

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS DE ALTA ENTROPIA $\text{AlCoFeNiXTi}_{0,5}$ ($X = \text{Mn, V}$)

C. Triveño Rios¹, E.S.N. Lopes², R. Caram², C.S. Kiminami³

¹Universidade Federal do ABC, Engenharia de Materiais/CECS- 09210-580, Santo André, SP, Brazil, e-mail; carlos.triveno@ufabc.edu.br

² Universidade Estadual de Campinas, FEM/DEMA, CP. 6122. SP - 13083-970, Campinas, SP, Brazil,

³Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais, DEMa/UFSCar, São Carlos, SP, Brasil.

RESUMO

A microestrutura de ligas de alta entropia é constituída por fases simples em solução sólida com estruturas simples CCC e CFC, contrario à metalurgia clássica onde se formam estruturas complexas de compostos intermetálicos. Assim essas ligas apresentam propriedades atrativas para diversas aplicações de engenharia. No presente trabalho as ligas $\text{AlCoFeNiMnTi}_{0,5}$ e $\text{AlCoFeNiVTi}_{0,5}$ foram processadas por fusão em forno a arco voltaico. Tendo como objetivo a caracterização microestrutural e mecânica no estado como fundidas. As ligas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X, microdureza e ensaios de compressão a frio. Os resultados mostraram que a microestrutura é constituída por fases em solução sólida dendrítica, acompanhada de regiões interdendríticas constituída por fases cristalinas metaestáveis. Também foi observado que a liga $\text{AlCoFeNiVTi}_{0,5}$ apresentou melhores propriedades mecânicas que a liga $\text{AlCoFeNiMnTi}_{0,5}$. O que pode estar relacionado com as diferenças nos parâmetros de formação de solução sólida simples entre as duas ligas.

Palavras-Chave: Ligas de alta entropia, $\text{AlCoFeNiMnTi}_{0,5}$ e $\text{AlCoFeNiVTi}_{0,5,2}$, Solução sólida.

INTRODUÇÃO

Ligas de alta entropia (LAE) atualmente são consideradas como uma nova classe de materiais metálicos, e são formuladas de forma diferente às convencionais [1]. As ligas convencionais tipicamente são baseadas de um ou dois elementos principais. LAE são formuladas com cinco a mais elementos principais e são reportadas com muitas propriedades atrativas, tais como; elevada dureza [2], excelente resistência ao desgaste [3], boas características de resistência a fadiga [4], excelente resistência em altas temperaturas [5], boa estabilidade térmica [6], e em geral boa

resistência à oxidação [3] e à corrosão [7]. Essas propriedades apresentam grandes potencialidades em uma ampla variedade de aplicações. Nos últimos anos as LAE têm recebido uma significativa atenção. Até a atualidade existem mais de 300 LAE baseados em ~30 elementos químicos [8], formando assim uma nova classe de materiais metálicos.

A rota de processamento de LAE pode ser por re-fusão a arco em atmosfera de vácuo na obtenção de lingotes de grande volume [9], ou por revestimento superficial por partículas de pó, tal como AlFeTiCrZnCu, após processadas por moagem mecânica [10]. Entretanto tais métodos podem encontrar dificuldades na aplicação direta para a modificação superficial de peças de grande volume. Ainda o processamento de LAE de grande volume pode ser oneroso e limitado apenas para a produção de componentes relativamente pequenos [11]. Porém a rota principal de processamento de LAE é por fusão a arco voltaico em atmosfera protetora. Nesse processo a solidificação não é tão rápida, o que induz eventos de segregação. Essa limitação pode ser evitada por coquilhamento em moldes refrigerados de Cu, onde as taxas de resfriamento são relativamente elevadas e variam em função da espessura da liga. Ainda por este último método podem ser obtidas LAE na condição amorfa. O presente trabalho tem por finalidade estudar as ligas AlCoFeNiVTi_{0,5} e AlCoFeNiMnTi_{0,5} processadas por fusão a arco voltaico e a sua caracterização microestrutural e mecânica em amostras tal como fundidas.

