

# FORMULAÇÃO, PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS DE ALTA ENTROPIA

Carlos Triveño Rios, carlos.triveno@ufabc.edu.br<sup>1</sup>  
William de Paula Santos<sup>1</sup>, williandeps@hotmail.com<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – Universidade Federal do ABC, CEP: 09210-170 – Santo André, SP – Brasil

**Resumo:** Ligas de alta entropia atualmente são consideradas como um novo campo da área metalúrgica. Essas ligas possuem multi-elementos principais, diferente da metalurgia clássica onde as ligas tradicionais, geralmente, se baseiam em um único elemento principal. No presente trabalho as ligas de alta entropia FeCrNiCo(AlCu)<sub>0,5</sub> e FeCrNiCoAlCu foram formuladas em função de parâmetros de entalpia ( $\Delta H_{mix}$ ) e entropia ( $\Delta S_{mix}$ ) de mistura, diferença de tamanho atômico,  $\delta$ , e, da capacidade de formação de soluções sólidas,  $\Omega$ . Seguidamente as ligas formuladas foram processadas e preparadas em forno a arco voltaico. As quais foram tratadas termicamente por recozimento em 800° C por 8 horas. A caracterização estrutural foi realizada em amostras como fundida e recozida utilizando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X. A caracterização mecânica foi avaliada por medidas de dureza Vickers e por ensaios de compressão a frio. Os resultados mostram que as ligas FeCrNiCoAlCu e FeCrNiCo(AlCu)<sub>0,5</sub> com  $\delta$  igual a 5,2 e 4,3, respectivamente, formam ligas de alta entropia com solução sólida simples dendrítica na condição como fundida. As propriedades mecânicas são afetadas pelo tipo de estrutura cristalina das ligas de alta entropia, sendo de 231 HV e 402 MPa ( $\sigma_{0,2\%}$ ) para a liga com estrutura CFC, e, 479 HV e 1222 MPa ( $\sigma_{0,2\%}$ ) para a liga com mistura de estruturas CCC e CFC. Essas propriedades foram afetadas pelo tratamento térmico.

**Palavras-chave:** Liga de alta entropia, Resistência compressiva, Solução sólida.

## 1. INTRODUÇÃO

A preparação e formulação de ligas tradicionais através da metalurgia clássica geralmente se baseiam em um único elemento principal. Entretanto ligas de alta entropia quebram essa regra (Yeh, et al., 2004) e são definidas como ligas que apresentam no mínimo 5 elementos principais em proporções aproximadamente equiatômicas, ou com concentrações de cada elemento entre 5 a 35 % at.. Cálculos termodinâmicos mostram que as ligas de alta entropia devem apresentar maiores entropias de mistura que as tradicionais,  $\Delta S \geq 1,61R$  ( $R = 8,314 \text{ J/mol.K}$ ). Estudos da literatura (Chen et al., 2006, Wu et al., 2006) sugerem que as ligas multi-componentes, por possuir altas entropias de mistura, contribuem significativamente para a elevada estabilidade das soluções sólidas simples, e podem evitar a formação de fases intermetálicas. Entretanto foi observado que as ligas de alta entropia envolvem outras fases estruturais além da solução sólida simples. E correspondem a compostos intermetálicos, tal como; NiAl no sistema CoCrFeNiCuAl (Wang et al., 2009, Li et al., 2008), e, Fe<sub>2</sub>Ti no sistema AlTiCrFeNiCu (Pi et al., 2011). A presença de compostos intermetálicos e de até estruturas amorfas e nanoestruturas nas ligas de alta entropia pode ser entendida através da energia livre de Gibbs que envolve contribuições de entalpia e de entropia dos elementos químicos em uma liga. Portanto, a estabilidade vai depender da composição da liga a ser desenvolvida (Zhang, et al., 2008, Zhang et al., 2012). Por outro lado, a resultante estrutural, após uma solidificação rápida, também dependerá dos elementos de liga nas ligas de alta entropia. Por Ex; em ligas quaternárias CoCrCuFeNi apenas é observada uma única solução sólida com estrutura CFC, e, em ligas sexagenárias AlCoFeCrCuNi são observadas estruturas CFC e CCC (Tong et al., 2005). Assim, a presença de outras fases pode influenciar grandemente as propriedades das ligas de alta entropia, que por sua vez, mostram grande potencialidade para aplicações de engenharia devido a seus excelentes propriedades, tais como; alta resistência, boa ductilidade e excelente resistência ao desgaste e à oxidação (Chen et al., 2004, Lin e Cho, 2009, Hung et al., 2004).

