



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE CIÊNCIAS APLICADAS



JOÃO FELIPE QUEIROZ RODRIGUES

Desenvolvimento e caracterização de um sistema de alta entropia à base de AgAlNbTiZn

LIMEIRA
2018



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE CIÊNCIAS APLICADAS



JOÃO FELIPE QUEIROZ RODRIGUES

Desenvolvimento e caracterização de um sistema de alta entropia à base de AgAlNbTiZn

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências Aplicadas da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA DE PRODUÇÃO E DE MANUFATURA, na área de Manufatura de Materiais Avançados.

Supervisor / Orientador: Prof. Dr. Ausdinir Danilo Bortolozo

Co-supervisor / Coorientador: Prof. Dr. Rodrigo José Contieri

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL
DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO
JOÃO FELIPE QUEIROZ RODRIGUES, E ORIENTADA
PELO PROF. DR. AUDINIR DANILO BORTOLOZO

LIMEIRA
2018

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Faculdade de Ciências Aplicadas
Renata Eleuterio da Silva - CRB 8/9281

R618d Rodrigues, João Felipe Queiroz, 1992-
Desenvolvimento e caracterização de um sistema de alta entropia à base de AgAlNbTiZn / João Felipe Queiroz Rodrigues. – Limeira, SP : [s.n.], 2018.

Orientador: Ausdinir Danilo Bortolozo.
Coorientador: Rodrigo José Contieri.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Ciências Aplicadas.

1. Ligas (Metalurgia). 2. Entropia. 3. Metais (Propriedades mecânicas). 4. Termodinâmica. I. Bortolozo, Ausdinir Danilo, 1979-. II. Contieri, Rodrigo José, 1979-. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Ciências Aplicadas. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Development and characterization of a high entropy system based on AgAlNbTiZn

Palavras-chave em inglês:

Alloys (Metallurgy)

Entropy

Metals (Mechanical properties)

Thermodynamics

Área de concentração: Manufatura de Materiais Avançados

Titulação: Mestre em Engenharia de Produção e de Manufatura

Banca examinadora:

Ausdinir Danilo Bortolozo [Orientador]

Wislei Riuper Ramos Osório

Renato Baldan

Data de defesa: 27-04-2018

Programa de Pós-Graduação: Engenharia de Produção e de Manufatura

Autor: João Felipe Queiroz Rodrigues

Título: Desenvolvimento e caracterização de um sistema de alta entropia à base de AgAlNbTiZn.

Natureza: Defesa em Engenharia de Produção e de Manufatura

Instituição: Faculdade de Ciências Aplicadas, Universidade Estadual de Campinas

Aprovado em: 27/04/2018.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ausdinir Danilo Bortolozo (Orientador) – Presidente
Faculdade de Ciências Aplicadas (FCA/UNICAMP)

Prof. Dr. Wislei Riuper Ramos Osorio – Avaliador
Faculdade de Ciências Aplicadas (FCA/UNICAMP)

Prof. Dr. Renato Baldan – Avaliador
Universidade Estadual Paulista (UNESP/Campus de Itapeva/SP)

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação aprovada. A ata da Defesa, assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no processo de vida acadêmica do aluno.

DEDICATÓRIA

DEDICO esta dissertação aos meus familiares, em especial aos meus pais, Paulo Roberto Rodrigues e Iêda Maria Queiroz Rodrigues, e aos meus amigos por terem me acompanhado em tal jornada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha mãe Lêda e meu pai Paulo pelo apoio incondicional e ajuda que foi dada em vários momentos críticos da minha pós-graduação.

Ao amigo e orientador Prof. Dr. Ausdinir Danilo Bortolozo pela oportunidade e confiança depositada em estar orientando este projeto, pelas dicas e sugestões nos assuntos mais distintos possíveis e pela ajuda dada em diversos pontos para o desenvolvimento dessa dissertação.

À minha namorada Letícia Dutra, pelo apoio, conselhos e compreensão que foram essenciais na fase final deste trabalho. Entre meus amigos e colaboradores, gostaria de agradecer em especial ao Prof. Dr. Wislei Osório, Lucas Calado, Matheus Damaceno, Rodrigo Bonati, Vitor Rielli e Diego Costa por terem me ajudado em vários momentos, nas discussões, críticas e sugestões sobre o trabalho.

Agradeço a equipe técnica pela ajuda com dicas e conselhos sobre o trabalho, principalmente ao técnico Sr. Luís Antônio Garcia pelo suporte neste. Agradeço a universidade pelo espaço e equipamentos concedidos para o avanço do estudo. E por fim, agradeço a Fapesp, ao CNPq e à FAEPEX pelo incentivo ao desenvolvimento tecnológico do laboratório. Também, gostaria de agradecer aos meus amigos, que apesar de não terem sido citados, foram de fundamental importância para a conclusão dessa dissertação.

RESUMO

As ligas de alta entropia (LAE) são consideradas como uma nova classe de ligas e têm atraído a atenção da comunidade científica desde 2004. Por definição estas ligas são constituídas por pelo menos cinco elementos diferentes em proporções equiatômicas, buscando a formação de uma solução sólida. Neste contexto, este trabalho buscou desenvolver uma liga à base de AgAlNbTiZn balizada nos conceitos de alta entropia. Para a formação de uma solução sólida, parâmetros termodinâmicos (δ , ΔS_{Conf} e ΔH_{mix}) foram usados para prever a formação da LAE. Uma vez realizados os cálculos, foram empregados os processos de fusão à arco e metalurgia do pó para produção da LAE. No processamento por metalurgia do pó a liga foi sinterizada em temperaturas de 580°C, 750°C, 850°C, 1000°C e 1200°C, com tempos de permanência variando de 6 horas à 360 horas. As amostras foram caracterizadas pela técnica de difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) a fim de analisar a composição e morfologia. Os resultados indicaram que a rota por fusão à arco não foi eficiente em função do baixo ponto de ebulição do zinco, provocando alta perda de massa. Utilizando a rota via metalurgia do pó, a liga AgAlNbTiZn tratada termicamente à 750°C durante 24 horas foi a que apresentou melhores resultados. Sendo que no âmbito microestrutural foi identificado uma matriz de Ag-Zn com Al dissolvido, partículas de Nb e o intermetálico TiAl. A análise das propriedades mecânicas indicam limite de escoamento igual 159 ± 62 MPa e tensão máxima de $376 (\pm 62)$ MPa. A massa específica desta liga mostra uma alta porosidade com $86 (\pm 10)$ % de densificação média. Haja vista que a liga à base de AgAlNbTiZn não apresentou uma solução sólida, como previsto no cálculo dos parâmetros termodinâmicos, sugeriu-se tratá-la como uma liga composicionalmente complexa (CCA).

Palavras chave: Ligas de alta entropia, Propriedades Mecânicas, Parâmetros termodinâmicos, transformações de fases, liga composicionalmente complexa.

ABSTRACT

High-entropy alloys (LAE) are considered as a new class of alloys and since 2004 have attracted the attention of the scientific community. By definition, these alloys consist of at least five different elements in equatomic proportions, in search of a solid solution. In this context, this work proposes the development AgAlNbTiZn alloy centered on the concepts of high entropy. Thermodynamic parameters were used to predict HEA formation. Solid solution was demonstrated by thermodynamic calculations of the main parameters (δ , ΔS_{Conf} e ΔH_{mix}). Arc melting and powder metallurgy were used to produce LAE. In powder metallurgy technique, the alloy was sintered at 580 °C, 750° C, 850°C, 1000°C and 1200°C, with ranging between 6 hours to 15 days. To analyze the composition and morphology X - ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and dispersive energy spectroscopy (EDS) were also performed. The arc melting route was not efficient due to the low boiling point of the zinc, causing high loss of mass. Using the route via powder metallurgy, the heat treated AgAlNbTiZn alloy at 750°C for 24 hours has shown Ag-Zn with dissolved Al matrix, Nb particles and TiAl intermetallic. This alloy has showed the best results of mechanical resistance, with the yield limit of about 159 (\pm 62) MPa and maximum strength of 376 (\pm 62) MPa. The specific mass of this alloy showed a high porosity with 86 (\pm 10)% average densification. Since the AgAlNbTiZn alloy has no presented a solid solution, as predicted in the thermodynamic parameters calculation, it was suggested that AgAlNbTiZn constitutes a compositionally complex alloy (CCA).

Keywords: High entropy alloys, Mechanical properties, Thermodynamic parameters, phase transformations, compositionally complex alloys.

Lista de Ilustrações

Figura 1 - Curva de entalpia por concentração da liga Al-Ti.....	21
Figura 2 - Diagrama de energia livre de Gibbs por composição de sistemas da forma A_xB_y com Al-Cr, Ni-Y e Al-Y como componentes.	25
Figura 3 - Histograma de número de compostos por energia livre de Gibbs. .	26
Figura 4 - Fração de compostos suprimidos por temperatura para ligas com 2, 5 e 13 elementos componentes.	27
Figura 5 – Processo de difusão nas LAE inibido pelas grandes diferenças de tamanhos atômicos.	28
Figura 6. Estruturas cristalinas CCC e CFC com cinco elementos principais.	30
Figura 7. Relação entre δ e ΔH_{mix} para LAE e BMG.	32
Figura 8 – Imagem ilustrativa da vista lateral (a) e frontal de um forno de fusão à arco e de cadinhos (c) e molde (d) de cobre comumente utilizados nestes fornos.	37
Figura 9 – Esquema do processo de revestimento à laser.	39
Figura 10 - Procedimento para obtenção da amostra a verde.	42
Figura 11 - Balança de alta precisão Shimadzu modelo SMK-401.....	43
Figura 12 - Microdurômetro Buehler, modelo Wilson VH1102.....	45
Figura 13 - Difratoograma da liga AgAlNbTiZn produzida através de fusão à arco elétrico.	50
Figura 14 - Imagens de MEV por elétrons retroespalhados da liga AgAlNbTiZn produzida por fusão à arco apresentando uma (a) visão geral da liga e os (b) detalhes da microestrutura.	52
Figura 15 - Difratoograma da liga AgAlNbTiZn sinterizada à 580°C por 6 horas e os respectivos padrões das fases encontradas.....	53
Figura 16 - Difratoograma da liga AgAlNbTiZn para tratamentos térmicos a 580°C com permanências de 6, 12 e 24 horas.	54
Figura 17 - Diagrama de fases Ag-Al.....	54
Figura 18 - Diagrama de fases Ag-Zn.....	55
Figura 19 - Difratoograma da liga AgAlNbTiZn para tratamentos térmicos a 750°C com permanências de 6, 12 e 24 horas.	56
Figura 20 - Difratoograma da liga AgAlNbTiZn sinterizada a 580°C e 750°C por 24 horas.	57

Figura 21 - Diagrama de fases Nb-Ti	58
Figura 22 - Difratoograma da liga AgAlNbTiZn tratada à 750°C por 24 horas e por 15 dias.....	59
Figura 23 - Difratoograma da liga AgAlNbTiZn tratada a 750°C por 24 horas com resfriamento lento (RL), resfriamento rápido (RR).	60
Figura 24. Difratoograma da liga AgAlNbTiZn tratada à 750°C e à 850°C, ambas com permanência de 24 horas.	61
Figura 25 - Difratoograma da liga AgAlNbTiZn para os tratamentos à 750°C e 1000°C com permanência de 24 horas.	62
Figura 26 - Difratoograma da liga AgAlNbTiZn para o tratamento térmico à 1200°C com permanência de 24 horas e padrão do intermetálico Nb ₃ Al.....	63
Figura 27 - (a) Visão geral e (b) em detalhes da microestrutura e (c) mapeamento composicional da liga AgAlNbTiZn tratada termicamente a 580°C por 24 horas.	68
Figura 28 - Visão em detalhes da microestrutura e pontos onde foram feitas as medidas de EDS da liga AgAlNbTiZn tratada termicamente a 750°C por 24 horas.	69
Figura 29 – Microestrutura da liga AgAlNbTiZn sinterizada à (a) 580°C e (b) 750°C por 24 horas.	71
Figura 30 - Imagem da microestrutura da liga AgAlNbTiZn sinterizada à 750°C por 24 horas feitas por MEV com elétrons retroespalhados destacando as estruturas de TiAl agulhadas na interface com Nb e arredondas quando embebidas na matriz.....	72
Figura 31 - Microestrutura da liga AgAlNbTiZn para tratamento térmico à 750°C por 15 dias apresentando destaques para (a) as diferentes microestruturas da liga e (b) (c) seus respectivos detalhes.	73
Figura 32 - Imagem de MEV por elétrons retroespalhados da liga AgAlNbTiZn tratada à 750°C por 24 horas e resfriada rapidamente apresentando uma (a) visão geral das diferentes microestruturas e (b) (c) (d) destacando a (1) diferença entre grãos finos e grosseiros de TiAl e a (2) interface deste com o Nb.	74
Figura 33 - Imagem de MEV por elétrons retroespalhados da liga AgAlNbTiZn tratada à 850°C por 24 horas demonstrando uma (a) visão geral e (b) (c) em destaque da microestrutura desta	75

Figura 34 - (a) Pontos utilizados para medida por EDS e (b) mapeamento composicional da liga AgAlNbTiZn sinterizada a 850°C por 24 horas.....	76
Figura 35 - Microestrutura da liga AgAlNbTiZn para o tratamento à 1000°C por 24 horas (a) (b) demonstrando uma visão geral da liga e (c) (d) (e) evidenciando as diferentes microestruturas.....	77
Figura 36 - (a) Análise composicional por EDS da liga AgAlNbTiZn sinterizada a 1000°C por 24 horas e (b) pontos utilizados para medida.	78
Figura 37 - Curva de tensão de engenharia x deformação de engenharia da liga AgAlNbTiZn sinterizada a 580° por 24 horas.....	80
Figura 38 - Curvas tensão de engenharia x alongamento específico das ligas tratadas à 750°C com tempos de permanência variados.....	81
Figura 39 - Curvas tensão de engenharia x alongamento específico das ligas tratadas à 750°C por 24 horas com resfriamentos rápido e lento.	82
Figura 40 - Curva de tensão de engenharia x alongamento específico da liga AgAlNbTiZn sinterizada à 850°C e à 1000°C, ambas com permanência de 24 horas.	83
Figura 41 - Curva de tensão de engenharia x alongamento específico da liga AgAlNbTiZn sinterizada à 580°C, 750°C, 850°C e 1000°C por 24 horas.	84
Figura 42- Difractograma das ligas AgAlNbTiZn e AgAlTiZn tratadas à 750°C por 24 horas.	87
Figura 43 – Micrografia apresentando uma visão geral da liga AgAlTiZn para tratamento térmico à 750°C por 24 horas.	88
Figura 44 - Imagem de MEV por elétrons retroespalhados da microestrutura da liga AgAlTiZn sinterizada à 750°C por 24 horas destacando os diferentes tamanhos de grãos de TiAl.....	89
Figura 45 - Análise composicional por EDS da liga AgAlTiZn sinterizada a 750°C por 24 horas.....	90
Figura 46 - Curva tensão de engenharia x alongamento específico das ligas AgAlNbTiZn e AgAlTiZn sinterizadas à 750°C por 24 horas.	91