MATERIAS E MÉTODOS

Na preparação das ligas AlCoFeVNiT_{0,5} e AlCoFeMnNiTi_{0,5} foram utilizadas elementos metálicos de elevado grau de pureza (99,98%). Essas ligas foram preparadas por fusão a arco voltaico em atmosfera de argônio. Durante a fusão em cadinho de cobre os elementos metálicos em quantidade de 15 g foram fundidos e refundidos até 3 vezes com a finalidade de homogeneizar os lingotes. As perdas durante a preparação dos lingotes foram de ~0,55%. A caracterização estrutural foi realizada através de microscópio eletrônico de varredura (JSM-6010LA, JEOL) equipado espectroscopia de energia dispersiva, EDS, e por difratômetro de raios-X com radiação de Cu-K α (D8 Focus, Bruker ASX). A caracterização mecânica foi realizada por medidas de microdureza Vickers com carga de 500 gf com tempo de impressão de 15 segundos (MicroHardness-Tester, MHV-2000) e por ensaios de compressão a frio em amostras cilíndricas de 2,0 mm de diâmetro.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A figura 1 mostra padrões de difração de raios-X de amostras como fundidas das ligas $\text{AlCoFeVNiT}_{0,5}$ e, $\text{AlCoFeMnNiTi}_{0,5}$. Observa-se que os picos difratados em ambas as ligas correspondem principalmente a fases com estrutura CCC. Também se observa outros picos de menor intensidade e que aparentemente correspondem a fases metaestáveis (desconhecidas). Os resultados são concordantes com o trabalho de Zhou et al. [2], indicando que a liga $\text{AlCoCrFeNiTi}_{0,5}$ é constituída por apenas uma única fase em solução sólida com estrutura CCC. Em ligas próximas as composições estudadas tipo AlCoCrFeNi , a adição de pequenas quantidades de Ti provocou pequenos desvios nos picos difratados devido a que o parâmetro de rede da solução sólida CCC sofre ligeiros aumentos, sendo mais significativo em elevados conteúdo de Ti [2]. Os picos difratados são bastante coerentes com elementos puros de estrutura CCC (Fe e Cr), e com fases tipo FeCo com estrutura CCC [12], sugerindo que interações atômicas Fe-Co solidificam com estrutura CCC. Outro fato que corrobora esse comportamento é que os sistemas Fe-Co, Co-Ni, Fe-Cr e Ni-Cr formam fases em solução sólida a temperatura ambiente. Já os sistemas, Co-Ti, Co-Al, Fe-Al, Co-V, Ni-V, Ni-Al, Ni-Ti, Fe-Mn, e, Cr-Ti apresentam tendências de formar fases intermetálicas tipo Laves.

Micrografias MEV são observadas na figura 2a e 3a. A microestrutura de ambas as ligas envolve principalmente dendritas em solução sólida simples com estrutura CCC e de regiões interdendriticas em pequena fração de volume e que aparentemente envolvem fases intermetálicas tipo Laves [13]. A presença de dendritas em solução sólida pode estar associada a pares de elementos químicos que apresentam pequena diferença de tamanho atômico. Entretanto, se observa que alguns pares atômicos (Ti-Mn, Al-Mn, Ti-Co, Ti-Fe) apresentam uma diferença de tamanho atômico superior a 15%, o que viola a regra de Hume-Rothery [14]. O que é confirmado pelo parâmetro, δ [15] que descreve o efeito da diferença de tamanho atômico em ligas multicomponente. Outro fator que favorece a formação de solução sólida é a entalpia de mistura com valores próximos a zero. Entretanto, no presente trabalho as entalpias de mistura das ligas $\text{AlCoFeVNiT}_{0,5}$ e $\text{AlCoFeMnNiTi}_{0,5}$ são elevadas e correspondem a -23,85 e -20,4 kJ/mol, respectivamente (tabela 1), o que favorece maior segregação e maior formação de fases intermetálicas nas regiões interdendriticas. Elevados valores de δ também favorecem esse comportamento.