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)<sub>0,5</sub> na condição como fundida, e de analisar a estabilidade de amostras como fundidas através de tratamentos térmicos de recozimento, assim, como da influencia dos parâmetros de formulação de ligas de alta entropia.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

As ligas FeCrNiCoAlCu e FeCrNiCo(AlCu)<sub>0,5</sub> foram preparadas com base em parâmetros de previsão de ligas de alta entropia. As composições foram próximas às equiatômicas e os elementos metálicos foram 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 12 g foram fundidos e refundidos até 3 vezes com a finalidade de homogeneizar os lingotes. Os lingotes como fundidos foram solidificados no próprio cadinho de cobre. As perdas durante a preparação dos lingotes foram de aproximadamente 0,65%. Posteriormente após corte, parte das amostras, foi tratada termicamente por recozimento a 800 °C pelo tempo de 8 horas em forno de resistência (Modelo Jung – 1020). A caracterização microestrutural dos lingotes como fundido e recozido foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (JSM-6010LA, JEOL) equipado com espectroscopia de energia dispersiva, EDS e por difratômetro de raios-X com radiação de Cu-K $\alpha$  (D8 Focus, Bruker ASX) com varredura 2 $\theta$  na faixa de 20 a 80° numa taxa de 1,0 graus/min. A caracterização mecânica foi realizada por medidas de microdureza Vickers com carga de 300 gf (2,94 N) e tempo de impressão de 15 segundos (MicroHardness-Tester, MHV-2000) e por ensaios de compressão a frio em amostras retangulares 2,0x2,0x4,6,0 mm, velocidade de deformação de 0,5 mm/min em máquina universal (instron 3369).

Na formulação das ligas FeCrNiCoAlCu e FeCrNiCo(AlCu)<sub>0,5</sub> desde parâmetros de previsão na obtenção de ligas de alta entropia foram usadas as entalpias de mistura de pares atômicos e algumas características físicas dos elementos envolvidos nas ligas FeCrNiCoAlCu e FeCrNiCo(AlCu)<sub>0,5</sub>, são mostradas na tabela 1. Através delas, usando as equações 1 a 5 se obteve os parâmetros de previsão de ligas de alta entropia.

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

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

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

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

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

Onde,  $T_m$  é a temperatura média de fusão de ligas multi-elementos,  $\Delta S_{\text{mix}}$  é a entropia de mistura no estado líquido e quanto mais elevado seu valor, mais efetivo a confusão nas ligas multi-elementos, facilita a formação de fases em solução sólida.  $\Delta H_{\text{mix}}$  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  $\Delta H_{\text{mix}}$  favorecem a formação de compostos intermetálicos devido à maior força de ligação entre os átomos, e valores positivos de  $\Delta H_{\text{mix}}$  favorecem a segregação dos diferentes elementos da liga, ou seja, existe menor miscibilidade dos elementos.  $\delta$  é a diferença de tamanho atômico compreensivo, 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 átomo médio da liga, respectivamente, e  $\Omega_{ij}$  é uma parâmetro de interação regular entre os elementos  $i$  e  $j$ , e  $R$  é a constante dos gases (Zhang et al., 2012).

**Tabela 1. Entalpias de Mistura entre Pares de Átomos do Sistema AlCoCrFeNiCu (kJ/mol) e características físicas dos elementos.**

| Elemento | Al | Co  | Cr  | Fe  | Ni  | Cu | T <sub>fusão</sub><br>K | Raio Atômico<br>(Å) | Estrutura<br>Cristalina |
|----------|----|-----|-----|-----|-----|----|-------------------------|---------------------|-------------------------|
| Al       | 0  | -19 | -10 | -11 | -22 | -1 | 933,65                  | 1,43                | CFC                     |
| Co       |    | 0   | -4  | -1  | 0   | 6  | 1768,15                 | 1,25                | HC                      |
| Cr       |    |     | 0   | -1  | -7  | 12 | 2136,15                 | 1,21                | CCC                     |
| Fe       |    |     |     | 0   | -2  | 13 | 1811,15                 | 1,24                | CCC                     |
| Ni       |    |     |     |     | 0   | 4  | 1728,15                 | 1,24                | CFC                     |
| Cu       |    |     |     |     |     | 0  | 1358,05                 | 1,28                | CCC                     |

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na tabela 2 são mostrados os parâmetros de previsão para as duas ligas de alta entropia FeCrNiCoAlCu e FeCrNiCo(AlCu)<sub>0,5</sub>, calculadas pelas equações 1 a 5. A análise dessa tabela indica que a entalpia de mistura é negativa, a diferença de tamanho atômico compressivo  $\delta$  encontra-se no limite do valor para obter soluções sólidas simples. Sugerindo que ambos os parâmetros permitem a obtenção de soluções sólidas simples junto à formação de compostos intermetálicos (Yang e Zhang, 2012). O valor razoavelmente alto de  $\delta$  pode estar associado a pares atômicos Al-Cr, Al-Fe e Al-Ni que apresentam uma diferença de tamanho de raio atômico superior a 15%. Essa elevada diferença viola as regras de Hume-Rothery (Pan et al., 1998), que é baseado sob efeitos de tamanho atômico, estrutura cristalina, elétrons de Valência e eletronegatividade. Essa regra indica que é difícil formar soluções sólidas substitucionais entre dois elementos com diferenças de tamanho atômico maior que 15%. O parâmetro  $\Omega$  também apresenta valores baixos, o que