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Valores dos padrões dos parâmetros termodinâmicos para classificação de uma liga como alta entropia.	41
Tabela 2 - Parâmetros termodinâmicos calculados para diversas composições	47
Tabela 3 - Pontos de medidas da técnica de EDS e suas composições para a liga AgAlNbTiZn produzida por fusão à arco.	51
Tabela 4 - Massa específica da liga AgAlNbTiZn sinterizada à 750°C com tempos de permanência variados.	65
Tabela 5 - Densidades e nível de densificação das ligas tratadas à 750°C por 24 horas variando a taxa de resfriamento e tamanho de partículas de Nb.	66
Tabela 6 - Pontos de medidas da técnica de EDS e suas composições para a liga AgAlNbTiZn sinterizada a 580°C por 24 horas.	68
Tabela 7. Pontos de medidas da técnica de EDS e suas composições para a liga AgAlNbTiZn sinterizada a 750°C por 24 horas.	70
Tabela 8 - Pontos de medidas da técnica de EDS e suas composições para a liga AgAlNbTiZn sinterizada a 850°C por 24 horas.	76
Tabela 9 - Pontos de medidas da técnica de EDS e suas composições para a liga AgAlNbTiZn sinterizada à 1000°C por 24 horas.	78
Tabela 10 - Microdurezas das fases presentes na liga AgAlNbTiZn tratada à 750°C com tempos de permanência variados.	80
Tabela 11 - Propriedades das LAE para tratamentos térmicos à 580°C, 750°C, 850°C e 1000°C com permanência de 24 horas.	85
Tabela 12 - Pontos de medidas da técnica de EDS e suas composições para a liga AgAlTiZn sinterizada a 750°C por 24 horas.	90
Tabela 13 - Parâmetros termodinâmicos da liga AgAlTiZn.	91

Lista de Siglas e Abreviaturas

LAE – Ligas de Alta Entropia

g – gramas, unidade de massa, equivalente a 10^{-3} Kg;

°C – grau Celsius, unidade de temperatura;

N – newton, unidade de força

Pa – pascal, equivale a força de 1 N aplicada uniformemente sobre a superfície de 1 m²;

MPa – mega pascal, unidade de pressão e tensão;

mm² – milímetro quadrado, unidade de área;

MEV – Microscopia eletrônica de varredura;

DRX – difração de raios X;

LRC – limite de resistência à compressão

Å – angstrom, unidade de medida de comprimento, equivale a $1 \text{ Å} = 10^{-10}$ m;

kV – quilovolts, unidade tensão elétrica, equivale a 10^3 Volts;

EDS - Energy Dispersive Spectroscopy

EPR – Energia Potencial de Rede

VEC – Valence Elétron concentration

δ – Incompatibilidade de tamanho atômico

ΔH_{mix} – entalpia de mistura

ΔS_{mix} – entropia de mistura

ΔS_{conf} - entropia configuracional

Ω – parâmetro de relação entre entalpia e entropia

$\Delta\chi$ – incompatibilidade de eletronegatividade

BMG – bulk metal glasses

Sumário

1.	Introdução.....	16
2.	Design de ligas de alta entropia.....	19
2.1.	Estabilização de fases	19
2.2.	Efeitos principais das LAE.....	21
2.2.1.	Alta entropia	22
2.2.2.	Difusão Lenta	27
2.2.3.	Efeito de distorção da rede.....	29
2.2.4.	Efeito Coquetel.....	30
2.3.	Parâmetros para formação de solução sólida:.....	31
2.3.1.	Incompatibilidade de tamanho atômico	31
2.3.2.	Entropia de mistura	33
2.3.3.	Entalpia de mistura.....	34
2.3.4.	Incompatibilidade de eletronegatividade	34
2.3.5.	Concentração de elétrons de Valencia.....	35
2.3.6.	Parâmetro Ω	35
3.	Processos DE manufatura de lae	36
3.1.	Fusão à arco	36
3.2.	Moagem de Alta Energia (<i>Mechanical Alloying</i>).....	37
3.3.	Revestimento à laser	38
3.4.	Metalurgia do pó	39
4.	Metodologia:.....	41
4.1.	Cálculos de predição da LAE:.....	41
4.2.	Rotas de manufatura das LAE	41
4.3.	Técnicas de caracterização das LEA.....	43
4.4.	Ensaio mecânicos	45
4.4.1.	Ensaio de Dureza.....	45

4.4.2. Ensaio de Compressão	46
5. Resultados.....	47
5.1. Parâmetros Termodinâmicos	47
5.2. Liga AlAgNbTiZn produzida por fusão à arco.....	49
5.3. Liga AlAgNbTiZn produzida por metalurgia do pó.....	52
5.3.1. Difração de raios X.....	52
5.3.2. Massa específica.....	64
5.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X	66
5.3.4. Propriedades Mecânicas	78
5.3.5. Liga Composicionalmente Complexa (CCA)	85
5.4. Liga AgAlTiZn.....	87
6. Conclusões.....	93
7. Referências Bibliográficas	95

1. INTRODUÇÃO

Ligas metálicas convencionais geralmente possuem apenas um elemento principal ou dominante. Porém, em 2004, dois pesquisadores, Jien-Wei Yeh e Brian Cantor, de modo independente, foram pioneiros ao quebrar esta tradicional concepção de ligas, dando início a um novo conceito, que são as ligas com elementos multiprincipais ou como também conhecidas, ligas de alta entropia (LAE) (YEH, 2016). As ligas de alta entropia (LAE) são definidas como ligas que contêm ao menos 5 elementos principais com porcentagens atômicas variando de 5 a 35% (MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014). Outra definição de LAE é baseada na entropia configuracional, em que nessas ligas os valores desta devem ser superiores a $1,5R$, sendo R a constante universal dos gases (GAO, 2015; MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014).

Algumas LAE são frágeis, difíceis de se processar e analisar por possuírem complexas microestruturas, contendo vários intermetálicos como fases principais (YEH, 2016). Por essa razão o estudo das ligas de alta entropia foi desencorajado, pelo fato de que quanto maior o número de elementos adicionados a uma liga, maior a probabilidade de fases ou compostos intermetálicos serem formados, de acordo com diagramas de equilíbrio termodinâmico (YEH, 2016). No entanto, após os estudos de Cantor e Yeh, que provaram o contrário, as LAE vêm atraído a atenção da comunidade científica e do setor industrial. A atração das ligas de alta entropia se deve às suas propriedades mecânicas excepcionais à temperatura ambiente e em altas temperaturas, e excelente resistência a corrosão, comparáveis as superligas (GAO, 2015; GUO; LIU, 2011; MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014; MIRACLE, 2015). Além disso, possuem boa estabilidade térmica, alta dureza, excelente resistência ao desgaste e propriedades elétricas e magnéticas distintas (ALANEME; BODUNRIN; OKE, 2016). As ligas de alta entropia possuem uma ampla gama de possíveis aplicações devido à sua natureza metalúrgica, que impacta diretamente em suas raras combinações de propriedades (MARY; NAGALAKSHMI; EPSHIBA, 2015; ALANEME; BODUNRIN; OKE, 2016).

Uma destas aplicações pode ser na indústria de transporte e energia, graças à possibilidade de obtenção de alta resistência aliada à baixa densidade, além da

capacidade de suportar condições de operações extremas requeridas neste setor, como aquecimento por fricção, que ocorre em superfícies de aeronaves e compressores dos motores das turbinas de jatos. A alta dureza, resistência ao desgaste e à corrosão dessas ligas também as tornam candidatas ao uso para proteção superficial de ferramentas e componentes de máquinas. Além disso, encontram-se aplicações como revestimentos utilizados na indústria eletrônica, para suprimir interferências de campos eletromagnéticos e para atuar como barreira de interdifusão do Cu e do Si, que são importantes componentes eletrônicos. Este último tipo de aplicação se deve à capacidade das LAE de atuar como barreira de difusão, como observado nas ligas AlCrTaTiZr e NbSiTaTiZr que apresentaram altas temperaturas de resistência à interdifusão do Cu e do Si, possuindo apenas finas camadas da ordem de nanômetros, tornando as potenciais aplicações em dispositivos microeletrônicos (CHIKUMBA; RAO, 2015 ; GAO *et al.*, 2016).

Componentes de setores industriais que atuam em altas temperaturas também são potenciais aplicações para as LAE, já que estas ligas possuem boas propriedades mecânicas nestas condições. Ligas de alta entropia refratárias como o MoNbTaVW, HfNbTaTiZr e CrNbTiVZr, que possuem estruturas cúbicas de corpo centrado (CCC), são um exemplo de LAE que apresentam esta característica, sendo que esta última apresenta uma deformação de aproximadamente 50% sem fraturar durante a compressão à temperaturas superiores à 1300°C, além de exibir um alto limite de escoamento e de resistência à compressão (GAO *et al.*, 2016)

No trabalho de Cantor *et al.*, 2004, duas ligas com composições equimolares foram produzidas. Sendo uma amostra com 20 elementos (Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, W, Mo, Nb, Al, Cd, Sn, Pb, Bi, Zn, Ge, Si, Sb, e Mg) e outra com 16 elementos (Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, W, Mo, Nb, Al, Cd, Sn, Pb, Zn e Mg), onde se observou a formação de várias fases, porém com predominância de uma fase equiatômica cúbica de face centrada (CFC) de CoCrFeMnNi. Então, foi proposta uma liga equiatômica com esta composição, na qual foram estudadas as propriedades e várias possibilidades de adições de elementos. Uma importante conclusão foi obtida deste estudo, pois foi constatado que o número de fases formadas é sempre significativamente menor que aquele previsto pela regra de fases de Gibbs em condições de solidificação fora de equilíbrio termodinâmico (YEH, 2016).

Já Jien-Wei Yeh acreditava que a alta entropia de mistura devida ao grande número de componentes reduziria o número de fases (YEH, 2016). Então, em

colaboração com outros pesquisadores preparou-se, através da técnica de fusão à arco, cerca de 40 tipos de ligas equiatômicas, cada uma com 59 elementos, e foram analisadas suas respectivas durezas, microestruturas e resistências à corrosão (YEH, 2016). Um grupo de 20 destas ligas contendo Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Zr, Pd e Al foi escolhido e estudado na dissertação de mestrado de K. S. Huang, onde obteve-se altas durezas, com valores compreendidos entre 590 a 890 HV, cujas quais foram atribuídas a grandes distorções na rede (YEH, 2016). Estas ligas também apresentaram boa resistência à corrosão em soluções de HCl, H₂SO₄, HNO₃ e HF, nas quais as ligas foram imersas por 24 horas. Esta resistência foi referida como sendo devida à baixa energia livre de Gibbs, advinda da alta entropia de mistura, e a adição de elementos apassivadores como o Mo e o Cr. Estes resultados sugeriram os efeitos de baixa difusão e grande distorção da rede como conclusão (YEH, 2016).

A alta entropia destas ligas proporciona uma lenta difusão, ocasionada pela desordem dos átomos, o que corrobora para a melhora da resistência mecânica e da resistência à corrosão (MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014). Devido à alta entropia de mistura, as LAE predominantemente consistem de fases cúbicas de corpo centrado, cúbicas de face centrada, ou soluções sólidas de fases CCC+CFC, ao invés de várias fases complexas ou intermetálicos, embora estes também possam ser formados (ALANEME; BODUNRIN; OKE, 2016; GUO; LIU, 2011). Geralmente, as ligas de alta entropia com estruturas CFC exibem baixa resistência mecânica e alta plasticidade, enquanto LAE com estruturas CCC mostram elevada resistência mecânica e pouca plasticidade (ALANEME; BODUNRIN; OKE, 2016). Para se projetar uma liga de alta entropia vários parâmetros teóricos devem ser levados em conta, como a incompatibilidade de tamanho atômico, a entalpia e a entropia de mistura, a incompatibilidade de eletronegatividade, entre outros (GUO; LIU, 2011).

Baseado no exposto, esse trabalho tem como proposta explorar a formação de uma liga de composição AgAlNbTiZn, que visa obter um composto com as características de liga de alta entropia. Assim, serão apresentados os cálculos de predição para LAE e suas propriedades mecânicas em função dos tratamentos térmicos.

2. DESIGN DE LIGAS DE ALTA ENTROPIA

Ao longo das últimas décadas após a descoberta das ligas de alta entropia, surgiram vários trabalhos experimentais em conjunto com o desenvolvimento de aproximações e modelos para prever as propriedades e formação de novas LAE. Para guiar as atividades experimentais o uso destes modelos tem se tornado cada vez mais comum (MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014; TODA-CARABALLO; RIVERA-DÍAZ-DEL-CASTILLO, 2016). Os resultados de grande parte dos artigos publicados nesta área indicam que a formação de uma única solução sólida nestas ligas é decidida pela escolha dos elementos componentes desta (MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014; TODA-CARABALLO; RIVERA-DÍAZ-DEL-CASTILLO, 2016).

Primeiramente será exposto o conceito de estabilização de fases, que teoricamente deveria ser aplicado pela alta entropia de mistura na energia livre de Gibbs, favorecendo assim a formação de solução sólida em uma liga de elementos multiprincipais. Em seguida os parâmetros termodinâmicos para auxiliar no projeto das LAE serão expostos, bem como os principais efeitos presentes neste tipo de liga, que irão influenciar nas suas propriedades, rotas de processamento e consequentes aplicações.