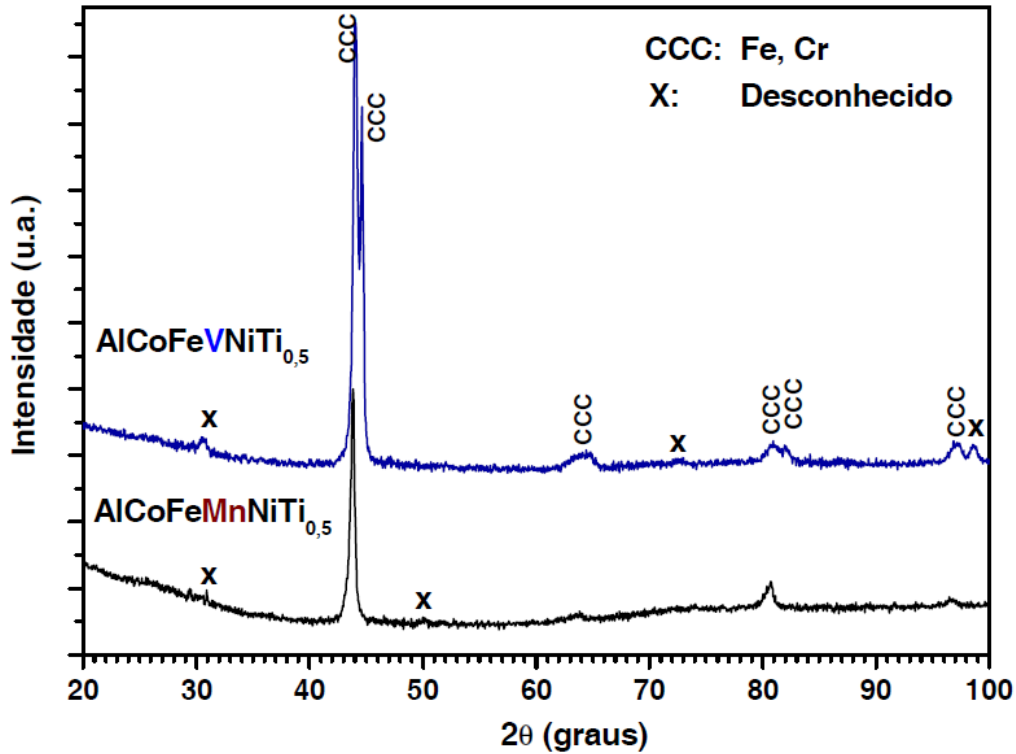


Figura 1. Padrões de DRX das ligas AlCoFeVNiTi_{0,5} e AlCoFeMnNiTi_{0,5}.

Análises de EDS e mapeamento Elemental de raios-X/MEV são observadas na figura 2.b,c e 3b,c. Inicialmente observa-se que o conteúdo de alumínio é menor em ~2,0 % at. que a composição nominal (tabela 2). Essa menor quantidade pode estar relacionada com as perdas de massa de ~0,55% de Al durante a fusão de ambas as ligas. Observa-se através do mapeamento de elementos de raios-X (figura 2c e 3c) que a dendrita da liga AlCoFeVNiTi_{0,5} é rica em Al, Co e Ni, e a região interdendrítica é rica em V e Fe. Na liga AlCoFeMnNiTi_{0,5} (figura 3c) as dendritas também são ricas em Al, Co e Ni, e a região interdendrítica é mais complexa por envolver 3 fases ricas; Mn-Fe, Al-Ti-Ni-Co, e, Mn-Fe-Ni-Ti, na condição metaestável. Tal comportamento é associado ao parâmetro, δ , que é maior na liga AlCoFeMnNiTi_{0,5}, e se afasta mais da regra de Hume-Rothery. Entretanto o Ti parece distribuir-se homogeneamente na totalidade da liga, sugerindo que a solução sólida tem a mesma composição e a mesma estrutura cristalina CCC em ambas as ligas.

