido a cerca de uma década e muitos estudos têm sido realizados para verificar essa nova estratégia de desenvolvimento de novas ligas de alta entropia [3, 4].

O desenvolvimento de novas ligas de alta entropia é construído sob o fato que uma configuração de alta entropia contribui significativamente para a estabilidade de fases simples tipo soluções sólidas desordenadas. Entretanto, a estabilidade de uma fase é determinada por sua energia livre de Gibbs que envolve contribuições de entalpia e de entropia desde os elementos da liga [4]. Por outro lado, é necessário indicar duas situações nos sistemas de ligas multicomponentes de alta entropia [5]; i) soluções sólidas não são necessariamente os únicos produtos a se formar em ligas de alta entropia. Dependendo da composição da liga, podem formar compostos intermetálicos, assim como fases amorfas [6-7], ii) a solução sólida em ligas de alta entropia corresponde à fase fora-de-equilíbrio, e é a primeira fase sólida a se formar sob solidificação e a suas características são mantidas até a temperatura ambiente. Isso se deve a que o processo de solidificação é rápido, num intervalo de tempo relativamente curto, em direção do seu estado de equilíbrio [8-9], o qual reduz a difusividade de elementos de liga em ligas de alta entropia. Assim a resultante microestrutural dependerá dos elementos de liga que constituem as ligas de alta entropia [10]. Por exemplo, em ligas quaternárias CoCrCuFeNi se forma apenas uma solução sólida com estrutura CFC. Entretanto, em ligas sexagenárias tipo AlCoFeCrCuNi pode formar-se soluções sólidas com estruturas CFC e CCC e podem corresponder a dendríticas acompanhada de regiões interdendríticas [10].

Por outro lado, as ligas de alta entropia por envolver um elevado número de elementos principais com diferentes tamanhos atômicos, induzem a uma difusão atômica lenta. Isso, também pode contribuir para a formação de estruturas nano cristalinas ou amorfas. Assim as ligas de alta entropia podem ser usadas para uma ampla faixa de aplicações devido a suas excelentes propriedades e excelente desempenho incluindo sua excepcional resistência; mecânica, à estabilidade estrutural e à oxidação em altas temperaturas, além de possuir alta rigidez, alta dureza, boa tenacidade, e superplasticidade em altas taxas de deformação [11, 12]. O presente trabalho tem por finalidade conferir a formação de fases simples em solução sólida com características de alta entropia nas ligas FeCrNiCoAlCu e FeCrNiCo(AlCu)_{0,5} selecionadas através de parâmetros que envolvem propriedades termodinâmicas dos elementos componentes da liga. Também teve por finalidade a sua caracterização microestrutural e mecânica das ligas como fundidas em forno a arco voltaico.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Na preparação das ligas FeCrNiCoAlCu e FeCrNiCo(AlCu)_{0,5}, previamente selecionadas por parâmetros que envolvem propriedades termodinâmicos, com composições próximas às equiatômicas foram utilizados elementos metálicos de elevado grau de pureza (99,98%). Essas ligas foram preparadas por fusão a arco voltaico em atmosfera de argônio. O forno é equipado com eletrodo não consumível de tungstênio, sistema de lavagem alternada de vácuo e de argônio e refrigerada a água. Durante a fusão em cadinho de cobre os elementos metálicos em quantidade de 12 g foram fundidos e refundidos até 3 vezes com a finalidade de homogeneizar os lingotes, e que foram solidificados no próprio cadinho de cobre. As perdas durante a preparação dos lingotes foram de aproximadamente 0,65%. Para a caracterização microestrutural os lingotes foram cortados transversalmente e em seguida foram preparadas por metalografia Standard (lixamento, polimento e ataque químico). Os lingotes polidos e atacados com solução de Nital 3% pelo tempo de 100 segundos, foram analisados por microscopia ótica (Modelo Carl Zeiss). A caracterização microestrutural e composicional foi realizada por microscópio eletrônico de varredura, MEV, (JSM-6010LA, JEOL) equipado com espectrometria de energia dispersiva, EDS. Os padrões de difração de raios-X, DRX, foram medidos com radiação de Cu-K α (D8 Focus, Bruker ASX) com varredura 2 θ na faixa de 20 a 100° numa taxa de 1,0 graus/min. A microdureza Vickers foi realizada com carga de 300 gf (2,94 N) com tempo de impressão de 15 segundos (Digital MicroHardness-Tester, MHV-2000). As medidas de microdureza foram realizadas em vários pontos ao longo da secção transversal do lingote como fundido. Cada valor de dureza corresponde a cinco medidas de microdureza. O limite de escoamento compressivo foi obtido por ensaios de compressão a temperatura ambiente em amostras retangulares (2,2mm x 2,2mm x 4,6 mm) quando comprimidas em taxa de 0,5 mm/s em equipamento Instron (modelo 3369).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Seleção e Previsão de Ligas de Alta Entropia

Na Tabela 1 são mostrados diferentes valores dos parâmetros ΔH_{Mix} , ΔS_{Mix} , T_m , ρ , Ω para as ligas FeCrNiCoAlCu e FeCrNiCo(AlCu)_{0,5}. Esses parâmetros refletem o comportamento coletivo das ligas multi-elementos de alta entropia e são calculados através das equações 1 a 5. Esses cálculos devem ser realizados antes de preparar experimentalmente as ligas de alta entropia. Assim através da relação de valores desses parâmetros se prevê a formação de soluções sólidas, SS, e de segregações, S, nas ligas FeCrNiCoAlCu e FeCrNiCo(AlCu)_{0,5}.