2.1. Estabilização de fases

Segundo a regra de formação de fases de Gibbs, apresentada na equação (1), em um sistema o número máximo de fases em equilíbrio (P), contendo um certo número de elementos (C) à pressão constante, é restringido pelo número de graus de liberdade (F). Em ligas de alta entropia, o número de fases é significativamente menor do que o número máximo esperado pela regra de fases, sugerindo que a alta entropia configuracional favorece a formação de fases de solução sólida e restringe a formação de um grande número de fases. Além disso, como a difusividade neste tipo de liga é baixa, a cinética de formação de fases também é reduzida (MACHLIN, 2007; MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014).

$$P + F = C + 1 \quad (1)$$

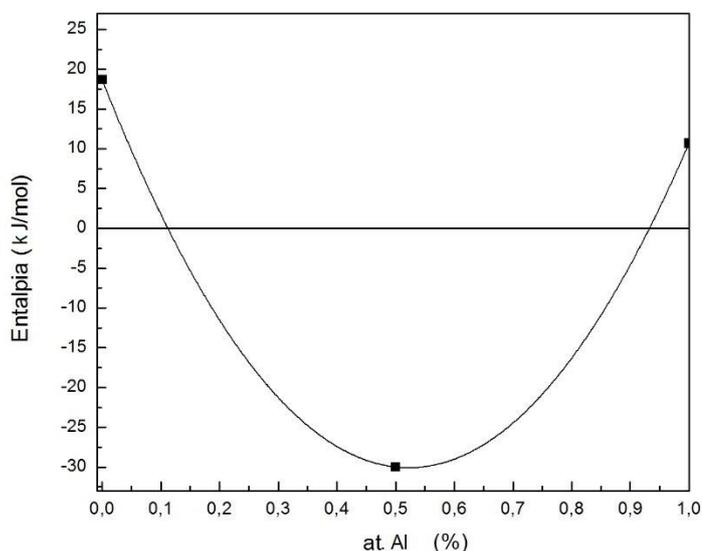
A estabilidade de uma fase se dá quando a energia livre de Gibbs apresenta o menor valor possível, sendo esta uma competição entre entalpia, entropia e outros termos, como a energia de deformação. A equação (2) exemplifica as variáveis da energia livre de Gibbs de uma mistura em ligas de alta entropia (MIRACLE *et al.*, 2014; OTTO *et al.*, 2013). Nas LAE há uma competição entre a energia livre de Gibbs da solução sólida (ΔG^{LAE}) e a energia livre de Gibbs de compostos intermetálicos binários (ΔG^{AxBy}), sendo formada a fase que apresentar o menor valor de energia livre. O termo ΔG^{AxBy} (Equação (3)) é dominado pela entalpia de formação (ΔH_f^{AxBy}), já que a variação de entropia para a formação de compostos (ΔS_f^{AxBy}) é geralmente pequena (MIRACLE *et al.*, 2014). ΔS_f^{AxBy} pode ser aproximado como $\Delta H_f^{AxBy} / 10^4$, possibilitando assim a estimativa da energia livre de formação. Já enquanto a energia livre de Gibbs da solução sólida da LAE é dada pela forma geral de energia livre de Gibbs de uma mistura, sendo assim representada pela mesma equação (Equação (2)) (MIRACLE *et al.*, 2014).

$$\Delta G^{LAE} = \Delta H_{mix}^{LAE} - T\Delta S_{conf} \quad (2)$$

$$\Delta G^{AxBy} = \Delta H_f^{AxBy} - T\Delta S_f^{AxBy} = \Delta H_f^{AxBy} (1 - T / 10^4) \quad (3)$$

ΔH_{mix}^{HEA} representa a entalpia de mistura, sendo que os valores para ligas binárias equimolares são conhecidos e listados (TAKEUCHI; INOUE, 2005). Sendo assim, pode-se estimar ΔH_{mix}^{HEA} para outras composições em função da fração atômica de um elemento (X_i). Esta estimativa pode ser através de um gráfico, como exemplo, na Figura 1 é apresentada a curva de entalpia para a liga Al-Ti, ajustando-se uma parábola que passa por ΔH_{mix} em $X = 0,5$, que é o valor listado, e pelos valores de entalpia de fusão dos elementos puros, em $X = 0$ (elemento A puro) e $X = 1$ (elemento B puro) (MIRACLE *et al.*, 2014).

Figura 1 - Curva de entalpia por concentração da liga Al-Ti..



Fonte: (TAKEUCHI; INOUE, 2005; Webelements)

Logo, como todos os valores das Equações (2) e (3) são aproximáveis, é possível estimar-se quais fases terão maior estabilidade, as intermetálicas ou as soluções sólidas (MACHLIN, 2007; MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014).

2.2. Efeitos principais das LAE

As propriedades e microestruturas das ligas de alta entropia são afetadas por vários fatores, onde quatro destes são os principais. Termodinamicamente o fator predominante se trata da propriamente dita alta entropia, que atua na redução de complexidade das fases formadas (YEH, 2013). Já o fator relacionado a cinética é o efeito de difusão lenta, que aumenta o tempo para transformações de fases. Ocorre também o efeito de distorção na rede, que estruturalmente pode alterar as propriedades mecânicas. As ligas de alta entropia geralmente apresentam valores de propriedades superiores aos previstos pela regra das misturas, sendo este fator devido ao último efeito principal das LAE, o efeito coquetel que será explicado no item 2.2.4 (YEH, 2013).

2.2.1. Alta entropia

As LAE são denominadas dessa forma em razão ao efeito de alta entropia, que é advinda da estatística de Boltzmann. A entropia de mistura total, que é o termo que realmente definirá a estabilidade da LAE, possui quatro contribuições: vibracional, eletrônica, magnética e configuracional, sendo a contribuição desta última dominante sobre as demais (MIRACLE *et al.*, 2014; MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014). Como ressaltado anteriormente, neste tipo de liga, a entropia configuracional (ΔS_{conf}), que está relacionada ao ordenamento dos átomos, deve exibir um valor superior à $1,5R$, e é definida pela Equação (4) (MIRACLE *et al.*, 2014; MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014).

$$\Delta S_{conf} = -k \ln w \quad (4)$$

Onde w é o número de possibilidades para a mistura entre partículas e k é a constante de Boltzmann. De forma a apresentar a entropia configuracional por mol para a formação de uma solução sólida, faz-se produto da constante de Boltzmann (k) pelo número de Avogadro, obtendo-se o valor de $8,314 \text{ J/K mol}$, que nada mais é do que a constante universal dos gases (R). De forma probabilística o logaritmo de w ($\ln w$) da equação (4) pode ser representado em função da fração molar de cada elemento (X_i) como $\sum_{i=1}^n X_i \ln X_i$, obtendo-se assim a equação (5) (MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014; YEH *et al.*, 2004).

$$\Delta S_{conf} = -R \sum_{i=1}^n X_i \ln X_i \quad (5)$$

Desta forma, considerando uma liga equiatômica no estado de solução sólida ou no estado líquido a entropia configuracional pode ser calculada de acordo com a equação (6), onde n é o número de elementos presentes na liga (MIRACLE *et al.*, 2014; MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014; YEH *et al.*, 2004).

$$\Delta S_{conf} = k \cdot \ln w = -R \left(\frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \dots + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} \right) = R \ln n \quad (6)$$

Na Equação (6) a fração molar de cada elemento (X_i) é representada por $1/n$. Sendo assim, o maior valor de entropia configuracional ocorre em composições equiatômicas. Logo, LAE são favoráveis neste tipo de composição, porém não são limitadas à estas. Para ligas equiatômicas constituídas por 5 e 13 elementos, a entropia configuracional é igual a $1,61R$ e $2,57R$, respectivamente. Porém, é recomendado adotar como alta entropia quando $\Delta S_{conf} \geq 1,5R$, devido a este valor representar uma quantidade de entropia configuracional grande o suficiente para competir com a entalpia de formação de intermetálicos fortes (MIRACLE *et al.*, 2014; MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014).

É importante ressaltar que em ligas contendo 5 componentes com uma grande diferença entre as frações molares dos elementos, como por exemplo $X_a = X_b = 0,35$, $X_c = 0,20$ e $X_d = X_e = 0,05$, a entropia configuracional será de $1,36R$, que é menor do que ΔS_{conf} de uma liga equimolar de 4 elementos ($1,39R$). Logo, uma liga com estas frações molares não é considerada como uma LAE (MIRACLE *et al.*, 2014; MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014).

Outra contribuição para a entalpia de mistura é a entropia vibracional ou entropia térmica, que é devida à incerteza da posição exata dos átomos, já que os átomos de um sólido estão em um movimento contínuo em relação às suas posições de equilíbrio, em qualquer temperatura finita. A entropia térmica para o sólido monoatômico de Einstein pode ser calculada através da Equação (7) (MACHLIN, 2007; MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014).

$$\Delta S_T = 3Nk \left[\ln \left(\frac{T}{\theta_E} \right) \right] \quad (7)$$

Onde N é o número de átomos do sistema, T é a temperatura em Kelvin e θ_e é a temperatura de Einstein, posteriormente sendo igualada a temperatura de Debye (θ). É importante notar que o modelo de Einstein é uma aproximação ineficaz dos modos vibracionais de um sólido, sendo válida apenas para temperaturas acima de θ_e . Já o modelo sugerido por Debye é uma aproximação mais realística, porém ainda inadequada (MACHLIN, 2007; SWALIN, 1962). No modelo de Debye assume-se que o cristal tem um espectro de vibração variando de ν_l a ν_m , no qual ν_m é a frequência

máxima permitida, sendo esta distribuição dependente da temperatura. Conforme a temperatura aumenta, a distribuição move-se para a extremidade superior. Na temperatura de Debye (θ), definida pela Equação (8) em que h é a constante de Planck, todas as frequências estarão próximas a ν_m , sendo que acima desta temperatura a aproximação de Einstein é válida. A entropia vibracional no modelo de Debye para altas temperaturas está apresentada na Equação (9), na qual a frequência do oscilador varia de ν a ν' (SWALIN, 1962).

$$\theta = \frac{h\nu_m}{k} \quad (8)$$

$$\Delta S_T = 3R \ln\left(\frac{\nu}{\nu'}\right) \quad (9)$$

A entropia eletrônica é devida à incerteza de ocupação de níveis eletrônicos, já que os elétrons podem ser excitados por energia térmica e ocupar níveis de Fermi, gerando assim uma contribuição para a entropia total do sistema. Geralmente esta contribuição é muito pequena e comumente negligenciada (MACHLIN, 2007).

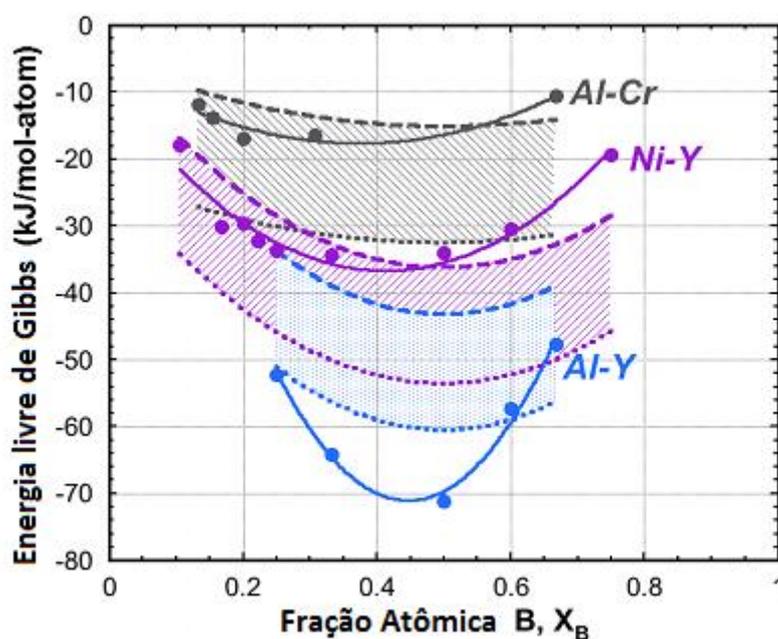
Já a entropia magnética é derivada do momento magnético líquido, podendo ter vetores alinhados em uma direção, como nos materiais ferromagnéticos, ou orientados randomicamente, como nos paramagnéticos. Nos ferromagnéticos a entropia magnética é zero, pois não há incertezas sobre a orientação dos vetores de momento magnético. No caso dos paramagnéticos a entropia magnética pode ser calculada através da Equação (10), onde J é o número quântico de spin líquido de um átomo (MACHLIN, 2007).

$$S_{mag} = Nk \ln(2J + 1) \quad (10)$$

Recapitulando, a entropia de mistura pode ser aproximada pela entropia configuracional, devido à sua dominância. Sendo assim, a Figura 2 apresenta uma curva de energia livre de Gibbs por composição para alguns sistemas com composição A_xB_y , sendo A e B os elementos e x e y suas respectivas estequiometrias, comparadas à compostos intermetálicos. São comparadas ligas

binárias à base de Al, Cr, Ni e Y com seus respectivos intermetálicos com o objetivo de analisar a estabilidade das fases provocada pela variação nas frações atômicas (MIRACLE *et al.*, 2014).

Figura 2 - Diagrama de energia livre de Gibbs por composição de sistemas da forma A_xB_y com Al-Cr, Ni-Y e Al-Y como componentes.



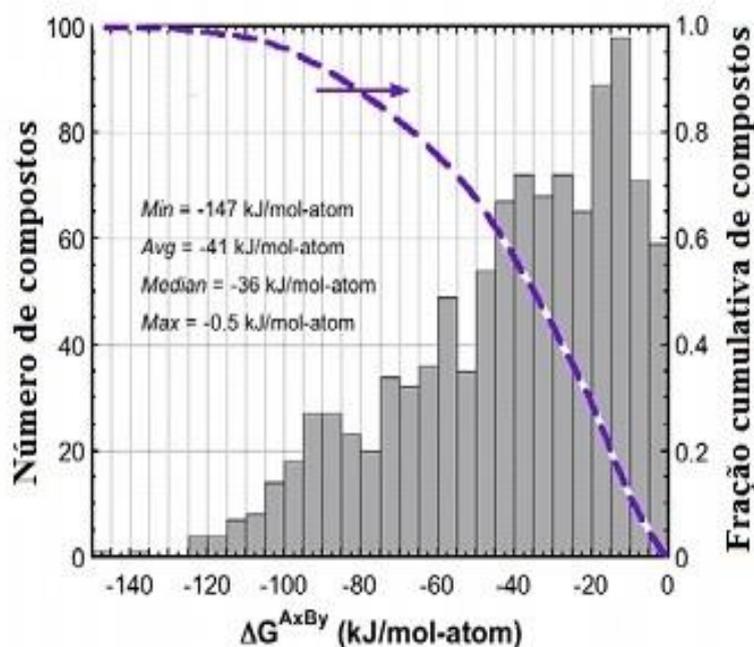
Fonte: Adaptado de (MIRACLE *et al.*, 2014).

Na Figura 2 a energia livre da solução sólida foi calculada para temperaturas de 300 K e 1300 K através da equação (2) e a dos intermetálicos pela Equação (3). Sendo que a ΔS_{conf} desta foi calculada através da equação (6) considerando-se um valor médio para as entropias configuracionais com 5 e 13 elementos. Já, a entalpia de mistura foi calculado utilizando os valores obtidos na literatura (MIRACLE *et al.*, 2014; TAKEUCHI; INOUE, 2005). Os pontos na figura são ΔG^{AxBy} para os compostos intermetálicos e a linha sólida é um ajuste para estes pontos. As linhas pontilhadas mostram ΔG^{LAE} de 300K a 1300K, sendo estes os limites superiores e inferiores, respectivamente (MIRACLE *et al.*, 2014).