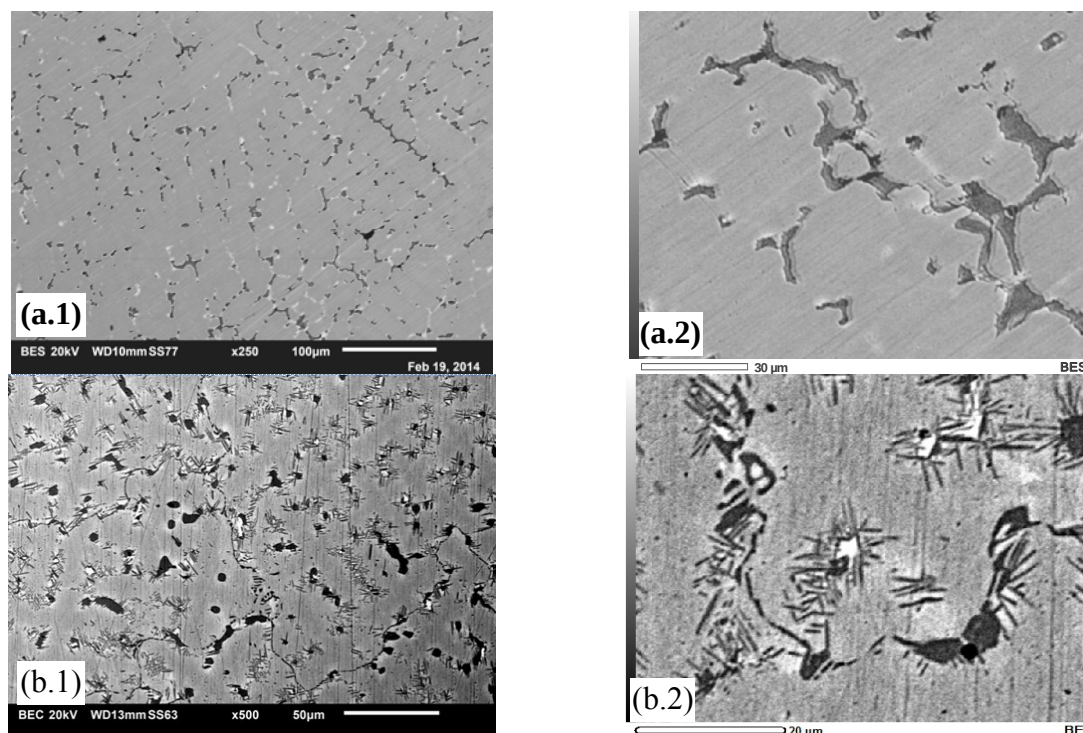
permite obter soluções sólida simples junto a fases intermetálicas. Portanto, a condição de elevada entropia nessas ligas é cumprida, porém as ligas estudadas devem resultar em estruturas com solução sólida simples com presença de fases intermetálicas. Os cálculos dos parâmetros de previsão no presente trabalho concordam muito bem com dados da literatura, quando comparadas com ligas da mesma e/ou próxima à composição estudada.

**Tabela 2. Cálculo dos parâmetros de previsão de ligas de alta entropia, usadas na seleção da ligas estudadas no presente trabalho.**

| Liga                          | $\Delta H_{mix}$<br>kJ/mol | $\Delta S_{mix}$<br>kJ/mol | $T_m$<br>K | $\Omega$ | $\delta$<br>% | Fase* | Referência          |
|-------------------------------|----------------------------|----------------------------|------------|----------|---------------|-------|---------------------|
| FeCrNiCoAlCu                  | -4,78                      | 14,90                      | 1622,9     | 5,06     | 5,20          | SS+I  | Calculado           |
| FeCrNiCoAlCu                  | -4,78                      | 14,90                      |            |          | 5,28          | SS    | (Tong et al., 2005) |
| FeCrNiCo(AlCu) <sub>0,5</sub> | -4,60                      | 14,53                      | 1717,9     | 5,43     | 4,31          | SS+I  | Calculado           |
| FeCrNiCo(AlCu) <sub>0,5</sub> | -4,60                      | 14,53                      |            |          | 4,37          | SS    | (Tung et al., 2007) |