$$\Omega = T_m \Delta S_{\text{mix}} / |\Delta H_{\text{mix}}| \quad (1)$$

$$\Delta H = 4 \sum c_i c_j \Delta H_{\text{mix}} \quad (2)$$

$$\Delta S = -R \sum c_i \ln c_i \quad (3)$$

$$T_m = \sum c_i (T_m)_i \quad (4)$$

$$\delta = \sqrt{\sum c_i \left(1 - \frac{r_i}{r_m}\right)^2} \quad (5)$$

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

Onde, T_m é a temperatura média de fusão de ligas multi-elementos, ΔS_{mix} é a entropia de mistura no estado líquido quanto mais elevado seu valor mais efetivo a confusão nas ligas com multi-elementos, facilitando a formação de fases em solução sólida. ΔH_{mix} é a entalpia de mistura, valores próximos a zero favorecem a distribuição aleatória de diferentes elementos de liga durante a formação de uma solução sólida aleatória sólida. Valores negativos de ΔH_{mix} favorecem a formação de compostos intermetálicos devido à maior força de ligação entre os átomos, já valores positivos de ΔH_{mix} favorecem a segregação dos diferentes elementos da liga, ou seja, existe menor miscibilidade dos elementos. δ é a diferença de tamanho atômico, grandes diferenças distorcem seriamente a rede cristalina e desestabilizam a solução sólida. c_i e c_j correspondem à porcentagem atômica de pares atômicos na liga multicomponente, r_i e r_m corresponde ao raio atômico de cada elemento e ao raio atômico médio da liga, respectivamente, e R é a constante dos gases [7].

Tabela 1. Parâmetros utilizados na previsão de formação de fases em solução sólida, SS.

Liga	ΔH_{mix} kJ/mol	ΔS_{mix} kJ/mol	T_m K	Ω	δ %	Fases	Referência
FeCrNiCoAlCu	-4,78	14,90	1622,9	5,06	5,20	SS+S	Calculado
FeCrNiCoAlCu	-4,78	14,90			5,28	SS	[13]
FeCrNiCo(AlCu) _{0,5}	-4,60	14,53	1717,9	5,43	4,31	SS+S	Calculado
FeCrNiCo(AlCu) _{0,5}	-4,60	14,53			4,37	SS	[14]
FeCrNiCoAlCu _{0,5}	-7,93	14,70			5,51	SS	[15]
FeCrNiCoAl _{0,5} Cu	-1,52	14,70			4,17	SS	[13]
FeCrNiCoCu	3,20	13,38			1,03	SS	[13]

3.2 Caracterização Microestrutural

A Figura 1a-b mostra padrões de difração de raios-X das ligas FeCrNiCoAlCu e FeCrNiCo(AlCu)_{0,5} como fundidas, respectivamente. A matriz de ambas as ligas envolve apenas fases em solução sólida com estrutura cúbica. Entretanto observa-se que a liga FeCrNiCo(AlCu)_{0,5} apresenta uma mistura de duas fases em solução sólida com estruturas cristalina CFC e CCC, diferente da liga FeCrNiCoAlCu que apresenta apenas uma fase em solução sólida com estrutura CFC. Nesses difratogramas não foi possível observar a presença de segundas fases ou de compostos intermetálicos. A maior intensidade dos picos com estrutura CCC na liga FeCrNiCo(AlCu)_{0,5} sugere que a fase em SS com estrutura CCC esta em maior fração de volume que a fase CFC. O parâmetro reticular da fase CCC foi de 0,288 nm e de 0,3615 nm para a fase CFC, que contrasta muito bem quando indexados ao banco de dados da ICDD (International Center for Diffraction Data – PCDWin-V0.2). Resultados que concordam muito bem com os trabalhos de Chen M. R. et al. [16] e Ye X., et al. [17].

A Figura 2a mostra uma micrografia típica da liga FeCrNiCo(AlCu)_{0,5} obtida por microscopia ótica. As diferentes tonalidades de cor cinza sugerem que a microestrutura é constituída por grãos equiaxiais distribuídas ao longo da seção transversal do lingote fundido. Uma imagem de microscopia eletrônica de varredura mais ampliada (Figura 2b) mostra que os grãos equiaxiais são constituídos por estruturas dendríticas. Por outro lado, a imagem de microscopia ótica da Figura 3a, da liga FeCrNiCoAlCu, mostra dendritas colunares que crescem em direção à superfície externa do lingote durante a solidificação da liga.

* Contribuição técnica ao 69^o Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14^o ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