Com a finalidade de estimar o potencial destabilizador da formação de intermetálicos em ligas de alta entropia, Miracle e colaboradores (2014), avaliaram mais de 1000 compostos binários. Na Figura 3 apresenta-se um histograma de valores de ΔG^{AxBy} a 300 K, sendo que para 1300 K o resultado é basicamente o

mesmo, pois ΔS^{AxBy} tem uma contribuição ínfima na energia livre dos compostos intermetálicos, logo a temperatura não tem grande influência na formação destes (MIRACLE *et al.*, 2014).

Figura 3 - Histograma de número de compostos por energia livre de Gibbs.



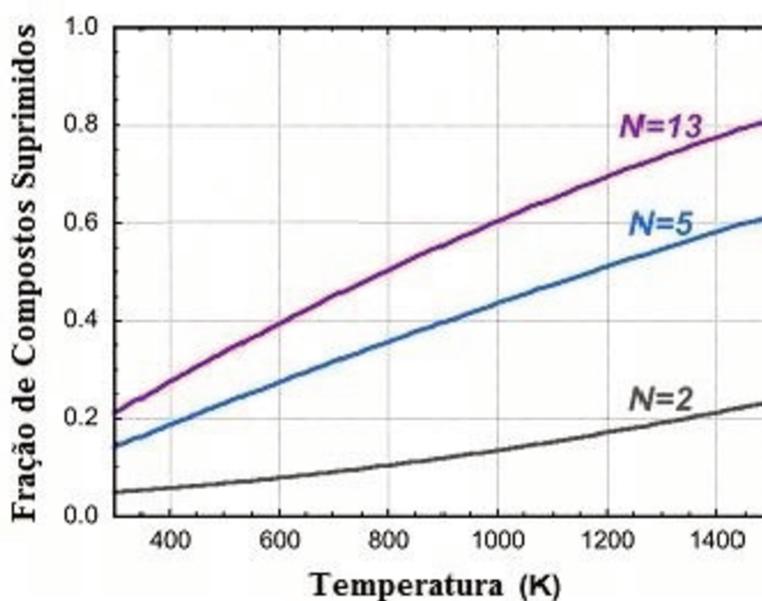
Fonte: Adaptado de (MIRACLE *et al.*, 2014).

Pode-se observar, a partir da Figura 3, que com valores de energia livre de Gibbs maiores a formação de intermetálicos é favorecida, e com valores baixos, estes são suprimidos, sendo neste último caso, preferencial a formação de soluções sólidas (MIRACLE *et al.*, 2014). Uma análise complementar de compostos intermetálicos suprimidos nas LAE também foi feita por Miracle e colaboradores, (2014), e está apresentada na Figura 4. Nota-se a partir desta que, com o aumento do número de elementos e temperatura, maior é o número de compostos intermetálicos suprimidos. A partir desta análise, contata-se que de 15% a 20% dos compostos intermetálicos são instáveis a 300 K em ligas contendo 5 e 13 elementos, contra 5% nas ligas binárias nesta mesma temperatura. A 600 K a supressão de intermetálicos é de 20 a 32% nas LAE em relação às ligas binárias. Como a contribuição da entropia na energia livre de Gibbs das LAE é proporcional a temperatura, conforme esta última aumenta, maior será o efeito da entropia. Sendo

assim, a 1500 K cerca de 40% a 60% dos intermetálicos são suprimidos em relação às ligas com dois elementos (MIRACLE *et al.*, 2014).

Nestes métodos de previsão de estabilidade de fases apresentados há uma incerteza no cálculo de ΔG^{LAE} , pois ΔH_{mix} é calculado através de um método de simulação chamado modelo de Miedema (MIEDEMA; DE CHÂTEL; DE BOER, 1980) que apresenta um erro difícil de quantificar, com um valor mínimo de 5%. Porém estes cálculos servem como um guia para trabalhos experimentais, indicando as tendências de formação de fases (MIRACLE *et al.*, 2014).

Figura 4 - Fração de compostos suprimidos por temperatura para ligas com 2, 5 e 13 elementos componentes.



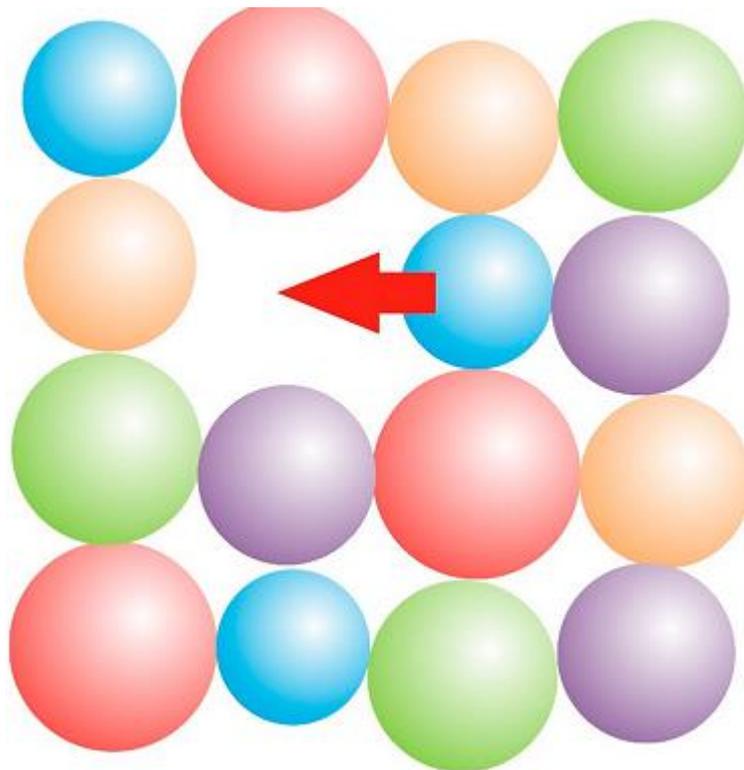
Fonte: Adaptado de (MIRACLE *et al.*, 2014).

2.2.2. Difusão Lenta

Um dos efeitos principais nas ligas de alta entropia é a difusão lenta (*Sluggish Diffusion*). Este efeito é muito importante, pois caracteriza a elevada estabilidade estrutural e resistência a altas temperaturas das LAE e favorece a formação de nanoestruturas (EiBmann *et al.*, 2017; TSAI; TSAI; YEH, 2013). Uma diferença

importante entre a difusão em LAE e ligas convencionais é a grande variedade de átomos diferentes de cada sítio da rede da solução sólida da LAE. Isto se deve ao fato de haver pelo menos 5 elementos principais em uma solução sólida, ou seja, não há um elemento solvente que domina a composição da fase, como exemplificado na Figura 5. Cada sítio tem configuração de ligação distintas entre si, pois cada um é cercado por diferentes átomos, e assim os sítios possuem energias potenciais de rede (EPR) variadas. Sendo assim, as entalpias de formação de vacâncias e de migração mudam de um sítio para outro, já que estão relacionadas a interações atômicas locais. Portanto, mudanças na cinética de difusão podem ser causadas por variações na energia potencial de rede. Além disso, a difusão pode ser dificultada por essas diferenças na (EPR) , pois regiões de baixo potencial agem como armadilhas causando um desvio do átomo para estes sítios (Eißmann *et al.*, 2017; TSAI; TSAI; YEH, 2013).

Figura 5 – Processo de difusão nas LAE inibido pelas grandes diferenças de tamanhos atômicos.



Fonte: (Eißmann *et al.*, 2017)

As equações de difusão para soluções com cinco elementos são muito complexas, então se usa uma aproximação quase-binária. Em um sistema com n

componentes, os coeficientes de interdifusão (D_{ij}^n) de um elemento em outro, são determinados a partir da extensão da segunda lei de Fick como na Equação (11), em que C_i é a concentração, t é o tempo e x é a posição (TSAI; TSAI; YEH, 2013).

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \sum_{j=1}^{n-1} \frac{\partial}{\partial x} (D_{ij}^n \frac{\partial C_i}{\partial x}) \quad (i = 1, 2, \dots, n-1) \quad (11)$$

O efeito de difusão lenta pode proporcionar várias vantagens, como aumento da temperatura de recristalização, menor crescimento de grão, facilitar a obtenção de estados supersaturados e de precipitados finos, além de melhorar a resistência à fluência. Porém, a difusão lenta pode ser um problema para o processo de sinterização (Eißmann *et al.*, 2017; YEH, 2013).

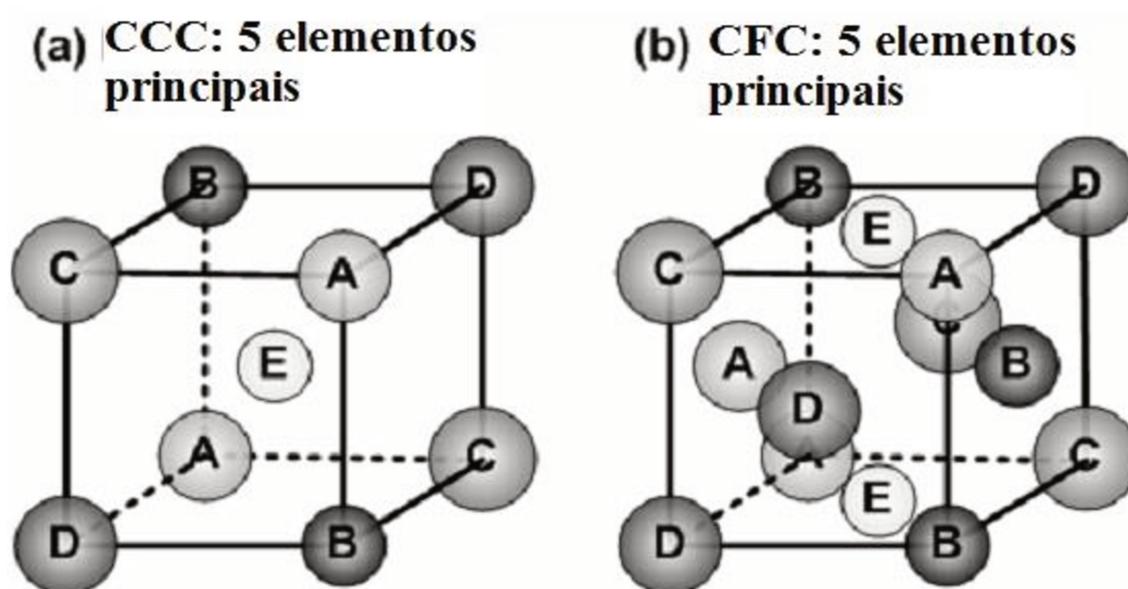
2.2.3. Efeito de distorção da rede

O efeito de distorção de rede é uma deformação em estruturas cristalinas ou amorfas que influencia as propriedades térmicas, mecânicas, ópticas, elétricas e o comportamento químico dos materiais. A distorção na rede aumenta consideravelmente a resistência mecânica e a dureza através do endurecimento de solução sólida. Além disso, reduz os efeitos causados pela temperatura nas propriedades do material, como por exemplo a diminuição da resistência mecânica em temperaturas mais elevadas. Em redes compostas por vários elementos a distorção é muito alta devido às diferenças de tamanhos atômicos entre os constituintes desta e todos átomos são considerados como solutos. Além das diferenças de tamanhos atômicos, sugere-se que as diferenças nas energias de ligação e nas estruturas cristalinas dos elementos amplifica ainda mais a distorção na rede. É esperado que a rede distorcida se colapse, transformando-se em uma estrutura amorfa, se as diferenças de tamanhos atômicos forem muito grandes, pois a energia relacionada a distorção da rede será muito alta para manter uma configuração cristalina. Nas ligas de alta entropia, os efeitos de distorção da rede melhoram a resistência térmica e elétrica, e um alto endurecimento da solução sólida (YEH 2013;VIDA, 2015; YEH, 2006).

A Figura 6 apresenta exemplos de estruturas cristalinas CCC e CFC com cinco elementos principais, baseadas nos conceitos de estruturas cristalinas

convencionais, com um ou dois elementos. Materiais com estrutura cristalina CFC apresentam menor endurecimento por solução sólida do que os com estrutura CCC. Provavelmente isto se deve ao maior número de coordenação da estrutura CFC comparado a CCC, que são respectivamente 12 e 8. Logo, na CFC a fração de átomos diferentes é menor, conseqüentemente uma menor distorção na rede e um menor endurecimento (VIDA, 2015; YEH, 2006).

Figura 6. Estruturas cristalinas CCC e CFC com cinco elementos principais.



Fonte: Adaptado de (YEH, 2006)

2.2.4. Efeito Coquetel

Dependendo da composição e do processamento, as ligas de alta entropia podem apresentar várias fases (MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014). As propriedades finais de ligas geralmente são uma contribuição geral dos constituintes desta, proporcionais às suas quantidades, distribuição, forma, contornos de fases, e propriedades de cada um dos componentes (MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014). Sendo assim, a liga terá propriedades variáveis de acordo com o número de fases e propriedades destas.

No entanto, nas LAE ocorre um efeito de melhora nas propriedades, devido à adição de pelo menos cinco elementos, denominado efeito coquetel, que proporciona um aumento nas propriedades finais em relação às previstas pela regra

das misturas (MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014). Este efeito é derivado das várias interações entre os elementos e das distorções na rede provocada pelas variações de tamanhos atômicos, caracterizadas pelas propriedades de um composto atômico, sendo que cada fase pode ser considerada como tal, já que estas são soluções sólidas de multicomponentes (MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014).

2.3. Parâmetros para formação de solução sólida:

Como as LAE são um tipo de liga que foge ao padrão das convencionais, que são formadas por um ou dois elementos majoritários, as regras de formação de solução sólida para estas não se aplicam para as ligas de alta entropia. Sendo assim, há fatores que podem auxiliar na predição da formação de solução sólida baseados no tamanho atômico, entalpia e entropia de mistura, e eletronegatividade (GUO; LIU, 2011; TROPAREVSKY *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2008).