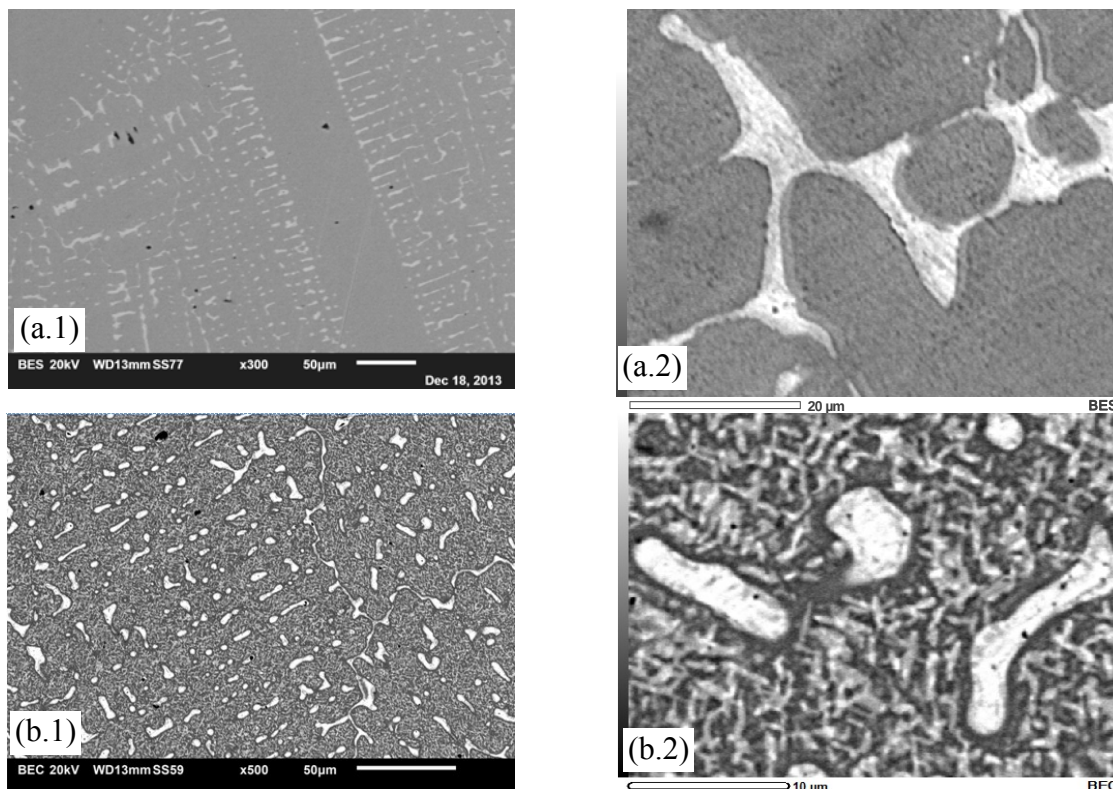
SS = solução sólida, e I = Intermetálica.

Nas figuras 1 e 2, observam-se micrografias MEV das duas ligas na condição como fundida e recozida em 800 °C/8h. As micrografias mostram de forma clara que a estrutura dos lingotes como fundidos apresentam morfologias completamente dendrítica rodeada de regiões interdendríticas (Fig. 1a.1, e, 2a.1), sendo que a morfologia dendrítica é mantida após tratamento térmico de recozimento (Fig. 1b.1, e, 2b.1). Em ambas as ligas, as micrografias mostram dendritas do tipo colunar o que está relacionado com a forma de solidificação dos lingotes. Neste caso, a solidificação é mais rápida na base do lingote (em contato com o cadinho refrigerado com água) e as dendritas crescem em direção da superfície externa do lingote onde a taxa de solidificação é menor. Durante o processo de solidificação é sugerido que ocorre rejeição de soluto para as regiões interdendríticas, o que é confirmado pela presença de diferentes tonalidades (claras e escuras), diferente da matriz dendrítica que apresenta uma tonalidade cinza. Assim, a solução sólida simples é constituída por dendritas, que constituem as matrizes das ligas. Acompanham a solução sólida em frações de volume bastante pequena, regiões interdendríticas, e que geralmente são constituídas por diferentes compostos intermetálicos e por fases metaestáveis. Além disso, observa-se que a liga FeCrNiCoAlCu apresenta maior fração de volume de região interdendrítica (maior rejeição de soluto) que da liga FeCrNiCo(AlCu)<sub>0,5</sub>, o que deve estar relacionada com as diferenças de composições de Cu e de Al. Essa diferença está de acordo com os parâmetros observados na tabela 2. A liga FeCrNiCoAlCu apresenta um valor mais negativo de entalpia de mistura e maior diferença no tamanhos atômico o que favorece maior rejeição de soluto e maior fração de volume de região interdendrítica.



**Figura 1. Imagens retroespaladas MEV de amostras da liga FeCrNiCo(AlCu)<sub>0,5</sub> na condição; (a.1, a2) Como fundida, e, (b.1, b2) Recozida em 800 °C por 8 horas.**

Após tratamento térmico de recozimento se observa que houve mudanças morfológicas (Figs. 1b.2 e 2b.2) nas regiões interdendríticas. Nas amostras como fundido, as fases presentes nas regiões interdendríticas apresentam-se de forma contínua e alongada. Já na condição recozida essas fases encontram-se mais grosseiras tendendo a formar morfologias poligonais com contraste escuro e contraste claro na liga  $\text{FeCrNiCo(AlCu)}_{0,5}$  e de fases hexagonais de contraste claro na liga  $\text{FeCrNiCoAlCu}$ , sugerindo que as fases presentes nas regiões interdendríticas são instáveis e favorecem a formação de fases intermetálicas. Também foi observado na liga  $\text{FeCrNiCoAlCu}$ , presença de precipitados finos em forma de agulhas com contraste claro no interior da solução sólida dendrítica.



**Figura 2. Imagens retroespaladas MEV de amostras da liga  $\text{FeCrNiCoAlCu}$ ; (a.1, a2) Como fundida, e, (b.1, b2) Recozida em 800 °C por 8 horas.**

As análises de EDS-MEV, apresentadas na tabela 3, mostram que a composição analisada concorda bem com as composições nominais. No entanto, se observa que o alumínio está em menor quantidade, o que deve estar associado com as perdas de massa de ~0,63% durante a fusão de ambas as ligas. Essa perda, por sua vez, pode estar relacionada às grandes diferenças das temperaturas de fusão do alumínio de 660 °C contra 1495, 1863, 1539, 1455 e 1085 °C para os elementos Co, Cr, Fe, Ni, Cu, respectivamente, o que leva a uma evaporação parcial de Al durante a fusão dos elementos de liga.