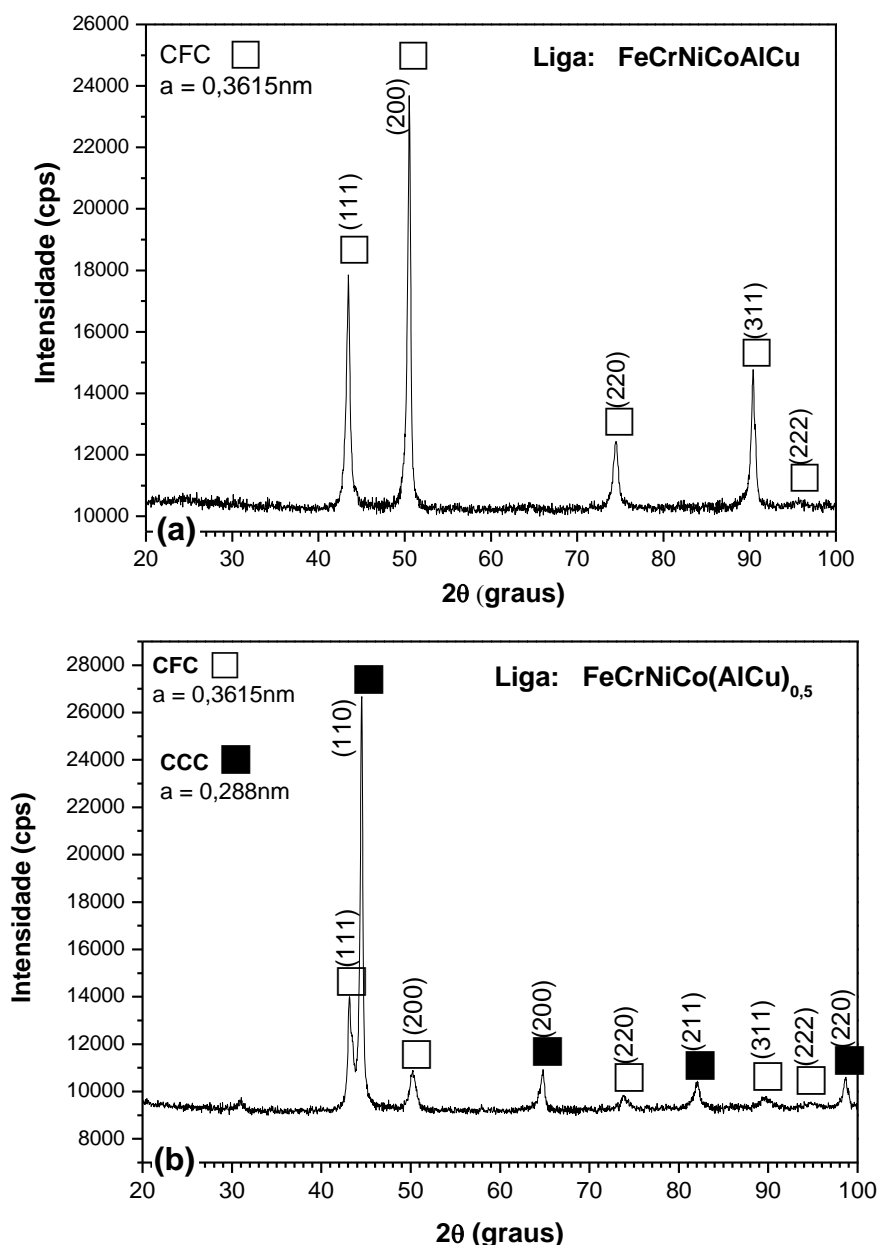


Figura 1. Padrão de Difração de raios-X, (a) da liga FeCrNiCoAlCu, e, b) da liga FeCrNiCo(AlCu)_{0,5}.

Nas figuras 2b e 3b são observadas estruturas dendríticas do tipo primário, pois eles apresentam ramificações laterais que correspondem a braços dendríticos secundários e terciários. Neste caso, as dendritas correspondem à matriz das ligas de alta entropia, e estas a sua vez correspondem às fases em solução sólida, SS, desordenada, cuja estrutura é do tipo CFC para a liga FeCrNiCoAlCu e de CCC para a liga FeCrNiCo(AlCu)_{0,5}, tal como foi observada nos padrões de DRX. Por outro lado, nas imagens de MEV se observa uma tonalidade clara entre os braços dendríticos secundários e terciários, e que corresponde à região interdendrítica. Sugerindo que durante a solidificação do metal líquido houve segregação de soluto desde o interior da matriz dendrítica para a região interdendrítica.

* Contribuição técnica ao 69^o Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14^o ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

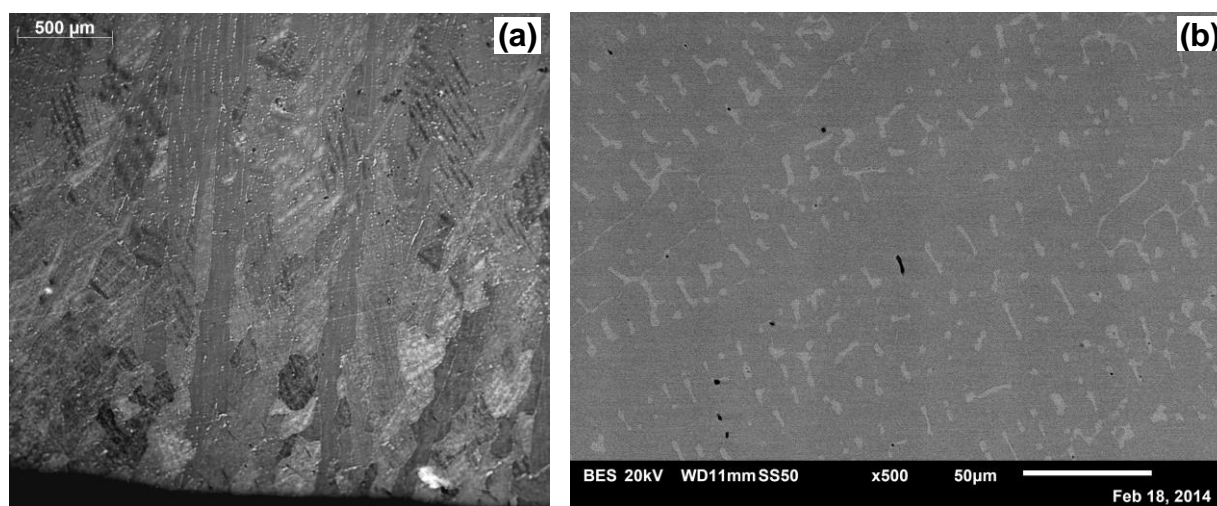


Figura 2. Micrografias típicas de liga FeCrNiCo(AlCu)_{0,5} obtidas; (a) por microscopia ótica, e (b) por MEV – retroespalhada.