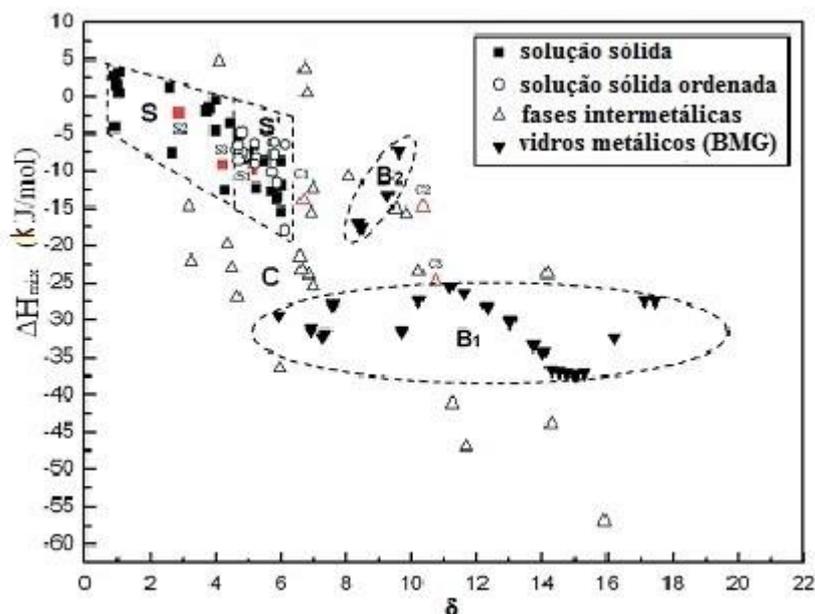
2.3.1. Incompatibilidade de tamanho atômico

A incompatibilidade ou diferença de tamanho atômico (δ) é um fator que relaciona os raios atômicos dos elementos componentes da liga. É baseado na regra de Hume-Ruthery para tamanhos atômicos, que afirma que se a diferença dos raios atômicos for maior do que 15%, é mais improvável que uma solução sólida se forme (GUO; LIU, 2011; ZHANG *et al.*, 2008). Porém, nas ligas de multicomponentes a possibilidade de os átomos ocuparem os sítios da rede da solução sólida é a mesma, sendo assim cada componente pode ser considerado como um soluto, além da grande distorção na rede causada pela diferença de raios atômicos, o que acarreta uma distinta estrutura de solução sólida das LAE comparadas as ligas convencionais. O parâmetro δ descreve o efeito da diferença de tamanho atômico nas LAE e está apresentado na Equação (12) (GUO; LIU, 2011; ZHANG *et al.*, 2008).

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^N x_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \quad (12)$$

Onde δ é a incompatibilidade de tamanho atômico, r_i é o raio atômico de cada elemento, \bar{r} é o raio atômico médio ($\sum_{i=1}^N x_i r_i$) e x_i é a porcentagem atômica de cada elemento (GUO; LIU, 2011; ZHANG *et al.*, 2008). Zhang e colaboradores (2008) estudaram o efeito da diferença de tamanhos atômicos nas LAE e observaram que quando δ é relativamente pequeno, os átomos constituintes da liga se substituem facilmente e têm possibilidades semelhantes de ocupar os sítios da rede para formar uma solução sólida, facilitando assim a formação desta. Conforme δ aumenta algumas LAE tendem a ter certos precipitados de soluções sólidas, embora ainda possuam majoritariamente uma fase com uma solução sólida como principal. Conseqüentemente a entalpia de mistura diminui relativamente, provocando a precipitação de certas fases ordenadas em algumas LAE. Estas conclusões estão evidenciadas na Figura 7 (ZHANG *et al.*, 2008).

Figura 7. Relação entre δ e ΔH_{mix} para LAE e BMG.



Fonte: Adaptado de (ZHANG *et al.*, 2008)

Na Figura 7 o parâmetro δ está amplificado 100 vezes para facilitar a análise. A área demarcada como S indica a formação de apenas soluções sólidas, enquanto

a área S' possui soluções sólidas como principais fases, porém há precipitados ordenados. Já a zona B1 e B2 representam os vidros metálicos (*bulk metal glasses* ou BMG), em que B1 são BMGs similares aos baseados em Zr e B2 possui BMGs baseados em Cu e Mg. Na área C várias fases intermetálicas são formadas (ZHANG *et al.*, 2008).

LAE formam solução sólida apenas quando δ for menor do que 8,5. Compostos intermetálicos também podem surgir. Para que isso não ocorra, sugere-se diminuir δ para valores menores que 4, enquanto mantêm-se ΔH_{mix} e ΔS_{mix} na região de formação de solução sólida (GUO; LIU, 2011).

A incompatibilidade de tamanho atômico pode acarretar a formação de fase Laves quando átomos grandes são utilizados ou átomos muito pequenos como C, H, N e B, formam compostos intersticiais (MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014). A fase Laves é uma fase formada por um preenchimento atômico mais eficiente através de um arranjo em estruturas mais ordenadas baseadas em estruturas protótipos $MgCu_2$, $MgZn_2$ e $MgNi_2$ e pode ocorrer quando δ estiver entre 1,1 e 1,6 (MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014).

2.3.2. Entropia de mistura

A entropia de mistura é um parâmetro muito importante para a formação de solução sólida, pois a menor formação de fases das LAE, segundo a regra de formação de fases Gibbs, se deve a alta entropia de mistura e a baixa difusividade dos átomos. A alta entropia melhora a formação de solução sólida, tornando a microestrutura mais simples, pois o estado de equilíbrio é aquele com menor energia livre de mistura de Gibbs, como apresenta a Equação (2) (MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014).

Abaixo do menor ponto de fusão (elemento com menor ponto de fusão) há competição entre três estados: solução sólida, fases elementais e compostos intermetálicos (MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014). A entropia de mistura é dada pela Equação (6), já que o efeito da entropia configuracional é extremamente dominante sobre as demais entropias (MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014). Para que a formação de solução sólida seja favorecida o valor de entropia de mistura deve estar entre a faixa de 11 e 19,5 J/(K.mol) (GUO; LIU, 2011).

2.3.3. Entalpia de mistura

A entalpia de mistura é utilizada para caracterizar a compatibilidade química dos componentes das LAE. É um fator que relaciona as possibilidades de reações entre os elementos. Se um elemento tiver uma alta entalpia de mistura, ou seja, possuir uma força repulsiva alta com os outros componentes, este elemento irá segregar formando uma fase elemental com pouca solubilidade nos outros elementos. No entanto, se a entalpia de mistura positiva for um pouco menor, este segregado conterá alta concentração dos demais elementos, devido a entropia de mistura, formando uma solução sólida concentrada com elemento majoritário (principal). Quanto menor a diferença entre as entalpias de misturas entre os elementos maior a possibilidade de formação de uma solução sólida simples predominante. A entalpia de mistura da liga é dada pela equação (13), onde ΔH_{ij}^{mix} é a entalpia de mistura do elemento i no elemento j. O favorecimento de formação de solução sólida se dá quando ΔH_{mix} estiver entre -22 e 7 kJ/mol (MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014; ZHANG *et al.*, 2008).

$$\Delta H_{mix} = 4 \sum_{i=1, i \neq j}^N \Delta H_{ij}^{mix} x_i x_j \quad (13)$$

2.3.4. Incompatibilidade de eletronegatividade

A incompatibilidade de eletronegatividade está relacionada a capacidade de atrair elétrons dos diferentes elementos na rede. Esta é representada pela Equação (14), onde χ_i é a eletronegatividade de Pauling do elemento i, e $\bar{\chi}$ é igual a $\sum_{i=1}^n X_i \cdot \chi_i$ (GUO e LIU, 2011).

$$\Delta\chi = \sqrt{\sum_{i=1}^n X_i (\chi_i - \bar{\chi})^2} \quad (14)$$

Quanto mais baixa for a incompatibilidade de eletronegatividade, maior a probabilidade de se formar uma solução sólida, pois a solubilidade entre soluto e solvente diminui com o aumento na diferença de eletronegatividade, já que um elemento irá atrair mais elétrons do que o outro (GUO e LIU, 2011).

2.3.5. Concentração de elétrons de Valencia

É um parâmetro utilizado para prever a estrutura cristalina da solução sólida de acordo com a Equação (15), sendo CCC com $VEC < 6,87$ e CFC com $VEC \geq 8$. Estruturas CCC e CFC mescladas são encontradas quando $6,87 \leq VEC < 8$ (ALANEME; BODUNRIN; OKE, 2016; GUO; LIU, 2011).

$$VEC = \sum_{i=1}^N x_i VEC_i \quad (15)$$

Na liga AgAlNbTiZn que será abordada neste trabalho, à temperatura ambiente, os elementos Ti e Zn, possuem estruturas hexagonais compactas, já o Al e a Ag, são CFC, enquanto o Nb possui estrutura cúbica de corpo centrado.

2.3.6. Parâmetro Ω

É um parâmetro adimensional utilizado para comparar como a entropia de mistura e a entalpia de mistura afetam a liga, e está representado pela Equação (16), onde T_m é a temperatura de fusão média dos elementos componentes da liga. Quando Ω é maior do que 1,1, considera-se que o termo da entropia é dominante em relação a entalpia e estabiliza a solução sólida (ZHANG *et al.*, 2008).

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|} \quad (16)$$

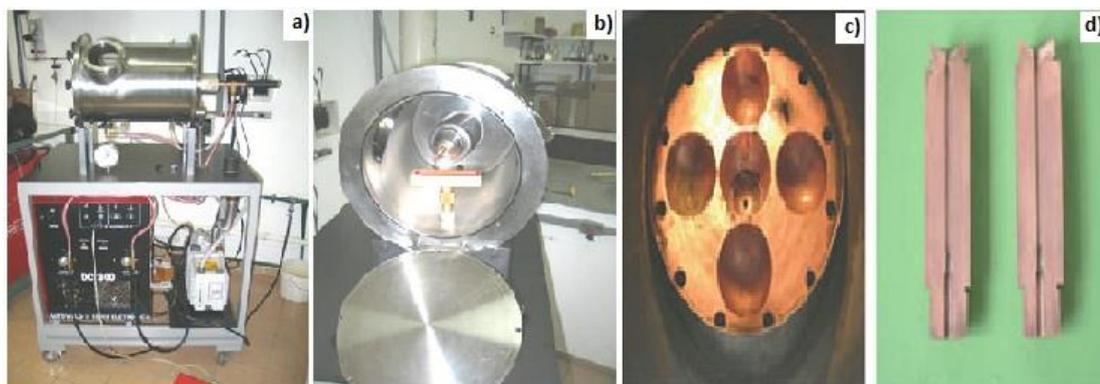
3. PROCESSOS DE MANUFATURA DE LAE

As rotas de fabricação das ligas de alta entropia mais comuns estão relacionados ao processo de moagem de alta energia seguida de uma prensagem isostática, fusão à arco e revestimento à laser (ALANEME; BODUNRIN; OKE, 2016). Essas rotas principais são baseadas na possibilidade da formação de fase líquida, uma vez que os cálculos são baseados na entalpia de fusão dos elementos. A rota de metalurgia do pó, puramente dita, não tem sido explorada pela razão dos cálculos estabelecerem a entalpia de fusão dos elementos. No entanto, esse trabalho aborda a metalurgia do pó como uma rota de processamento alternativa, vislumbrando a viabilidade de produção das LAE em escala industrial. A seguir serão abordados os processos utilizadas na manufatura das LAE.

3.1. Fusão à arco

É o processo mais comumente utilizado na produção de ligas de alta entropia. Consiste na fusão dos elementos da liga, através de um arco elétrico (ALANEME; BODUNRIN; OKE, 2016). Em seguida, a liga em estado líquido é inserida em um molde de cobre que provê altas taxas de resfriamento. Os corpos de prova obtidos por esta técnica são lingotes cilíndricos, provenientes do formato do molde. A Figura 8 apresenta uma imagem de um forno de fusão à arco e os cadinhos e moldes de cobre comumente utilizados nesta técnica (ALANEME; BODUNRIN; OKE, 2016; GAO *et al.*, 2016)..

Figura 8 – Imagem ilustrativa da vista lateral (a) e frontal de um forno de fusão à arco e de cadinhos (c) e molde (d) de cobre comumente utilizados nestes fornos.



Fonte: Adaptado (<http://www.fem.unicamp.br/~caram/fornoarc.html>); GAO *et al.*, 2016)

Por meio desta técnica é possível atingir temperaturas superiores à 3000°C, que pode ser controlada pela potência elétrica do forno. Devido às altas temperaturas, a maioria dos elementos atingem seu estado fundido, favorecendo uma mistura homogênea entre eles. Porém, esta técnica não é adequada ao se tratar de elementos de baixo ponto de ebulição, como exemplo, Zn e Mg, pois promove perdas de massa e dificuldade no controle composicional da liga (ALANEME; BODUNRIN; OKE, 2016). Além disto, a alta taxa de resfriamento desta técnica pode levar a diferenças na microestrutura, variando da superfície para o centro da amostra. Além do mais, esta rota de processamento também é caracterizada por possuir defeitos inevitáveis como trincas, segregação de elementos, tensões residuais, entre outros (ALANEME; BODUNRIN; OKE, 2016; GAO *et al.*, 2016). Ligas como AlCrNbTiV, AlCuCrFeNiCo, AlCoCrFeNiTi, GdHoLaTbY MoTaWNbV entre muitas outras são manufaturadas por esta técnica (STEPANOV *et al.*, 2015; KUZNETSOV *et al.*, 2012; TSAI *et al.*, 2010; ZHANG, *et al.*, 2014; MA, GAO, ZHANG, 2016; POULIA *et al.*, 2016)

3.2. Moagem de Alta Energia (*Mechanical Alloying*)

A moagem de alta energia é uma técnica de processamento em estado sólido de pós, definida como um processo a seco, de alta energia e com uma cominuição por moagem de bolas, que produz pós de ligas metálicas com microestruturas

extremamente finas (ALANEME; BODUNRIN; OKE, 2016; GAO *et al.*, 2016). Consiste na soldagem à frio, seguida da fratura e re-soldagem, num processo repetitivo em um moinho de bolas de alta energia. Este processo ocorre em três etapas. A primeira se dá pela inserção e mistura dos pós no moinho de bolas, para que suas granulometrias sejam reduzidas e haja homogeneização destes. Em seguida, com o objetivo de comprimir e sinterizar os pós, é feita uma prensagem isostática à quente. Tratamentos térmicos são feitos na última etapa, visando alívios de tensão interna no material, provenientes da compactação (ALANEME; BODUNRIN; OKE, 2016; GAO *et al.*, 2016).