Na liga  $\text{FeCrNiCo(AlCu)}_{0,5}$  se observa uma solução sólida dendrítica rica em Cr-Fe-Co e a região interdendrítica envolve 2 regiões; ricas em Cu-Al (fase clara) e Al-Cu-Ni (fase escura). Entretanto, essa última região exibe elevada contração líquida o que induz à formação de microporosidades. Após recozimento se observa que a fase clara (com morfologia poligonal) é rica em Cu, acompanhado apenas dos elementos Al, Cr e Ni. Já a fase escura é mais rica em Al e Ni, com baixo teor de Cu. E a matriz é mais pobre em Al e Cu. Entretanto, na condição como fundida a liga  $\text{FeCrNiCoAlCu}$  apresenta duas regiões bem definidas; uma solução sólida dendrítica rica em Cr-Fe-Co e uma região interdendrítica rica em Cu-Ni. Após recozimento se observa que as fases claras tendem a formar morfologias hexagonais ricas no elemento Cu, similar à liga  $\text{FeCrNiCo(AlCu)}_{0,5}$ . Porém, as bordas da morfologia hexagonal (fase clara) apresentam uma composição diferente, que é quase similar à composição da fase escura da liga  $\text{FeCrNiCo(AlCu)}_{0,5}$ . Observa-se, também, que em ambas as ligas, a matriz sofre um pequeno empobrecimento nos elementos Al e Cu. Essas modificações de composição sugerem que as amostras como fundidas apresentam instabilidades, sendo em maior grau na região interdendrítica. Os resultados da análise de composição química de amostras na condição como fundido estão em razoável concordância com os trabalhos de Tung et al. (2007) e Singh, et al. (2011), indicando que a liga  $\text{Al}_8\text{Co}_{17}\text{Cr}_{17}\text{Cu}_8\text{Fe}_{17}\text{Ni}_{33}$  se descompõe após solidificação em regiões ricas de Al-Cu-Ni e em dendritas ricas em Cr-Fe-Co.

Tabela 3. Composição química (em % at.) de diferentes regiões das ligas estudadas.

| <b>FeCrNiCo(AlCu)<sub>0,5</sub><br/>Como Fundida</b> | <b>Al</b> | <b>Cr</b> | <b>Fe</b> | <b>Co</b> | <b>Ni</b> | <b>Cu</b> |
|------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Nominal (% at.)                                      | 10,0      | 20,0      | 20,0      | 20,0      | 20,0      | 10,0      |
| EDS-MEV                                              | 9,2       | 20,5      | 20,3      | 20,1      | 20,3      | 9,6       |
| SS - Matriz-Dendrita, SS                             | 7,9       | 21,2      | 22,1      | 21,6      | 18,0      | 9,2       |
| Região Interdendrítica-clara                         | 15,7      | 10,6      | 11,7      | 11,3      | 12,3      | 38,4      |
| Região Interdendrítica-escura                        | 18,4      | 11,7      | 11,3      | 12,7      | 25,7      | 20,2      |
| <b>Recozida em 800°C/8h</b>                          |           |           |           |           |           |           |
| SS - Matriz-Dendrita, SS                             | 6,7       | 22,9      | 23,1      | 23,3      | 18,0      | 6,0       |
| Região Interdendrítica-clara                         | 5,8       | 8,4       | --        | --        | 15,7      | 70,1      |
| Região Interdendrítica-escura                        | 25,8      | 10,6      | 10,2      | 13,4      | 32,8      | 7,2       |
| <b>FeCrNiCoAlCu<br/>Como Fundida</b>                 |           |           |           |           |           |           |
| Nominal (% at.)                                      | 16,67     | 16,67     | 16,67     | 16,67     | 16,67     | 16,67     |
| EDS (%at)                                            | 15,2      | 17,1      | 17,1      | 16,7      | 17,0      | 16,9      |
| Matriz-Dendrita, SS                                  | 12,8      | 19,3      | 19,9      | 18,8      | 16,7      | 12,5      |
| Região Interdendrítica-clara                         | 6,9       | 4,8       | 5,6       | 7,2       | 13,8      | 62,1      |
| <b>Recozida em 800°C/8h</b>                          |           |           |           |           |           |           |
| SS - Matriz-Dendrita, SS                             | 13,3      | 18,7      | 19,8      | 19,2      | 16,2      | 12,8      |
| Região Interdendrítica-clara                         | 7,3       | 4,1       | 5,6       | 5,2       | 7,7       | 75,3      |
| Borda da região Interdendrítica clara                | 24,6      | 9,2       | 12,7      | 12,0      | 29,4      | 12,1      |