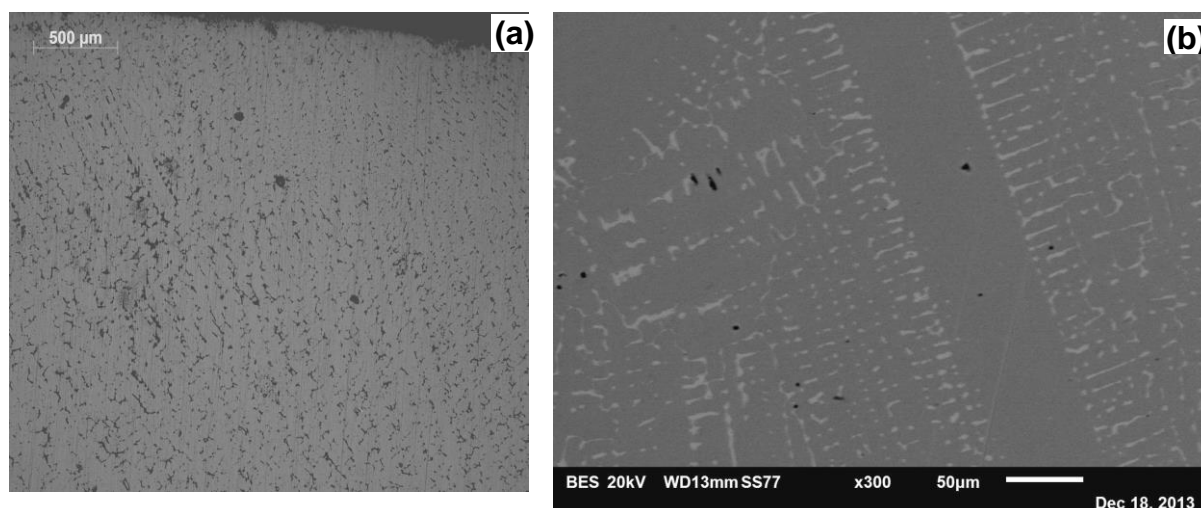


Figura 3. Micrografias típicas de liga FeCrNiCoAlCu obtidas; (a) por microscopia ótica, e (b) por MEV - retroespalhada.

Na Tabela 2, são apresentadas as análises de EDS-MEV. Observa-se que o elemento Al está em menor quantidade que a composição nominal da liga. Essa menor quantidade está em concordância com as perdas de massa de cerca a 0,63% durante a fusão dos elementos de liga, na preparação dos lingotes FeCrNiCo(AlCu)_{0,5} e FeCrNiCoAlCu. Isso pode estar relacionado com a temperatura de fusão do alumínio de 660 °C contra 1495, 1863, 1539, 1455, e, 1085°C, para o elementos; Co,Cr,Fe,Ni,Cu, respectivamente. Essa diferença provavelmente levou à evaporação parcial de Al durante a fusão dos elementos de liga.

Também foi observado que a matriz em solução sólida representada pelas dendritas apresenta pequenas variações de composição o que é observado na Tabela 2 e pelas regiões A e B da Figura 4. Essa ligeira variação não influencia na composição geral da matriz. Assim a solução sólida dendrítica, SS, é uma fase rica em Cr-Co-Fe. Além da SS também se observa uma região interdendrítica envolvendo fases com tonalidade clara e escura. De acordo à Tabela 2, a tonalidade clara da Figura 4 é uma fase rica em Cu-Al, e a tonalidade escura corresponde à fase rica em Al-Cu-Ni, no entanto esta última fase exibe elevada contração líquida o que induz à formação

* Contribuição técnica ao 69^o Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14^o ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

de microporosidades em torno de sua formação. Os resultados da análise de composição química estão em razoável concordância com os trabalhos de Tung et al. [14] e Singh, et al. [18]. Esses pesquisadores observaram que a liga $Al_8Co_{17}Cr_{17}Cu_8Fe_{17}Ni_{33}$ se descompõe após solidificação em regiões ricas de Al-Cu-Ni e em dendritas ricas em Cr-Fe-Co.

Tabela 2. Composição (%at) de diferentes regiões da liga como fundida $FeCrNiCo(AlCu)_{0,5}$.

$FeCrNiCo(AlCu)_{0,5}$	Al	Cr	Fe	Co	Ni	Cu
Nominal (% at.)	10,00	20,00	20,00	20,00	20,00	10,00
EDS-MEV	8,61	20,53	20,29	20,11	20,27	10,19
SS - Matriz-Dendrita-A, SS	5,36	22,81	23,96	23,52	18,22	6,13
SS - Matriz-Dendrita-B, SS	7,91	21,16	22,08	21,68	18,03	9,14
Reg.Interdendrica-clara, S	15,68	10,63	11,65	11,33	12,31	38,40
Reg.Interdendrica-escura,S	18,36	11,69	11,28	12,67	25,83	20,16