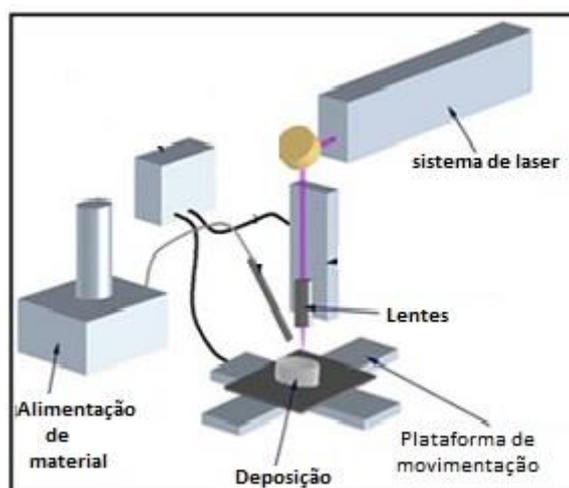
Esta técnica apresenta vantagens como uma distribuição química homogênea e utilização de materiais com menores pontos de fusão, além de possibilitar a produção da maioria dos materiais, sendo eles intermetálicos frágeis, ligas metálicas dúcteis ou compósitos. No entanto, as ligas de alta entropia produzidas através deste processo apresentam uma baixa densificação, se comparadas às obtidas por fundição, porém neste último há segregação de elementos. Além disso, na moagem de alta energia há uma desvantagem relacionada a contaminação advinda da forma de moagem e da atmosfera em que esta é feita, além de necessitar de um processo subsequente de consolidação da amostra (ALANEME; BODUNRIN; OKE, 2016; GAO *et al.*, 2016). BeCoMgTiZn, CuNiCoZnAlTi, CoCrFeNiAl, FeNiCrCo_{0,3}Al_{0,7} são algumas das diversas ligas produzidas por esta rota de processamento (CHEN *et al.*, 2013; VARALAKSHMI, KAMARAJ, MURTY, 2010; JI *et al.*, 2014; CHEN *et al.*, 2013).

3.3. Revestimento à laser

O revestimento à laser se dá através de uma fonte de calor proveniente de um feixe de energia concentrado de um laser que permite uma área de zona termicamente afetada muito pequena. Sendo assim, as chances de deformação, trincas e vazios ocorrerem é minimizada e a microestrutura proveniente deste método é refinada. O sistema de revestimento a laser consiste de uma fonte para gerar o feixe e de um conjunto de lentes para direcioná-lo e focá-lo, que irá fundir o pó proveniente de um alimentador de material e uma plataforma para movimentar a

amostra. O diagrama esquemático do processo de revestimento a laser está apresentado na Figura 9. Este processo possui como vantagens o rápido aquecimento e resfriamento, revestimentos mais uniformes e densos e menos defeitos microscópicos. São feitos por este processo revestimentos com as ligas AlFeCoCrNi e FeCoCrAlCu, por exemplo (SHON *et al.*,2015; ZHANG *et al.*,2015).

Figura 9 – Esquema do processo de revestimento à laser.



Fonte: Adaptado (GAO *et al.*, 2016)

3.4. Metalurgia do pó

A metalurgia do pó é um processo de fabricação de peças metálicas, muito similar aqueles utilizados para o processamento de materiais cerâmicos, e se caracteriza principalmente por utilizar como matérias-primas pós metálicos e não-metálicos. Além disto, neste processo há apenas presença parcial ou ausência de fase líquida. Este método possui como vantagens a confecção de peças com bom acabamento, que geralmente não necessitam de operações posteriores de usinagem, e em grande escala de produção, o que torna o processo altamente competitivo com os demais no setor industrial. Nesta técnica também há a possibilidade de se produzir ligas muito difíceis de serem confeccionadas por processos metalúrgicos convencionais, como laminação, fundição, forjamento, entre outros. Ligas constituídas por metais refratários (nióbio, tungstênio, molibdênio, etc),

são processadas através desta rota. Os materiais constituintes da liga são extremamente puros e o produto acabado pode possuir um controle rigoroso de qualidade e composição (CHIAVERINI, 2001).

O processo consiste sucintamente na mistura dos componentes em forma de pó, seguida pela compactação através da aplicação de pressão nos pós no interior de matrizes ou moldes, e na sinterização da amostra à uma temperatura abaixo da temperatura de fusão da liga (CHIAVERINI, 2001).

Este trabalho utilizará do processo de metalurgia do pó devido à aplicação em escala industrial da técnica, além da adequação à temperatura dos elementos componentes da liga, pois como o ponto de ebulição do Zn é muito abaixo do ponto de fusão do Nb e do Ti, o processo de fusão à arco não seria adequado, já que ocorreriam perdas de massa consideráveis.

4. METODOLOGIA:

4.1. Cálculos de predição da LAE:

Primeiramente, foi realizado o cálculo dos parâmetros relacionados com as ligas de alta entropia para os elementos Ag, Al, Cu, Fe, Nb, Ti, V e Zn. Para tal foram usados os seguintes parâmetros:

1. δ . – Incompatibilidade ou diferença de tamanho atômico
2. $\Delta\chi$ (%) – Incompatibilidade de eletronegatividade
3. ΔS_{mix} (J/K.mol) - Entropia de mistura
4. ΔH_{mix} (kJ/mol) - Entalpia de mistura
5. Ω – Parâmetro utilizado para comparar a entropia de mistura e a entalpia de mistura
6. VEC - Concentração de elétrons de Valencia

Na Tabela 1 apresentam-se os valores dos parâmetros termodinâmicos convencionados por Zhang *et al.*, 2008 que caracterizam a tendência de formação de solução sólida em ligas multicomponentes, formando uma liga de alta entropia.

Tabela 1 - Valores dos padrões dos parâmetros termodinâmicos para classificação de uma liga como alta entropia.

	δ	$\Delta\chi$ (%)	ΔS_{mix} (J/K.mol)	ΔH_{mix} (kJ/mol)	Ω	VEC		
Padrão	$\leq 8,5$	$\cong 0$	$11 \leq \Delta S_{mix} \leq 19,5$	$-22 \leq \Delta H_{mix} \leq 7$	$>1,1$	CCC	CCC+CFC	CFC
						$< 6,87$	$6,87 \leq VEC < 8$	≥ 8

4.2. Rotas de manufatura das LAE

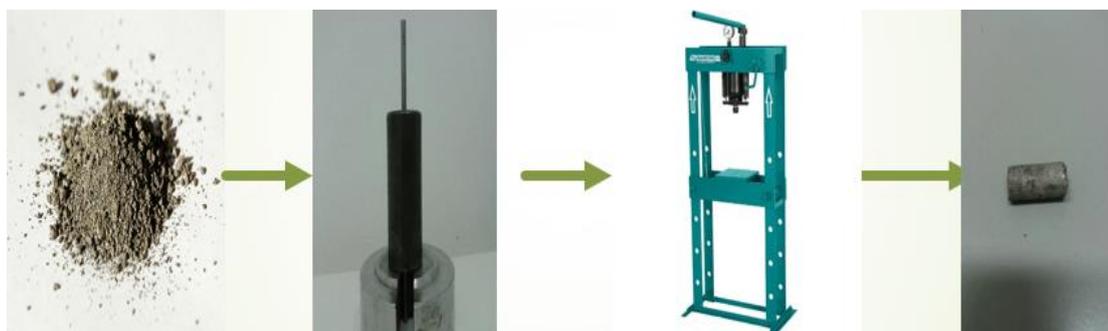
Para a produção da liga AgAlNbTiZn fez se o uso da metalurgia do pó, para tal foram utilizados pó de Al limado (99,8% - 100 mesh), Ag (99,9% - 325 mesh), Nb

(99,8% - 40 < Nb < 120 mesh), Ti (99,8% - 100 mesh) e Zn limado (99,9 % - 100 mesh). Os pós foram pesados utilizando-se uma balança Shimadzu de precisão 10^{-4} g em quantidades equiatômicas de Al, Ag, Nb, Ti e Zn, sendo 20% atômico de cada elemento.

Em seguida, os elementos foram misturados por meio de um almofariz /pistilo. As misturas dos pós foram compactadas em matrizes cilíndricas de aço ferramenta com diâmetro de $5 \pm 0,5$ mm, para realizar os ensaios de compressão, e de 10 ($\pm 0,5$) mm, para análises de microscopia, densidade e dureza. A compactação foi feita em uma prensa hidráulica uniaxial com pressão de 640 (± 50) MPa, por dois minutos. O procedimento de obtenção da amostra a verde está esquematizado na Figura 10.

As amostras prensadas foram inseridas em tubos de quartzo separadamente e encapsuladas à vácuo. Esse procedimento é utilizado para evitar a formação de óxidos durante o tratamento térmico. As amostras de AgAlNbTiZn foram tratadas termicamente a temperaturas de 580°C e 750°C, por 6, 12 e 24 horas. Também foram utilizados tratamentos térmicos à 850°C, 1000°C e 1200°C por 24 horas. Nos tratamentos à 1000°C e à 1200°C foram utilizadas amostras tratadas previamente à 750°C por 24 horas. Este tratamento prévio visava a formação de uma pré-liga que dificultaria a perda de massa do Zn à temperaturas acima do ponto de ebulição deste. Para todas as amostras os tratamentos térmicos foram feitos com rampas de aquecimento e resfriamento de 10°C/min. Para averiguar os efeitos da taxa de resfriamento, também foi manufaturada uma amostra sinterizada à 750°C por 24 horas que foi resfriada em água.

Figura 10 - Procedimento para obtenção da amostra a verde.



Tomando-se por base que os cálculos de predição para uma ligas de alta entropia são fundamentados na fusão dos elementos, uma amostra foi manufaturada via fusão à arco, para fins comparativos. Primeiramente foi preparada uma liga nas mesmas condições da anterior e somente após o tratamento térmico de 24 h a 750°C a amostra foi fundida. Sabe-se que o ponto de ebulição do Zn é de aproximadamente 907 °C, sendo esse muito abaixo do ponto de fusão do Nb e do Ti. Para a fundição foi utilizado um forno à arco voltaico com atmosfera controlada de argônio e cadinho de cobre refrigerado.

4.3. Técnicas de caracterização das LEA

Após os tratamentos térmicos foram feitas quantificações da massa específica, pois esta é uma propriedade fundamental para demonstrar o quão eficiente foi o processo de densificação do material na sinterização. Para medir a massa específica das amostras utilizou-se um kit de densidade acoplado a balança de alta precisão Shimadzu, modelo SMK-401, como mostra a Figura 11.

Figura 11 - Balança de alta precisão Shimadzu modelo SMK-401.



Através desse kit foi possível medir a densidade aparente do material pelo princípio de Arquimedes. Para tal, as amostras, primeiramente, devem ficar imersas em água destilada por 8 horas, com o objetivo de ocupar todos os poros presentes no material. Após esse procedimento, o excesso de água da amostra é removido com um papel e a massa da amostra úmida (m_u) é medida. Na sequência, a massa

da amostra submersa (m_s) em água destilada também é quantificada. Com essas duas medições foi possível calcular a densidade aparente (ρ_a) do material estudado, através da equação 17, onde ρ_l é a densidade do líquido, que no caso é a água.

$$\rho_a = \frac{m_u}{(m_u - m_s)} \rho_l \quad (17)$$

Após os tratamentos térmicos e as medidas das massas específicas, foram realizadas medidas de difratometria de raios X, a fim de verificar as fases formadas e suas respectivas proporções. As análises foram feitas utilizando-se o método de pó (geometria $\theta - 2\theta$) à temperatura ambiente e utilizou-se filtro de Ni e radiação Cu- K_α , com comprimento de onda de 0,15406nm, tensão de 45 kV e corrente 40mA. O intervalo angular medido foi entre 10° e 90°, o tempo de contagem foi 10s, e o passo angular de 0,008°. Todos os ensaios foram realizados em um o equipamento XPert Powder da Panalytical instalado no Laboratório de Metalurgia - (LMETAL) da Faculdade de Ciências Aplicadas da Unicamp. Os parâmetros de rede teóricos foram obtidos através do software Pearson's Cristal Data versão 1.0, enquanto para os parâmetros de rede experimentais utilizou-se o software PowderCell versão 2.4.

Em seguida, foi feita a caracterização por microscopia, em que as amostras primeiramente passaram por um procedimento de preparação metalográfica. Nesse procedimento as ligas foram submetidas ao lixamento em uma máquina politriz, usando lixas com granulometria de 600, 1200 e 2500 mesh girando a amostra 90° a cada troca de lixa. Com o término, as peças foram polidas fazendo-se uso de pano de polimento e uma solução coloidal de alumina, também foi adicionado pasta diamantada de 9 μm para deixar a superfície da peça livre de riscos.

Para análise semiquantitativa e química do material, as amostras foram submetidas ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) TESCAN VEGA3 instalado no Laboratório Multidisciplinar de Microscopia Eletrônica - (LAMME) da Faculdade de Tecnologia da Unicamp e ao MEV/EDS LEO 440i localizado no Laboratório de Caracterização de Biomassa, Recursos Analíticos e de Calibração - (LRAC) na Faculdade de Engenharia Química da Unicamp. Também foram realizadas medidas de Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X

(modelo 6070/Oxford), nas condições de tensão a 20 KV e corrente de feixe igual a 600 pA.

4.4. Ensaios mecânicos

Para obter valores quantitativos a respeito das propriedades mecânicas, foram escolhidas as amostras que apresentaram melhores resultados na análise dos difratogramas para passarem pelos ensaios de micro-dureza e de compressão.

4.4.1. Ensaio de Dureza

O ensaio de micro-dureza consiste na penetração de um indentador na superfície plana e polida do corpo de prova com um limite de carga de 9,8N. Com o teste de micro-dureza foi possível obter a dureza dos corpos de prova. Os ensaios foram executados no Microdurômetro Buehler, modelo Wilson VH1102, Figura 12, instalado no Laboratório de Metalurgia - (LMETAL) da Faculdade de Ciências Aplicadas da Unicamp, utilizando um indentador prismático, o qual aplicou cargas de 2,94 N com tempo de penetração de 10 segundos. A penetração, por sua vez, foi feita em cinco pontos diferentes na peça, com uma certa distância entre eles para que não houvesse influência nos valores de dureza obtidos.

Figura 12 - Microdurômetro Buehler, modelo Wilson VH1102



4.4.2. Ensaio de Compressão

Os ensaios de compressão foram executados na Máquina Universal Equilam, modelo WDW-100E no Laboratório de Metalurgia - (LMETAL) da Faculdade de Ciências Aplicadas da Unicamp, onde o equipamento aplicou uma força compressiva axial nos corpos de prova, com velocidade de deslocamento de 0,1 mm/min, programado para deformar até 10 mm, onde a máquina encerra o ensaio, ou até o ponto que o material começar a fraturar por completo, impossibilitando a continuidade do ensaio. As amostras utilizadas neste ensaio possuíam razão comprimento por diâmetro (L/D) de 1,5, de acordo com a norma ASTM E9-09.