A figura 3 mostra os padrões de difração de raios-X de ambas as ligas na condição como fundida e recozida. Na liga FeCrNiCo(AlCu)<sub>0,5</sub> os picos de difração representam 2 fases com estruturas diferentes CFC e CCC e após recozida apresentam-se picos desconhecidos. Na liga FeCrNiCoAlCu da amostra como fundida apenas se observa uma única estrutura CFC. Após recozimento, também se observa picos desconhecidos de forma quase similar à liga FeCrNiCo(AlCu)<sub>0,5</sub>. A presença dos picos desconhecidos em ambas as ligas após recozimento, sugere que houve precipitação de fases. Neste caso eles coincidem com picos de fases ordenadas tipo B2. Isso, também é reforçada com as análises EDS/MEV, na qual são encontradas regiões ricas de Al e Ni em ambas as fases. Segundo Santodonato (2015), a fase ordenada B2, é rica em Al e Ni, e apresenta-se junto à fase CCC na forma modulada com características de decomposição espinoidal. As análises de DRX mostram que ambas as ligas apresentam a formação de soluções sólidas simples acompanhada provavelmente de fase ordenada o que é concordante com os parâmetros de previsão de ligas de alta entropia.

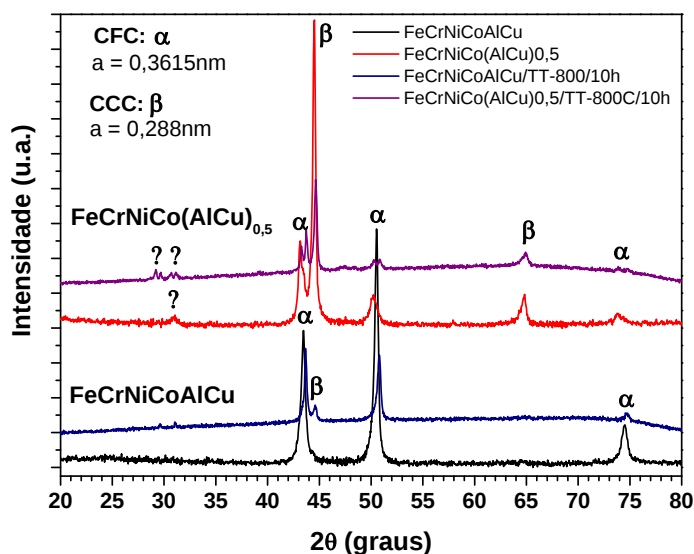


Figura 3. Padrões de difração de raios-X, de amostras das ligas FeCrNiCoAlCu e FeCrNiCo(AlCu)<sub>0,5</sub> na condição como fundida, e recozida em 800 °C por 8 horas.

A figura 4 mostra as curvas de compressão a frio. E na tabela 4 são mostradas as propriedades compressivas, assim como a microdureza das ligas estudadas. Observa-se que o limite de escoamento compressivo para 0,2% de deformação da liga FeCrNiCo(AlCu)<sub>0,5</sub> com estruturas CFC e CCC é quase três vezes superior à liga FeCrNiCoAlCu com estrutura CFC, e quase o dobro de microdureza, na condição como fundida. Porém, depois de recozida se observa um amolecimento na liga FeCrNiCo(AlCu)<sub>0,5</sub> por queda do limite de escoamento e da dureza. Em ambas as condições essa liga apresenta um limite de resistência á fratura ( $\sigma_f$ ) inferior à liga FeCrNiCoAlCu. Essa liga depois de recozida apresenta um aumento no limite de escoamento compressivo sem mudança significativa na microdureza. Essa diferença significativa nas propriedades mecânicas pode estar associada principalmente à presença de diferentes estruturas cristalinas, assim como à provável presença da fase ordenada B2, e às diferenças de composição química de ambas as ligas. Segundo, Yuan e Min (2008) indicam que estruturas CFC apresentam máxima compactação no sistema de escorregamento, maior que da estrutura CCC, o que explicaria a elevada ductilidade e baixa resistência mecânica da liga FeCrNiCoAlCu com estrutura CFC.

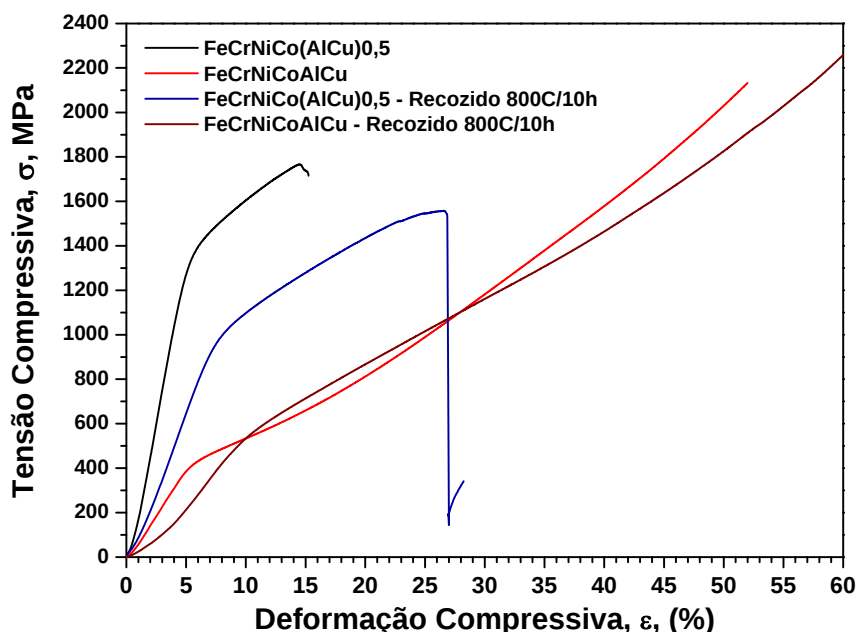


Figura 4. Curvas de ensaios de compressão a frio de amostras de ligas FeCrNiCoAlCu e FeCrNiCo(AlCu)<sub>0,5</sub> na condição como fundida e recozida em 800 °C/8h.