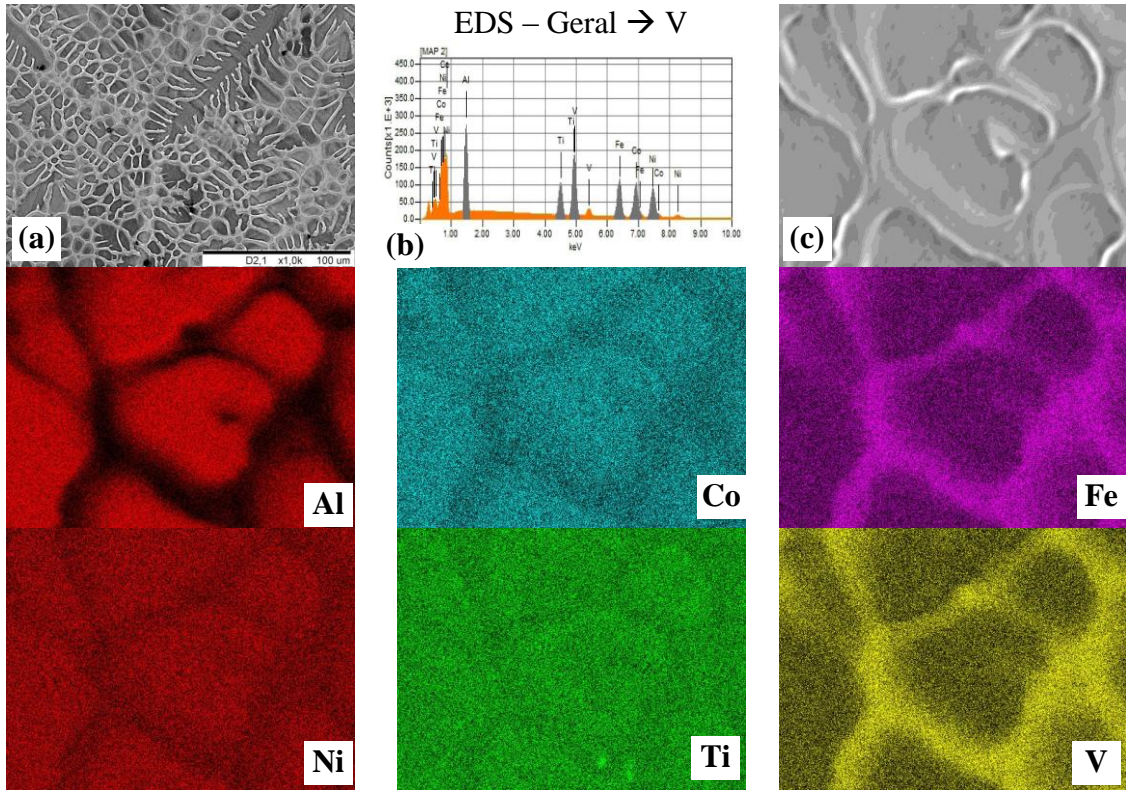


Figura 2. (a) Micrografia MEV, (b) espectro geral EDS-MEV, e (c) micrografia e seu respectivo mapeamento Elemental de raios-X da liga $\text{AlCoFeVNiTi}_{0,5}$.