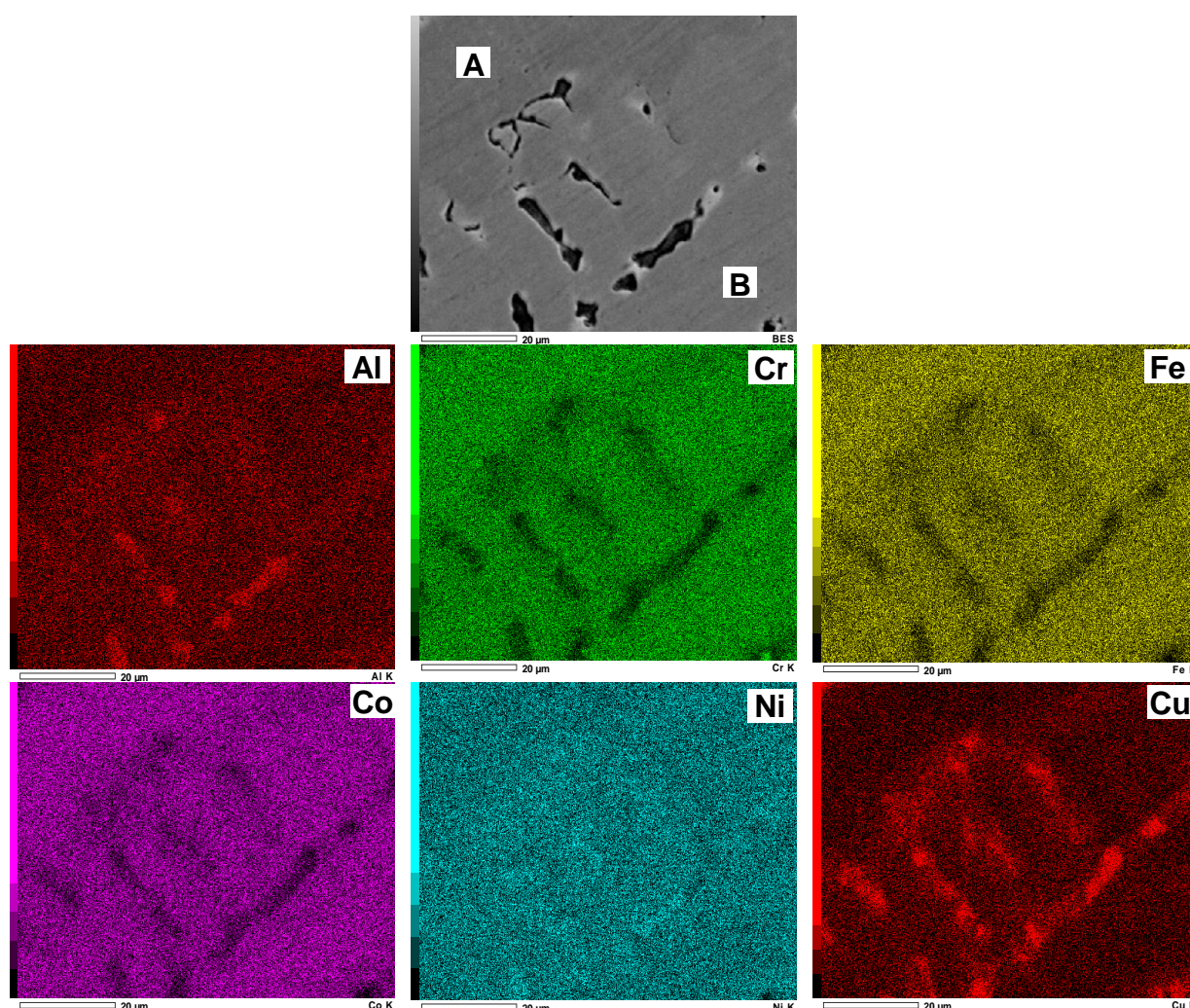


Figura 4. Mapa de distribuição de elementos químicos (Al, Cr, Fe, Co, Ni e Cu) determinado por MEV-EDS para a liga $FeCrNiCo(AlCu)_{0,5}$ como fundida.

Por outro lado, as análises de composição por EDS-MEV da liga $FeCrNiCoAlCu$ representadas na Tabela 3 e na Figura 5, mostram que existem duas regiões bem definidas; a solução sólida dendrítica rica em Cr-Fe-Co e a região interdendrítica rica em Cu-Ni. Assim as duas regiões com composições diferentes, aparentemente

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

estariam solidificando com estruturas cristalinas CFC. Visto que o sistema Cu-Ni é um sistema isomórfico e apresenta uma única solução sólida com estrutura CFC.

Tabela 3. Composição (%at) de diferentes regiões da liga como fundida FeCrNiCoAlCu.

FeCrNiCoAlCu	Al	Cr	Fe	Co	Ni	Cu
Nominal (% at.)	16,67	16,67	16,67	16,67	16,67	16,67
EDS (%at)	15,15	17,08	17,10	16,71	17,08	16,88
Matriz-Dendrita, SS	12,81	19,26	20,00	18,78	16,67	12,48
Reg.Interdendrítica-clara, S	10,68	4,75	5,62	8,17	14,30	62,32