Tabela 4. Propriedades Compressivas e Microdureza.

| Liga                                        | Propriedades Compressivas  |                     |                     | HV<br>Kgf/mm <sup>2</sup> | Refer.            |
|---------------------------------------------|----------------------------|---------------------|---------------------|---------------------------|-------------------|
|                                             | $\sigma_e$ (0,2%)<br>(MPa) | $\sigma_f$<br>(MPa) | $\epsilon_f$<br>(%) |                           |                   |
| FeCrNiCo(AlCu) <sub>0,5</sub> - CFC+CCC     | 1222 ± 27                  | 1795 ± 26           | 14,9                | 479±5,0                   |                   |
| FeCrNiCo(AlCu) <sub>0,5</sub> - TT800°C/10h | 971 ± 12                   | 1556 ± 17           | 26,6                | 373±6,0                   |                   |
| FeCrNiCoAlCu - CFC                          | 402 ± 11                   |                     |                     | 231±9,3                   |                   |
| FeCrNiCoAlCu - TT800°C/10h                  | 548 ± 09                   |                     |                     | 223±12,3                  |                   |
| CuNiCoFeCrAl <sub>0,5</sub>                 |                            |                     |                     | 208±20,0                  | Yeh et al. 2004   |
| CuNiCoFeCrAl                                |                            |                     |                     | 406±20,0                  | Chen et al., 2006 |

#### 4. CONCLUSÃO

Os parâmetros de previsão;  $\delta$ ,  $\Omega$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  permitiram obter ligas de alta entropia nas ligas FeCrNiCoAlCu e FeCrNiCo(AlCu)<sub>0,5</sub> constituída por soluções solidas simples, assim como de fases intermetálicas, na condição como fundida. A diferença de composição química e diferenças nos parâmetros de previsão permitiram a formação de regiões dendriticas ricas em Cr-Co-Fe com estrutura CFC em ambas as ligas, e de regiões ricas em Cu-Ni com estrutura CFC na liga FeCrNiCoAlCu e de regiões ricas em Al-Cu-Ni com estrutura CCC na liga FeCrNiCo(AlCu)<sub>0,5</sub>. E depois de

recozida se observa a formação de fases ricas em Al e Ni, com provável fase ordenada B2. As propriedades mecânicas da liga FeCrNiCo(AlCu)<sub>0,5</sub> com CFC + CC, apresentaram o dobro de dureza e quase o triplo de limite de resistência ao escoamento que da liga FeCrNiCoAlCu com estrutura CFC, de amostras na condição como fundida. Após tratamento térmico se observou um amolecimento na liga FeCrNiCo(AlCu)<sub>0,5</sub> e leve endurecimento na liga FeCrNiCoAlCu.