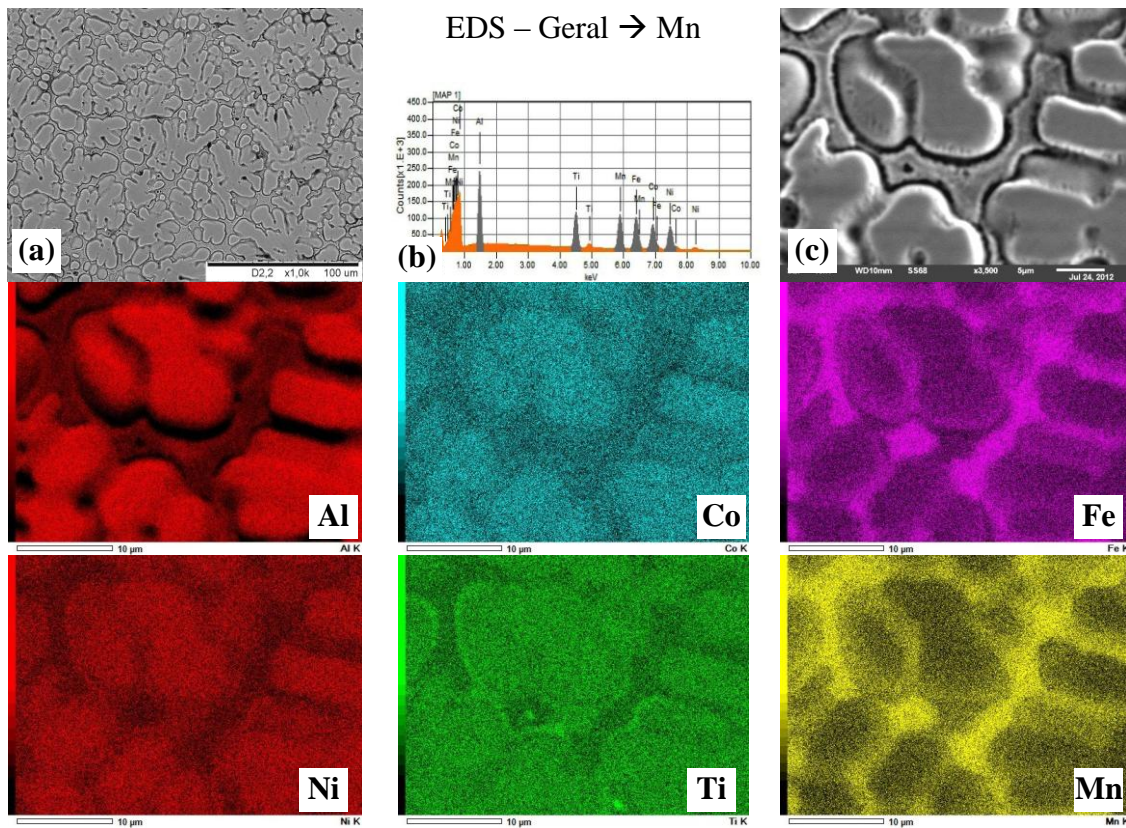


Figura 3. (a) Micrografia MEV, (b) espectro geral EDS-MEV, e (c) micrografia e seu respectivo mapeamento Elemental de raios-X da liga $\text{AlCoFeMnNiTi}_{0,5}$.

Tabela 1. *Parâmetro de previsão de LAE com solução solida simples determinadas desde [15-17] e algumas características físicas das ligas estudadas.

Liga	ΔH_{mix} (kJ/mol)	ΔS_{mix} (kJ/mol)	T_m (K)	Ω	$r_{m\u00e9dio}$	δ %
AlCoFeMnNiTi_{0,5}	-20,40	12,266	1636,94	0,98	1,30188	8,2
AlCoFeVNiTi_{0,5}	-23,25	12,266	1761,90	0,93	1,33952	6,2
Elementos	Al	Co	Fe	Ni	Ti	Mn/V
Raio at\u00f4mico (\u00c5)	1,43	1,25	1,24	1,24	1,47	1,12/1,32
Estrutura	CFC	HC	CCC	CFC	HC	C\u00fabica/CCC

*Par\u00e2metros de previs\u00e3o de SS: ΔS_{mix} ; entropia de mistura, ΔH_{mix} : entalpia de mistura, Ω_{ij} : par\u00e2metro de intera\u00e7\u00e3o regular entre elementos i e j,, δ : diferen\u00e7a de tamanho at\u00f4mico.