5. RESULTADOS

5.1. Parâmetros Termodinâmicos

Conforme descrito no procedimento experimental, primeiramente, foi realizado um estudo fundamentado em parâmetros termodinâmicos para prever a formação de uma liga baseada em conceitos de alta entropia (ALANEME; BODUNRIN; OKE, 2016; GAO, 2015; ZHANG *et al.*, 2008). Para o desenvolvimento desses cálculos foram utilizados os seguintes parâmetros termodinâmicos.

δ – Incompatibilidade ou diferença de raio atômico

$\Delta\chi$ (%) – Incompatibilidade de eletronegatividade

ΔS_{mix} (J/K.mol) - Entropia de mistura

ΔH_{mix} (kJ/mol) - Entalpia de mistura

Ω – Parâmetro utilizado para comparar a entropia de mistura e a entalpia de mistura

VEC - Concentração de elétrons de valência

Os valores calculados e os respectivos padrões para estes parâmetros em ligas de alta entropia estão sumarizados na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros termodinâmicos calculados para diversas composições

Composição	δ	$\Delta\chi$ (%)	ΔS (J/K.mol)	ΔH_{mix} (kJ/mol)	Ω	VEC
AgAlCuFeTiZn	5,69	0,17	14,3	3,1	6,13	8,0
AgAlCuNbTiZn	5,08	0,41	14,3	-8,3	2,56	7,4
AgAlNbTiZn	1,54	0,14	13,4	-8,8	2,29	7,0
Ag _{0,26} AlNbTi _{0,74} Zn	1,58	0,09	12,7	-12,0	1,59	6,5
AgAlNbTiV	3,65	0,14	13,4	-6,1	3,97	5,6
AlNbTiVZn	3,56	0,03	13,4	-13,0	1,75	5,8
Padrão	$\leq 8,5$	$\cong 0$	$11 \leq \Delta S_{\text{conf}} \leq 19,5$	$-22 \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 7$	$>1,1$	-

No estudo de ZHANG *et al.* 2008, foi proposto que ligas com δ inferior à 8,5 são caracterizadas como uma liga de alta entropia, no entanto haveria a possibilidade de formação de intermetálicos. Porém segundo GUO e LIU, 2011, mantendo-se ΔS_{conf} e ΔH_{mix} na faixa de definição das LAE, sendo $11 \leq \Delta S_{\text{conf}} \leq 19,5$

(J/mol) e $-22 \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 7$ (kJ/mol), quando δ possui valores inferiores a 4, a formação de intermetálicos é suprimida .

As ligas AgAlCuFeTiZn e AgAlCuNbTiZn apresentaram δ iguais a 5,69 e 5,08, respectivamente, fato esse que iria promover a formação de intermetálicos. Como desejava-se ligas com apenas soluções sólidas, estas duas composições não foram levadas em consideração no decorrer do estudo. As demais ligas apresentaram δ abaixo do valor limite determinado na literatura para a supressão da formação de intermetálicos, sendo o menor valor correspondente a liga AgAlNbTiZn, o que indica uma ótima compatibilidade entre os raios atômicos. Como todas as ligas apresentaram valores de ΔS_{conf} e ΔH_{mix} dentro da faixa padrão das LAE, as ligas não deveriam apresentar compostos intermetálicos. Além do mais, ao se comparar os cálculos com a Figura 7, que mostra a relação entre δ e ΔH_{mix} , fica evidente que deveria formar apenas soluções sólidas.

Exceto para a liga AgAlCuNbTiZn, todas as ligas calculadas apresentaram valores de diferenças de eletronegatividade ($\Delta\chi$) próximos a zero, indicando que os elementos componentes destas possuem afinidade eletrônica semelhante, o que favoreceria a não segregação de elementos. O parâmetro Ω , que indica a relação entre a dominância da entalpia e da entropia, exibiu valores acima de 1,1 para todas as ligas, indicando a dominância do efeito da entropia sobre a entalpia.

O cálculo da VEC apresentou valores diversos para as ligas. A liga AgAlCuFeTiZn apresentou um valor de VEC = 8, devendo apresentar uma estrutura CFC, sendo coerente uma vez que a maioria dos componentes possui estrutura CFC e elementos como Ti e Zn, que possuem estruturas hexagonais, possuem a mesma sequência de empacotamento que uma estrutura cristalina de face centrada. As ligas AgAlCuNbTiZn e AgAlNbTiZn, possuem VEC entre 6,87 e 8, portanto deveriam apresentar estrutura CCC e CFC simultaneamente, segundo este parâmetro. Ressalta-se que o Nb possui estrutura cristalina CCC e também pode atuar como agente estabilizador da fase β -Ti, que possui estrutura cristalina CCC. Já as ligas $\text{Ag}_{0,26}\text{AlNbTi}_{0,74}\text{Zn}$, AgAlNbTiV e AlNbTiVZn, exibiram um VEC menor do que 6,87, logo, apresentariam estrutura CCC. Para essas ligas o cálculo de VEC parece contraditório, pois como há uma mistura de elementos com estruturas cristalinas CFC e CCC, não se presumia uma homogeneidade entre os dois tipos de estruturas. Logo, se esperava um VEC entre 6,87 e 8.

Fundamentados nos cálculos dos parâmetros termodinâmicos de predição de formação de solução sólida para as ligas de alta entropia, resolveu-se estudar a liga de composição AlAgNbTiZn, sendo que essa liga apresentou: δ de 1,54, ΔS_{conf} de 13,4 J/mol), ΔH_{mix} de -8,8 kJ/mol e VEC de 7,0. Todos os parâmetros estão dentro das faixas de predição para formação de uma liga de alta entropia.

5.2. Liga AlAgNbTiZn produzida por fusão à arco

Abalizado nos conceitos para o desenvolvimento de uma liga de alta entropia foi realizado o procedimento de fusão à arco para a produção da liga AlAgNbTiZn. Adverte-se que esse procedimento não é o mais adequado para os elementos utilizados, pois o zinco possui ponto de ebulição de aproximadamente 907 °C, sendo que os pontos de fusão da Ag, Al, Nb e Ti são de aproximadamente 960 °C, 660 °C, 2470 °C e 1670 °C, respectivamente. Além do mais os pontos de ebulição de Ag e Al são de aproximadamente 2162 °C e 2460 °C. Logo para fundir todos os elementos deveria atingir temperaturas da ordem de 2500 °C fazendo com que Zn, Ag e Al ebulissem. Todavia para fins comparativos e em função da premissa dos cálculos termodinâmicos estarem relacionados a entalpia de fusão esse procedimento foi realizado.

Após o procedimento de fusão a arco verificou que houve uma redução na massa de aproximadamente 49% em peso, como era de se esperar. Essa perda de massa está relacionada com a ebulição de Zn e, provavelmente, Ag e Al. O elemento zinco corresponde a cerca de 19,2 % em peso na liga e a prata e alumínio correspondem à 31,6% e 7,9% em peso na liga. Mesmo com a quantidade enorme de perda de massa a amostra foi analisada por difratometria de raios X. Na Figura 13 é apresentado o difratograma para a liga fundida, onde se constatou a possível formação de vários intermetálicos como: TiAl, Nb₃Al, Ti₃Al, e Ag₃Al, além das fases elementares de Ti, Ag e Nb. O Ti₃Al possui uma estrutura compacta da família AlB₂, pertencente ao grupo espacial 194 com $a = 0,5794\text{nm}$ e $c = 0,4655\text{nm}$ (VILLARS E CENZUAL, 2017). Já a Ag₃Al é do grupo espacial 229 com estrutura cubica de corpo centrado com parâmetro de rede de 0,3240nm que sofreu uma distorção para o valor de 0,3215nm (VILLARS E CENZUAL, 2017). Está evidente que o zinco entrou em ebulição e também uma fração de Ag. É importante ressaltar que a fase TiAl

apresentou estabilidade, já que acima de 1500°C o composto estaria no estado líquido. É sabido que o Al é estabilizador da fase α -Ti (baixa temperatura) e o Nb estabilizador da fase β -Ti (alta temperatura). Então era esperado que houvesse a formação de uma solução sólida entre Nb e Ti, fato não ocorrido, por outro lado promoveu uma forte estabilização do intermetálico TiAl. Na tentativa de melhorar a compreensão do que ocorreu no processo de fusão à arco foi realizada análise por EDS e microscopia eletrônica de varredura. Através da análise de EDS apresentada na Tabela 3, verifica-se para o ponto L1, o grânulo de Nb, e os pontos L2 e L3, sugerem uma região rica em AgAlNbTi. É importante ressaltar que nos resultados das medidas de EDS, especificamente os que a somatória das frações atômicas dos componentes não totalizou cem por cento, ocorreu a presença de pequenas quantidades de impurezas, como átomos de oxigênio e de silício, advindos da manufatura da liga. Sendo assim, optou-se por não listar estas essas impurezas nos resultados.

Figura 13 - Difratograma da liga AgAlNbTiZn produzida através de fusão à arco elétrico.

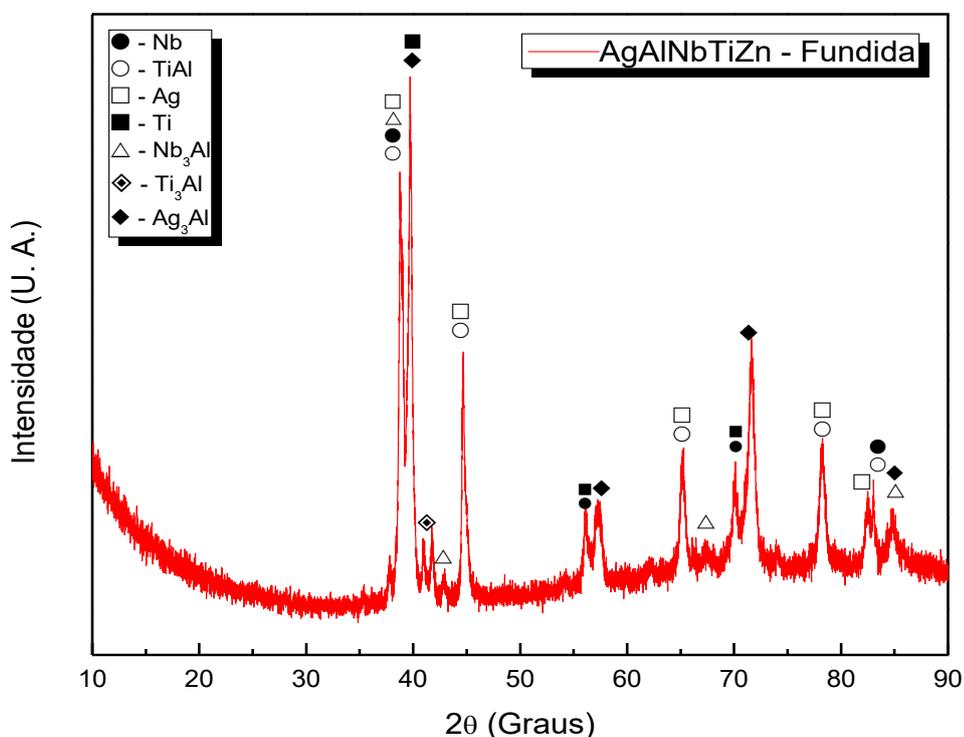


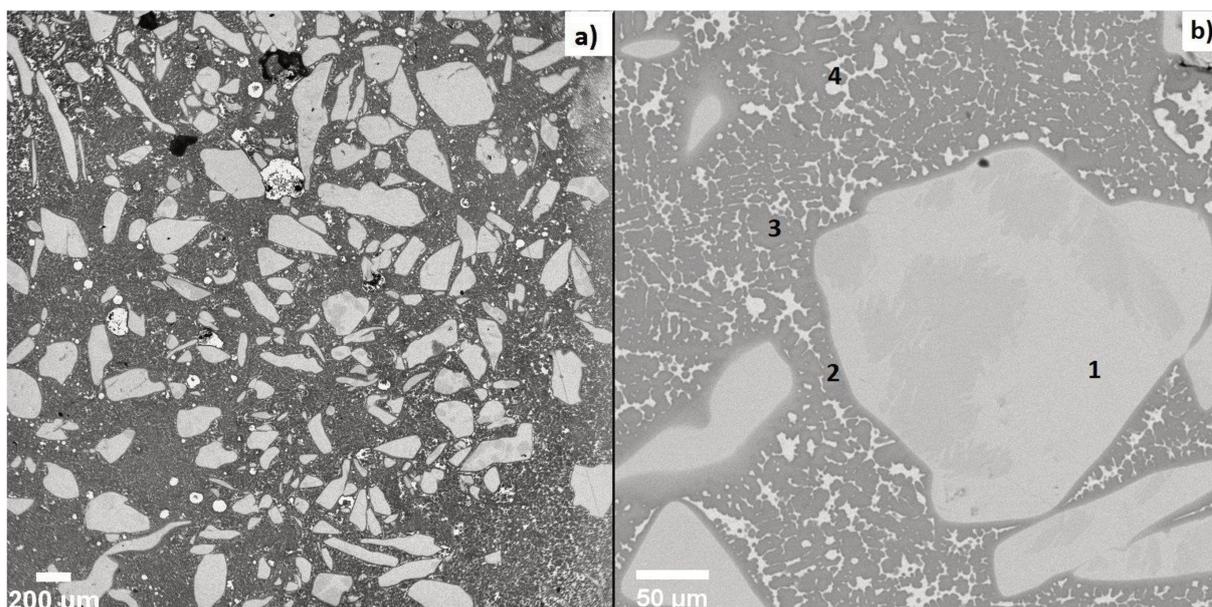
Tabela 3 - Pontos de medidas da técnica de EDS e suas composições para a liga AgAlNbTiZn produzida por fusão à arco.

Elementos	Composição (% at.)		
	L1	L2	L3
Ag	-	10,89	16,70
Al	-	22,37	18,30
Nb	100	41,38	46,7
Ti	-	25,36	18,30
Zn	-	-	-

A microestrutura da liga fundida está apresentada na Figura 14, e a partir da análise desta fica evidente que o nióbio não reagiu totalmente com os outros elementos, ficando distribuído na matriz. O ponto 1, indicado na micrografia, refere-se ao Nb, enquanto que o ponto 2, que retrata a interface, sugere uma região rica em AgAlNbTi e o ponto 3, a microestrutura com formato semelhante ao de dendritas, está relacionado a fase TiAl com Ag dissolvida. Para o ponto 4, em que não foi feita uma medida pontual de EDS, pela comparação com experimentos subsequentes, sugere-se a relação com uma matriz de Ag com Al dissolvido.