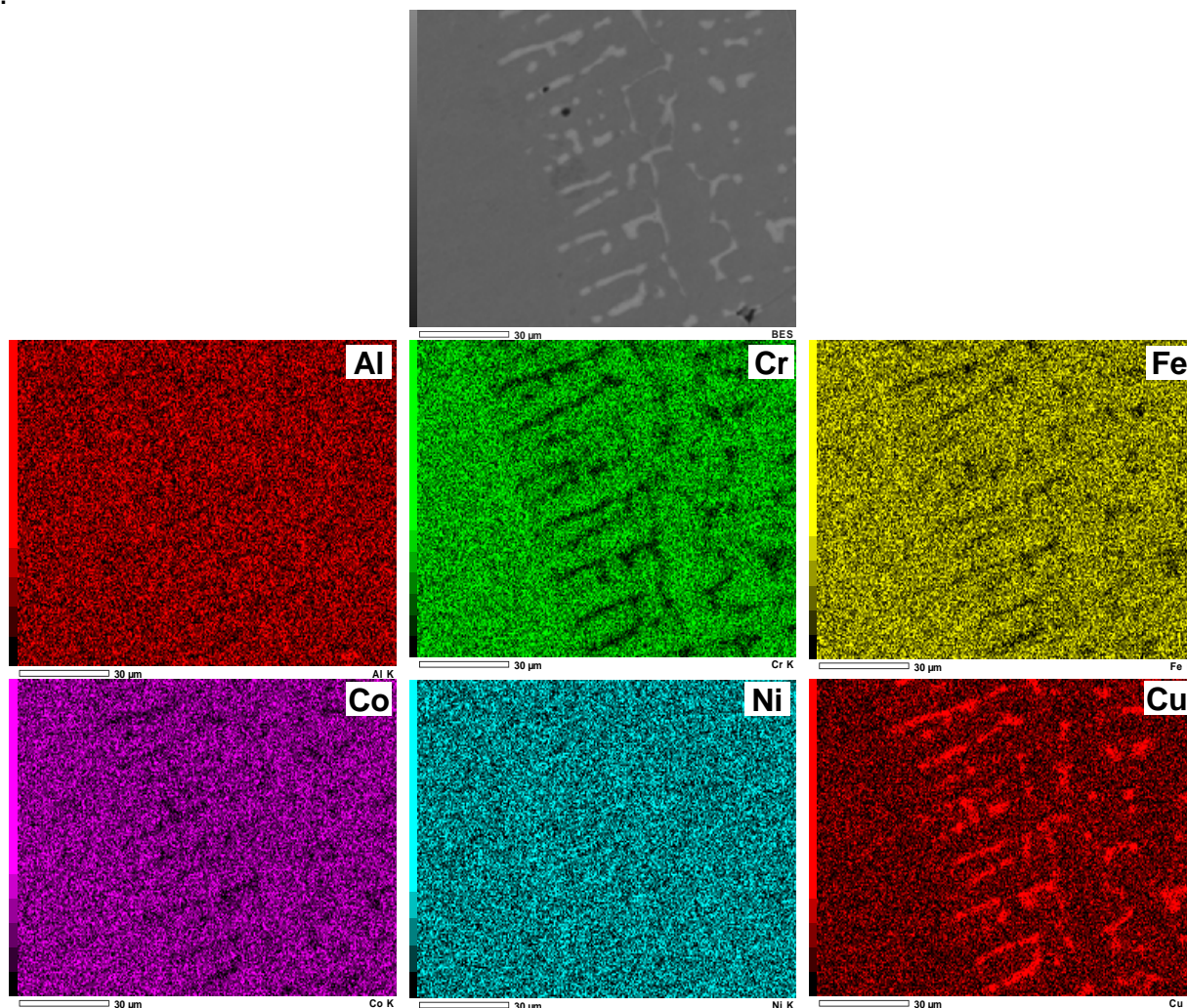


Figura 5. Mapa de distribuição de elementos químicos (Al, Cr, Fe, Co, Ni e Cu) determinado por MEV-EDS para a liga FeCrNiCoAlCu como fundida.

Em ambas as ligas a região interdendrítica é caracterizada por fases ricas em Cu e são associadas à microsegregação de soluto durante a solidificação da liga, o que é previsto através dos parâmetros Ω e δ . Segundo Zhang et al. [19], valores de; $\Omega = 5,20$ e $\delta = 4,31$ para a liga FeCrNiCo(AlCu)_{0,5} e de $\Omega = 5,06$ e $\delta = 5,20$ para a liga FeCrNiCoAlCu, calculados no presente trabalho, prevêm a formação de fases em solução sólida (SS) como matriz e a segregação de fases na região interdendrítica (S). A microsegregação de Cu, que é o primeiro soluto a separar-se da dendrita, também pode ser explicada através das entalpias de mistura, ΔH_{Mix} . Neste

* Contribuição técnica ao 69^o Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14^o ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

caso, as entalpias de mistura dos pares Cu-Cr, Cu-Fe, Cu-Co, Cu-Ni e Cu-Al correspondem a 12, 13, 6, 4 e -1, respectivamente. Observando-se um caráter positivo dessas relações, sugerindo que o Cu apresenta uma forte interação repulsiva com os elementos Cr, Fe e Co seguido em menor grau de Ni. Daí que o Cu tende a segregar na região interdendrítica. Por sua vez, o elemento Cu tende a formar solução sólida com Ni e como fase intermetálica com Al, por apresentar entalpias de mistura próximas a zero e negativa, respectivamente.

A presença de duas fases; CCC e CFC na liga FeCrNiCo(AlCu)_{0,5}, e de uma fase CFC na liga FeCrNiCoAlCu através de DRX, ainda não é bem entendida. Porém pode estar associado com a diferença de composição entre as duas ligas. Sugerindo; i) que o menor conteúdo de Al e Cu na liga FeCrNiCo(AlCu)_{0,5} favorecem uma transição desde a estrutura CFC para CCC, tal como sugerido por Yuan L. e Min C. [20], e, ii) o maior conteúdo de Co na SS dendrítica na liga FeCrNiCo(AlCu)_{0,5} que na liga FeCrNiCoAlCu, também pode favorecer a formação de SS com estrutura CCC. Tal comportamento é observado no trabalho de Wang e Zhang [21], na qual, ligas de Ti_{0,5}CrFeNiAlCo_x com conteúdos na faixa de 20% a 40% de Co, favorecem a formação de SS-CCC. Isso sugere que em baixos conteúdos de Co, tal como ocorre na liga FeCrNiCoAlCu favorecem a formação de SS-CFC. Isso se deve a que o Co com estrutura HC, em conteúdos inferiores a 17% não influenciam a transição da estrutura CFC para CCC. Por outro lado, análises de composição química mostram que a região interdendrítica da liga FeCrNiCoAlCu, com fração de volume estimada em 14%, é constituída por regiões ricas de Cu-Ni, que por sua vez esse sistema conduz à formação de fases isomórficas CFC. Isso pode explicar a presença de uma única fase CFC na liga e CrNiCoAlCu.

3.3 Caracterização Mecânica

Na Figura 6a-b observa-se o comportamento da microdureza Vickers ao longo da seção transversal das ligas FeCrNiCoAlCu e FeCrNiCo(AlCu)_{0,5}. As medidas foram realizadas em vários pontos ao longo da seção transversal do lingote. Observa-se que em ambas as ligas, na base do lingote em contato com o cadinho, uma dureza ligeiramente maior que do lado contrário, parte superior do lingote em contato com a atmosfera do forno. Essa variação se deve a diferenças na taxa de resfriamento durante a solidificação do lingote. Sendo maior na base do lingote devido à rápida extração de calor por parte do cadinho de Cu que a sua vez é refrigerada por um sistema de circulação de água. Essa configuração produz microestruturas dendríticas mais refinadas na base do lingote e dendritas mais grosseiras na parte superior do lingote, onde a taxa de resfriamento é menor devido a que a extração de calor é apenas por radiação através da atmosfera do forno. O valor médio da microdureza foi de 231±19,3 HV para a liga FeCrNiCoAlCu e de 479±5,0 HV para a liga FeCrNiCo(AlCu)_{0,5}.