Tabela 2. Composi\u00e7\u00e3o Qu\u00edmica (em % at.) de diferentes regi\u00f5es das ligas estudadas.

AlCoFeNiMnTi_{0,5}	Al	Co	Fe	Ni	Ti	Mn
Nominal (% at.)	18,182	18,182	18,182	18,182	18,182	9,090
EDS-MEV	16,17	18,56	18,55	19,12	9,77	17,83
AlCoFeNiVTi_{0,5}	Al	Co	Fe	Ni	Ti	V
Nominal (% at.)	18,182	18,182	18,182	18,182	18,182	9,090
EDS (%at)	15,95	18,76	18,43	18,94	9,50	18,43

A figura 4 mostra curvas de compress\u00e3o tens\u00e3o-deforma\u00e7\u00e3o e as propriedades mec\u00e2nicas s\u00e3o observadas na tabela 3. Observa-se que o limite de escoamento, m\u00e1xima resist\u00eancia compressiva, deforma\u00e7\u00e3o compressiva, e microdureza da liga AlCoFeVNiTi_{0,5} \u00e9 superior em 25, 13, 80 e 13%, respectivamente, que da liga AlCoFeMnNiTi_{0,5}. Por\u00e9m s\u00e3o menores que da liga AlCoCrFeNiTi_{0,5} [2]. Os baixos valores na liga AlCoFeMnNiTi_{0,5} pode estar relacionado; \u00e0 maior segrega\u00e7\u00e3o, maior numero de fases nos contornos interdendr\u00edticos e \u00e0 maior diferen\u00e7a do raio at\u00f4mico, δ , que distorce em maior grau a rede cristalina da solu\u00e7\u00e3o solida, o que o torna mais r\u00edgido em com menor deforma\u00e7\u00e3o pl\u00e1stica. Por outro lado, as propriedades obtidas no presente trabalho, nas duas ligas, ainda s\u00e3o superiores a muitas ligas met\u00e1licas de alta resist\u00eancia, como por exemplo, de vidros met\u00e1licos de grande volume. O que pode ser atribu\u00edda ao mecanismo de refor\u00e7o exercido pela diferen\u00e7a de tamanhos at\u00f4micos dos diferentes elementos na solu\u00e7\u00e3o solida e \u00e0 adi\u00e7\u00e3o do Ti por exibir capacidade de distor\u00e7\u00e3o da rede cristalina da solu\u00e7\u00e3o solida de forma significativa, aumentando assim a resist\u00eancia mec\u00e2nica.

Tabela 3. Propriedades mecânicas e microdureza Vickers de amostras como fundidas.

Liga	$\sigma_{0,2}$ (MPa)	$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)	ε_p (%)	HV Kgf/mm ²	Referencia
AlCoFeMnNiTi _{0,5}	1452	1966	5,0	496 ± 30,0	calculado
AlCoFeVNiTi _{0,5}	1812	2227	9,0	561 ± 31,5	calculado
AlCoFeCrNiTi _{0,5}	2260	3140	23,0		[4]