## 5. AGRADECIMENTOS

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

## 6. REFERÊNCIAS

- Chen Y.H., Tsai C. W., Tung C. C., Yeh W. J., Shun T. T., Yang C. C., Chen K. S., Effect of substitution of Co by Mn in Al-Cr-Cu-Fe-Co-Ni high-entropy alloys, *Annales De Chimie C. Science des Matériaux*, 31 (2006) 685.
- Chen H. Y., Tsai C. W., Tung C. C., Yeh J. W., Shun T. T., Yang C. C., CHEN S. K., Effect of substitution of Co by Mn in Al-Cr-Cu-Fe-Co-Ni high-entropy alloys [J]. *Annales De Chimie-Science Des Matériaux*, 31(6) (2006), 685–698.
- Chen T. K., Shun T. T., Yeh J. W., Wong M. S., Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering [J]. *Surface and Coatings Technology*, 188–189(1–3) (2004) 193–200.
- Chen Y.H., Tsai C. W., Tung C. C., Yeh W. J., Shun T. T., Yang C. C., Chen K. S., Effect of substitution of Co by Mn in Al-Cr-Cu-Fe-Co-Ni high-entropy alloys, *Annales De Chimie C. Science des Matériaux*, 31 (2006) 685.
- Hung P. K., Yeh J. W., Shun T. T., Yeh J. W., Multi-principal-element alloys with improved oxidation and wear resistance for thermal spray coating [J]. *Advanced Engineering Materials*, 6(1–2) (2004) 74–78.
- Li B. S., Wang Y. P., Ren M. X., Yang C., Fu H. Z., Effects of Mn, Ti and V on the microstructure and properties of AlCrFeCoNiCu high entropy alloy [J]. *Materials Science and Engineering A*, 491(1–2), (2008) 154–158.
- Lin Y. C., Cho Y. H., Elucidating the microstructural and tribological characteristics of NiCrAlCoCu and NiCrAlCoMo multicomponent alloy clad layers synthesized in situ [J]. *Surface & Coatings Technology*, 203(12): (2009) 1694–1701.
- Pan Jin-sheng, Tong Jiang-min, Tian Min-bo. *Fundamentals of materials science* [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1998: 96–99.
- Pi J. H., Na Y. P., Lu Z. G., Zhang H., Microstructure and property of AlTiCrFeNiCu high-entropy alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(18): (2011) 5641–5645.
- Santodonato, L. J., Zhang Y. Z., Feygenson M., Parish C. M., Gao M. C., Weber R.J.K., Neufeld J. C., Tang Z., Liaw P. K., Deviation from high-entropy configurations in the atomic distributions of a multi-principal-element alloy, *Nature communications*, 2015, 1–13.
- Singh S., Wanderka N., Murty S. B., Glatzel U., Banhart J., Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy, *Acta Mater*, 59 (2011) 182.
- Tong C. J., Chen Y. L., Chen S. K., et al., Microstructure characterization of AlxCoCrCuFeNi high entropy system with multiprincipal elements, *Metallurgical and materials Transactions A*, 35 (2005) 881–893.
- Tong C. J., Chen Y. L., Chen S. K., Yeh J. W., Shun T. T., Lin S. J., *Metall Mater. Trans.*, 36A (2005) 881.
- 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.
- Wang Y. P., Li B. S., Fu H. Z., Solid solution or intermetallics in a high-entropy alloy [J]. *Advanced Engineering Materials*, 11(8): (2009) 641–644.
- Wu J. M., Lin S. J., Yeh J. W., Chen S. K., Huang Y. S., Chen H. C., Adhesive wear behavior of AlxCoCrCuFeNi high-entropy alloys as a function of aluminum content [J]. *Wear*, 261(5–6): (2006) 513–519.
- Yang X., Zhang Y., *Mater. Chem. Phys.* 132 (2012) 233.
- Yeh J. W., Chen S. K., Lin S., Gan J. Y., Chin T. S., Chun T. T., Chun C. H., Chang S. Y., Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*, 6(5) (2004) 299–303.
- Yeh W. J., Chen K. S., Lin J.S., Gan Y. J., Chin S. T., Shun T. T., Tsau, H. C., Chang, Tsau H. C., Chang Y. S., Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes, *Adv. Eng. Mater.* 6 (2004) 299.
- Yuan L., Min C., “Microstructure and solidification mode of AlTiFeNiCuCr<sub>x</sub> high-entropy alloy with multi-principal elements,” *Special Casting & Nonferrous Alloys*, no. S1, 2008.
- Zhang, Y., Yang X., Liaw P. K., Alloy design and properties optimization of high-entropy alloys, *JOM*, 64 (2012) 830–838.
- Zhang, Y., Yang X., Liaw P. K., Solid solutions phase formation rules for multi-component alloy, *adv. Eng. Mater.*, 10 (2008) 534–538.

## 7. DIREITOS AUTORAIS

Os autores declaram que somos os únicos responsáveis pelo conteúdo do presente trabalho.

# FORMULATION, PROCESSING AND CHARACTERIZATION OF HIGH ENTROPY ALLOYS

Carlos Triveño Rios, carlos.triveno@ufabc.edu.br<sup>1</sup>  
William de Paula Santos<sup>1</sup>, williandeps@hotmail.com<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – Universidade Federal do ABC, CEP: 09210-170 – Santo André, SP – Brasil

**Abstract:** High entropy alloys are considered as a new field of metallurgical area. These alloys have main multi-elements, different from classical metallurgy where traditional alloys are usually based on a single major element. In the present work, the high entropy FeCrNiCo(AlCu)<sub>0.5</sub> and FeCrNiCoAlCu alloys were formulated as a function of enthalpy ( $\Delta H_{mix}$ ) and entropy ( $\Delta S_{mix}$ ) parameters, atomic size difference,  $\delta$ , and solid solutions formation capacity,  $\Omega$ . The formulated alloys were then processed and prepared in an arc furnace. And then heat treated by annealing at 800 °C for 8 hours. The structural characterization was performed in samples as-cast and annealed, using scanning electron microscopy and X-ray diffraction techniques. The mechanical characterization was evaluated by Vickers hardness measurements and by cold compression testing. The results show that FeCrNiCoAlCu and FeCrNiCo(AlCu)<sub>0.5</sub> alloys with  $\delta$  equal to 5.2 and 4.3, respectively, induce the formation high entropy alloys with dendritic simple solid solution in the condition as-cast. The mechanical properties are affected by the type of crystalline structure of the high entropy alloys, being 231 HV and 402 MPa ( $\sigma_{0.2\%}$ ) for the alloy with CFC structure, and 479 HV and 1222 MPa ( $\sigma_{0.2\%}$ ) for the alloy with mixture of CCC and CFC structures. These properties are affected by the heat treatment.

**Keywords:** High entropy alloys, Solid solution, Compressive strength.