Na Tabela 4 são mostrados os resultados de ensaio de compressão realizados a temperatura ambiente, em velocidade de deformação de 0,5 mm/s. Os corpos de prova em forma retangular foram obtidos da parte central do lingote e suas dimensões do corpo de prova foram de 2,0x2,0x4,6 mm. Observa-se, que o limite de escoamento compressivo da liga FeCrNiCo(AlCu)_{0,5} com fases CFC e CCC é quase três vezes superior que da liga FeCrNiCoAlCu - CFC. Além disso, essa última fase, apresentou deformação plástica (ϵ_f) continua sem ruptura do material, contrário à

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

liga FeCrNiCo(AlCu)_{0,5} que apresentou uma deformação plástica de 14,9% com limite de resistência à fratura de 1497 MPa.

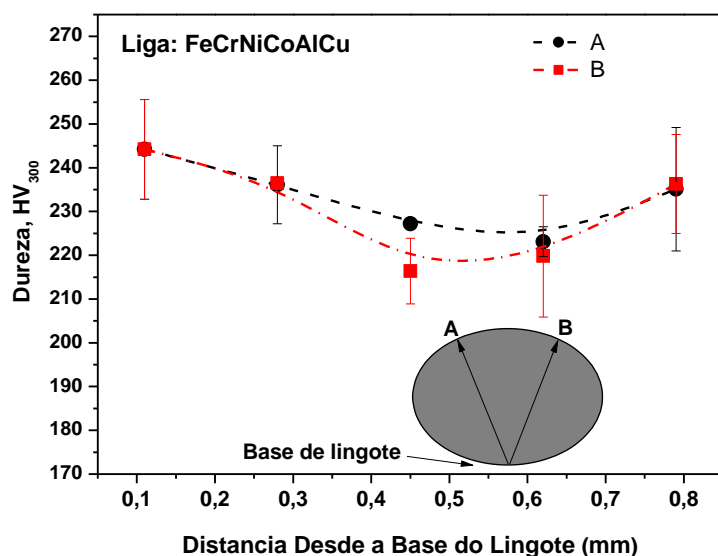


Figura 6a. Microdureza Vickers (HV_{0,3}) no lingote como fundido da liga FeCrNiCoAlCu.

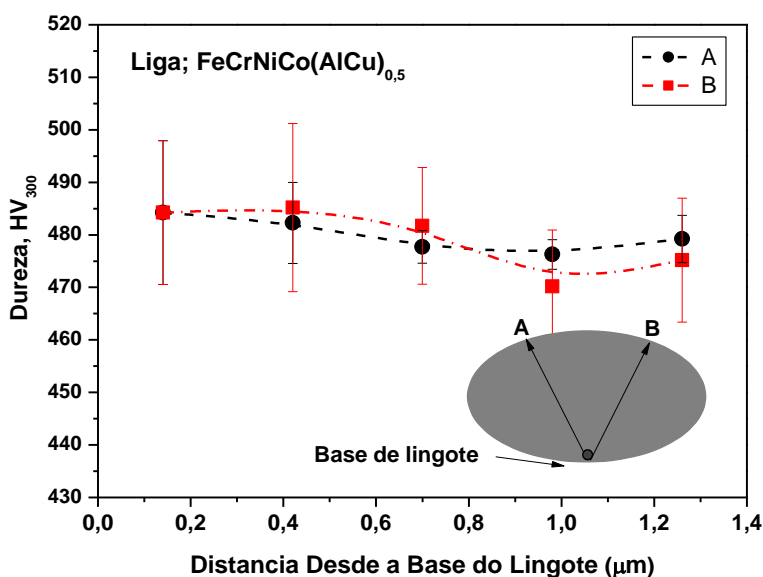


Figura 6b. Microdureza Vickers (HV_{0,3}) no lingote como fundido da liga FeCrNiCo(AlCu)_{0,5}.

Essa diferença significativa na microdureza, no limite de escoamento e na ductilidade pode estar associada com as diferenças de composição química de ambas as ligas. No entanto, também são associadas à presença de diferentes estruturas cristalinas nas ligas estudadas. No caso da liga FeCrNiCo(AlCu)_{0,5} se tem mistura de fases CFC e CCC, e na liga FeCrNiCoAlCu apenas a fase CFC. Segundo Yuan e Min [20], indicam que tal comportamento se deve à existência de uma transição de estrutura reticular de CFC para CCC, o que esta em concordância com

* Contribuição técnica ao 69^o Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14^o ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

resultados obtidos no presente trabalho. Outro fator que contribui para essas diferenças se deve a que estruturas CFC apresentam máxima compactação no sistema de escorregamento, maior que da estrutura CCC. Isso explicaria também a elevada ductilidade da liga FeCrNiCoAlCu - CFC.

Tabela 4. Propriedades Mecânicas Compressivas e Microdureza

Liga	Propriedades Compressivas			HV Kgf/mm ²	Refer.
	σ_e (0,2%) (MPa)	σ_f (MPa)	ϵ_f (%)		
FeCrNiCo(AlCu) _{0,5} (CFC+CCC)	1221,5±27	1794,7±26	14,9±1,7	479±5,0	
FeCrNiCoAlCu (CFC)	401,7±11		> 50	231±9,3	
CuNiCoFeCrAl _{0,5} (CFC)				208±20,0	[22,23]
CuNiCoFeCrAl (CFC+CCC)				406±20,0	[22,23]

4 CONCLUSÃO

Não presente trabalho as ligas FeCrNiCoAlCu e FeCrNiCo(AlCu)_{0,5} foram processadas por fusão a arco e caracterizadas como fundidas. Os parâmetros Ω e δ usados para preparar as ligas de alta entropia foram de grande importância, permitiram a previsão de formação de soluções solidas dendríticas e de regiões de segregação interdendrítica nas ligas estudadas, confirmando a alta entropia nas ligas estudadas. Em ambas as ligas houve uma região em comum que foi a região rica em Cr-Co-Fe, porém, apresentaram diferentes estruturas cristalinas devido a diferenças de composição, especialmente dos elementos Cu, Al e Co. Em relação às propriedades mecânicas a liga FeCrNiCo(AlCu)_{0,5} com mistura de fases CFC e CCC apresentou o dobre de dureza e quase o triplo de limite de resistência ao escoamento que da liga FeCrNiCoAlCu com fase CFC. Além disso a ductilidade da liga com estrutura CFC foi muito superior que da liga com mistura de estruturas CFC e CCC.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao programa PIBIC-UFABC, e ao CNPq pelo apoio financeiro, e ao pessoal técnico dos laboratórios do Curso de Engenharia de Materiais e da Central Experimental Multiusuário da UFABC.