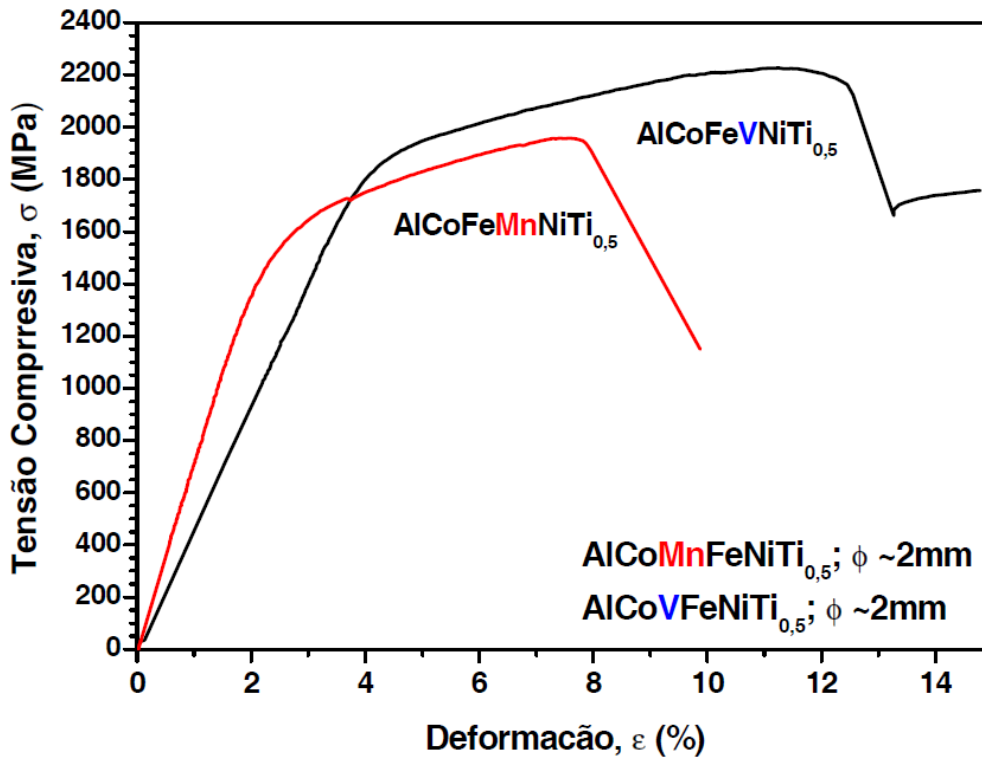


Figura 4. Curvas de ensaios de compressão a frio das ligas AlCoMnFeNiTi_{0,5} e AlCoVFeNiTi_{0,5}.

CONCLUSÃO

As ligas estudadas AlCoMnFeNiTi_{0,5} e AlCoVFeNiTi_{0,5} formam ligas de alta entropia quando processadas por fusão a arco voltaico. A solução sólida comum nas duas ligas corresponde à morfologia dendrítica com estrutura cristalina CCC. Ambas as ligas se diferenciam no conteúdo de Mn e V, o que provoca diferenças significativas na segregação interdendrítica e nas propriedades mecânicas das duas ligas. Essas diferenças são associadas às diferenças nas entalpias de mistura e principalmente às diferenças no raio atômico compressivo, δ , que é maior na liga com Mn. As propriedades mecânicas das duas ligas são significativamente maiores que muitas ligas convencionais.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro e à Central Experimental Multiusuário da UFABC.

Referencias Bibliográficas

- [1] J. W. Yeh, S. K. Chen, S. Lin, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Chun, C. H. Chun, S. Y. Chang, Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Adv. Eng. Mat.*, 6(5) (2004) 299-303
- [2] Zhou, Y. J., Zhang, Y., Wang Y. L., Chen, G. L., Solid solution alloys of AlCoCrFeNiTi_x with excellent room-temperature mechanical properties, *Appl. Phys. Lett.*, 90 2007, doi; 10.1063/1.2734517.
- [3] Chuang, M. H. Tsai, M.H. Wang, W. R. Lin, S. J., Yeh. J. W., Microstructure and wear behavior of Al_xCo_{1,5}CrFeNi_{1,7}Ti_y high entropy alloys, *Acta Mater.*, 59 (2011) 6308-6317.
- [4] Hempill M. A. Yua, T., Wang, G. Y., Yeh, J. W., Tsai, C. W., Chuang, A., Liaw, P. K., Fatigue behavior of Al_{10,6}CoCrCuFeNi high entropy alloys, *Acta mater.* 60 (2012) 5723-5734.
- [5] Senkov, O. N., Wilks. G. B., Scott, J. M., Miracle, D. B., mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high alloys, *Intermetallics*, 19 (2011) 698-706.
- [6] Tsai, M. H., Wang, C. W., Tsai, C. W., Shen, W. J., yeh, J. W., Gan, J. Y., Thermal stability and performance of of NbSiTaTiZr high-Entropy alloy barrier for copper metallization, *J. Electrochem. Soc.*, 158 (2011) H1161-H1165.
- [7] chou, Y. L., wang, Y. C., Yeh, J. W., Shih, H. C., Pitting corrosion of the high entropy alloy Co_{1,5}CrFeNi_{1,5}Mo_{0,1} in chloride-containing sulphate solutions, *Corros, Sci* , 52 (2010) 3481-3491.
- [8] Tsai M..H., Physical properties of High entropy alloys, 15 (2013) 5338 – 5345.
- [9] Li B. S., Wang Y. P., M. X. Ren, Yang C., Fu H. Z., Effects of Mn, Ti and V on the microstructure and properties of AlCrFeCoNiCu high entropy alloys, *Mat. Sci. Eng. A*, 498(1-2) (2008) 482-486.
- [10] Varalaskshmi S., Kamaraj M., Murty B. S., Synthesis and characterization of nanocrystalline AlFeTiCrZnCu high entropy solid solutions by Mechanical alloying, *Journal of Alloys and Compounds*, 460 (2008) 253-257.
- [11] X. Ye, M. Ma, W, Liu, L. Li, M. Zhong, Y. Liu, Q. Wu, Synthesis and characterization of high-entropy alloy Al_xFeCoNiCuCr by laser cladding, *Advances in Materials Science na Engineering*, (2011), 7 pgs, doi: 10.11155/485942.
- [12] K. Gallager, F. Johnson, E. M. Kirkpatrick, J. H. Scott, S. Majetich e M. E. McHenry, Synthesis, structure and magnetic properties of Fe-Co nanocrystals, *IEEE Transaction on Magnetic*, v.32, n.5, 1996, p.4842.
- [13] Ma, 2012. S.G. Ma, Y. Zhang, Effect of Nb addition on the microstructure and properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy, *Mat. Sci. Eng. A*, 532 (2012) 480– 486.

- [14] Pan Jin-sheng, TONG Jiang-min, TIAN Min-bo. Fundamentals of materials science [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1998: 96–99.
- [15] Raynor G. V., Hume-Theory and the development of the science of alloy formation, Journal of Institute of Metals, 98 (1970) 321-327.
- [16] Xia M. X., Zhang, S.G., Lij G., Thermal stability and its predictions of bulk metallic glass systems, Applied Physics Letters, 88 (2006) 261913-1 – 261913-3.
- [17] Takeuchi A., Inoue A., Quantitative evaluation of critical cooling rate for metallic glasses, Mat. Sci. Eng. A, 304-306 (2001) 446-451.

PROCESSING AND CHARACTERIZATION OF $\text{AlCoFeNiXTi}_{0,5}$ (X = Mn, V) HIGH ENTROPY ALLOYS

ABSTRACT

The microstructure of high entropy alloys consists of solid solution phases with FC and BCC simple structures, contrary to classical metallurgy where they form complex structures of intermetallic compounds. Because of this they have several attractive properties for engineering applications. In this work the $\text{AlCoFeNiMnTi}_{0,5}$ and $\text{AlCoFeNiVTi}_{0,5}$ alloys were processed by melting arc. Since the main objective was the microstructural and mechanical characterization of ingots as-cast. The alloys were characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, microhardness and cold compression test. The results showed that the microstructure consists mainly of dendrites and interdendritic regions consisting of metastable crystalline phases. It was also observed that the $\text{AlCoFeNiVTi}_{0,5}$ alloy showed better mechanical properties than the $\text{AlCoFeNiMnTi}_{0,5}$ alloy. This may be associated with differences in the parameters of formation of simple solid solution phases between the two alloys.

Key-words: *High entropy alloys, solid solutions, $\text{AlCoFeNiMnTi}_{0,5}$ and $\text{AlCoFeNiVTi}_{0,5}$.*