REFERÊNCIAS

- 1 Yeh JW. Recen progress in High –entropy Alloys, Ann. Chim. Sci.Mat., 2006; 31: 633-648
- 2 Yeh YW, Chen YL, Lin SJ, Chen SK., High-entropy alloys - a new era of exploitation Mater. Sci. Fórum, 2007; 560(1-9).
- 3 Senkov ON, Wilks GB, Miracle DB, Chaung CP, Liaw PK. Refractory high entropy alloys, Intermetallics, 2010; 18: 1758-165.
- 4 Senkov, N. O., Zhang F., Miller D. J., Entropy, Phase composition of a CrMo_{0,5}NbTa_{0,5}TiZrHigh Entropy Alloy; Comparison of Experimental and Simulated Data, 15 (2013) 3796-3809.
- 5 Guo S, Hu Q, Ng C, Liu CT. More than entropy in high-entropy alloys, forming solid solutions or amorphous phase, Intermetallics, 2013; 41: 96-103.

* Contribuição técnica ao 69^o Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14^o ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

- 6 Zhang Y, Yang X, Liaw PK. Solid solutions phase formation rules for multi-component alloy, *adv. Eng. Mater.*, 2008; 10: 534-538.
- 7 Zhang Y, Yang X, Liaw PK. Alloy design and properties optimization of high-entropy alloys, *JOM*, 2012; 64: 830-838.
- 8 Ng C, Guo S, Luan JH, Shi SQ, Liu CT. Entropy driven phase stability and slow diffusion kinetics in $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$ high entropy alloy, *Intermetallics*, 2012; 31: 165-172.
- 9 Hsu CY, Juan CC, Wang WR, Sheu TS, Yeh JW, Chen SK. On the superior hot hardness and softening resistance of $AlCoCr_xFeMo_{0,5}Ni$ high entropy alloys. *Mater. Sci. Eng. A*, 2011; 528: 3581-3588.
- 10 Tong CJ, Chen YL, Chen SK, Yeh JW, Shun TT, Lin SJ. *Metall Mater. Trans.*, 2005; 36A: 881.
- 11 Hsu US, Hung UD, Yeh JW, Chen SK, Huang YS, Yang CC, *Materials Science and Engineering A*, 2007; 460-461: 403-408.
- 12 Wu MJ, Lin JS, Yeh WJ, Chen KS, Huang SY, Chen CH. Adhesive wear behavior of $Al_xCoCrCuFeNi$ high-entropy alloys as a function of aluminum content *Wear*, 2006; 261: 513-519.
- 13 Tong CJ, Chen YL, Chen SK, et al. Microstructure characterization of $Al_xCoCrCuFeNi$ high entropy system with multiprincipal elements, *Metallurgical and materials Transactions A*, 2005; 35: 881-893.
- 14 Tung C. C., Yeh J. W., Shun T. T., et al., On the Elemental effect of $AlCoCrCuFeNi$ high entropy alloy systems, *Materials Letters*, 61 (2007) 1-5.
- 15 Ke GY, Chen SK, Hsu T., et al., FCC and BCC equivalents in as-cast solid solutions of $Al_xCoCrCu_{0,5}FeNi$ high-entropy alloys. *Annales de Chimie-Science Des Materiaux*, 31 (2006) 685-698.
- 16 Chen MR, Lin JS, Yeh WJ, Chen KS, Huang SY, Tu PC. Microstructure and properties of $Al_{0,5}CoCrCuFeNiTi_x$ ($x = 0-0,2$) high entropy alloys], *Mater. Trans.*, 2006; 47: 1395-1401
- 17 Ye X, Ma M, Liu W, Li L, Zhong M, Liu Y, Wu Q. Synthesis and characterization of high entropy alloy $Al_xFeCoNiCuCr$ by laser cladding, *Advances in Mater. Sci. And Eng.*, 2010: 1-7.
- 18 Singh S, Wanderka N, Murty SB, Glatzel U, Banhart J. Decomposition in multi-component $AlCoCrCuFeNi$ high-entropy alloy, *Acta Mater*, 2011; 59: 182.
- 19 Zhang Y, Zuo TT, Tang Z, Gao MC, Dahmen KA, Liaw PK, Lu PZ. Microstructures and properties of high entropy alloys, *Progress in Materials Science*, 2013; 61: 1-93
- 20 Yuan L, Min C. Microstructure and solidification mode of $AlTiFeNiCuCr_x$ high-entropy alloy with multi-principal elements. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 2008; S1.
- 21 Wang JF, Zhang Y. Effect of Co addition on crystal structure and mechanical properties of $Ti_{0,5}CrFeNiAlCo$ high entropy alloy, *Mater. Sci. Eng. A*, 2008; 496: 214-216.
- 22 Yeh WJ, Chen KS, Lin JS, Gan YJ, Chin ST, Shun TT et al. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes, *Adv. Eng. Mater.*, 2004; 6: 299.
- 23 Chen YH, Tsai CW, Tung CC, Yeh WJ, Shun TT, Yang CC. et al. Effect of substitution of Co by Mn in $Al-Cr-Cu-Fe-Co-Ni$ high-entropy alloys, *Annales De Chimie C. Science des Materiaux*, 31 (2006) 685.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.