Nota-se que o TiAl tende a se aglomerar na liga fundida formando um arranjo dendrítico, indicados no ponto 3 da Figura 14(b). Na observação das micrografias fica evidente a grande porção que o Nb ocupa na LAE fundida, indicado pelo cinza com tonalidade mediana (ponto 1), uma vez que este é o elemento da liga com maior ponto de fusão, provavelmente este se tornou o constituinte majoritário da liga, devido à perda de massa dos demais elementos. Através dessa análise, conjuntamente com a medida de perda de massa, é possível especular que a temperatura atingida no processo de fusão à arco não ultrapassou o ponto de fusão do Nb. Essa especulação é suportada pela análise da microestrutura do nióbio que se manteve com formatos mais irregulares, mesma característica do pó utilizado.

Figura 14 - Imagens de MEV por elétrons retroespalhados da liga AgAlNbTiZn produzida por fusão à arco apresentando uma (a) visão geral da liga e os (b) detalhes da microestrutura.



É importante ressaltar que tanto na análise de EDS, utilizando-se do difratograma, a presença de Zn não foi identificada, indicando que este elemento provavelmente foi perdido em sua totalidade. Logo, conclui-se que a rota de manufatura por fusão à arco não é adequada para essa liga. Por essa razão, foi escolhido averiguar a formação de uma liga de alta entropia por metalurgia do pó. Essa rota tão tradicional na produção de ligas cerâmicas e de metais de alto ponto de fusão não tem sido explorado para as LAE. Esse fato deve estar relacionado com as premissas dos cálculos utilizados para a predição dessas ligas estar embasada na fusão dos elementos.

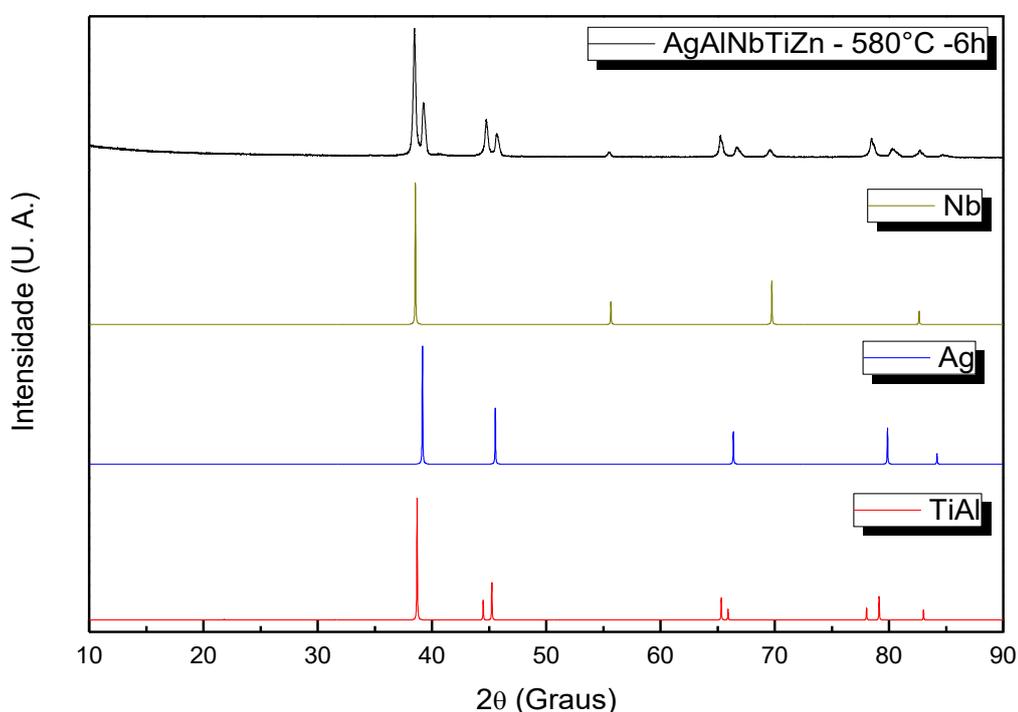
5.3. Liga AlAgNbTiZn produzida por metalurgia do pó

5.3.1. Difração de raios X

Como a liga não pode ser produzida pela técnica de fusão à arco foi preparada uma liga composta por pós de AlAgNbTiZn, conforme descrito no procedimento experimental. Como primeira tentativa foi realizado tratamento térmico à 580 °C por 6 horas, sendo essa temperatura superior ao ponto de fusão do zinco

(420 °C). Assim, ter-se-ia uma sinterização assistida por fase líquida, o que se esperava promover um aumento no nível de densificação da liga. Como não havia precedentes na literatura sobre LAE produzidas através desta rota, para avaliação da estrutura da liga, foi estipulado esta permanência de 6 horas. Após o tratamento térmico foram realizadas medidas de difratometria de raios X para esta respectiva amostra.

Figura 15 - Difratoograma da liga AgAlNbTiZn sinterizada à 580°C por 6 horas e os respectivos padrões das fases encontradas.



Fazendo-se a análise da difratometria de raios X, para a amostra tratada por um período de 6 h (Figura 15), observa-se a formação do intermetálico TiAl, de Nb elementar e, também de reflexões de Bragg relacionados a Ag. No entanto, as reflexões relacionadas a Ag possuem deslocamento em seu parâmetro de rede. Esse fato, está relacionado com a solubilização de zinco e, possivelmente Al, na matriz de prata. Como o tratamento com permanência de 6h demonstrou uma possível solubilização dos elementos, propôs-se um prolongamento da permanência para 12 e 24 horas. Com o aumento no tempo de tratamento térmico os picos referentes à solução sólida Ag-Al-Zn e ao TiAl indicam uma maior solubilidade entre eles (Figura 16). Essa conclusão é plausível, pois analisando os diagramas de fases

para os sistemas Ag-Al e Ag-Zn (Figura 17 e Figura 18) ambos apresentam elevada solubilidade.

Figura 16 - Difratoograma da liga AgAlNbTiZn para tratamentos térmicos a 580°C com permanências de 6, 12 e 24 horas.

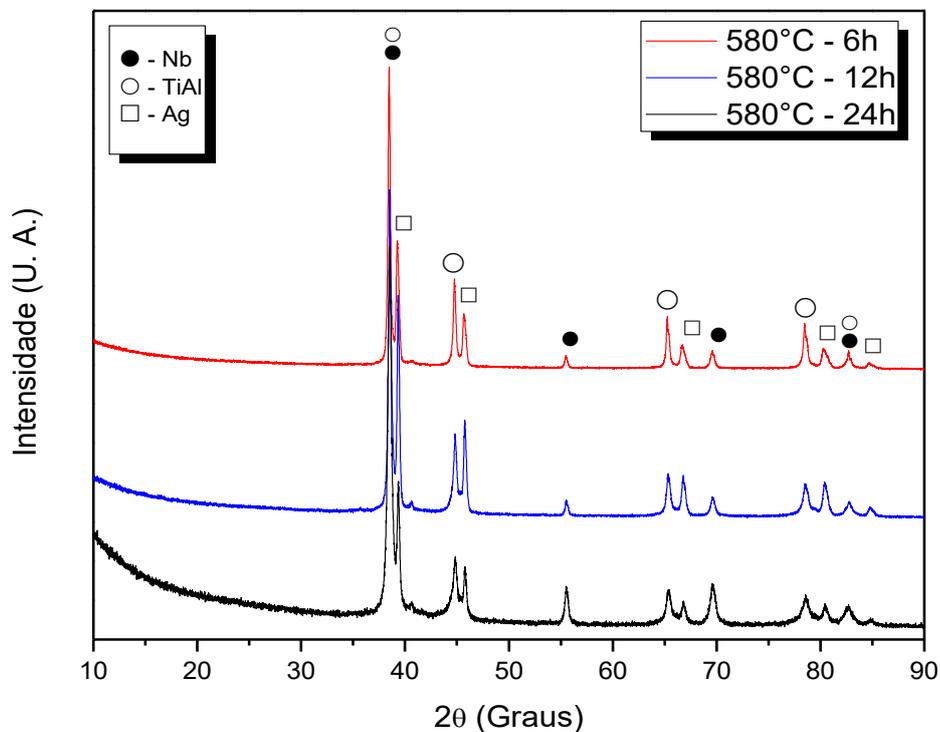
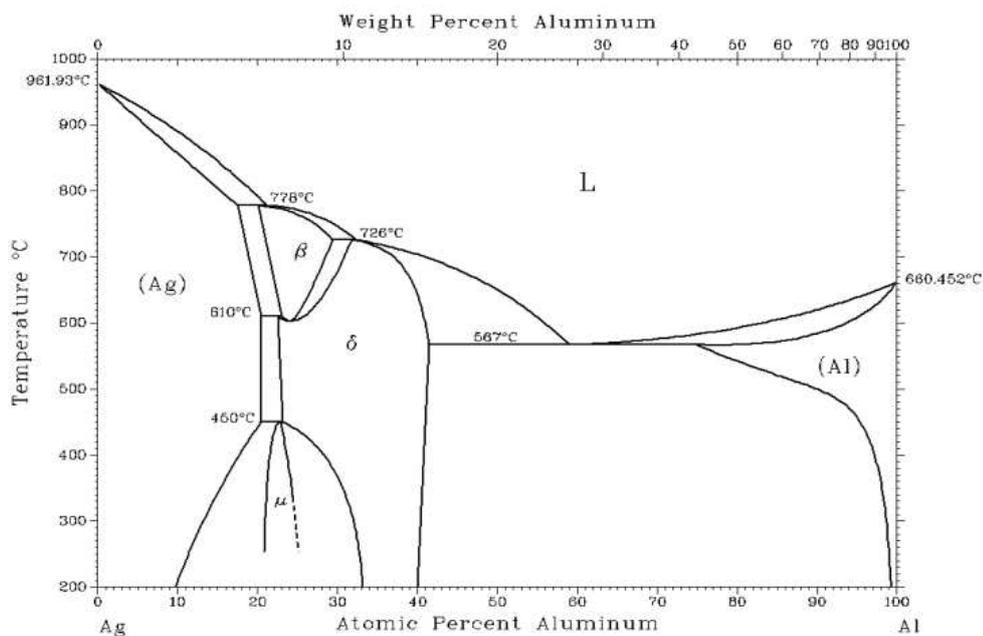
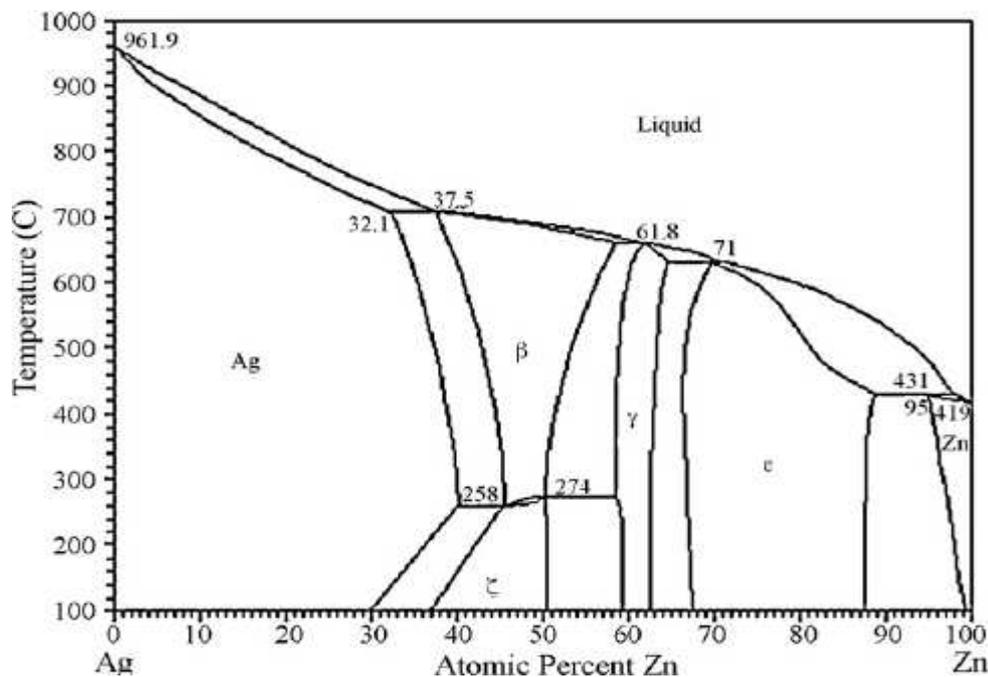


Figura 17 - Diagrama de fases Ag-Al.



Fonte: (MASSALSKI *et al.*, 1990)

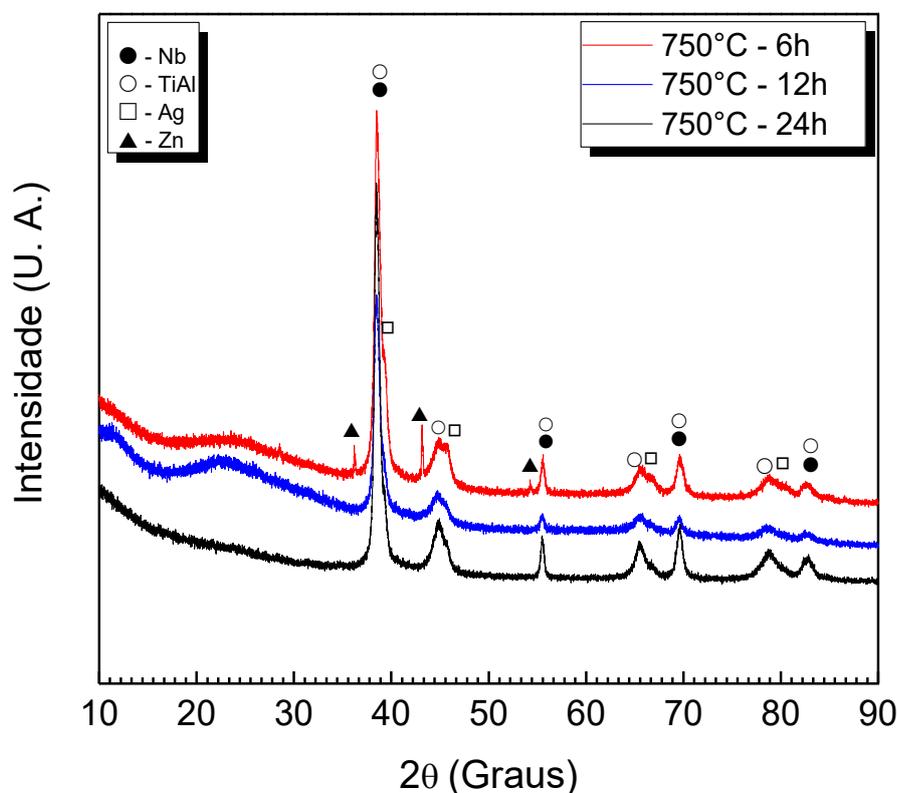
Figura 18 - Diagrama de fases Ag-Zn.



Fonte: (MASSALSKI *et al.*, 1990).

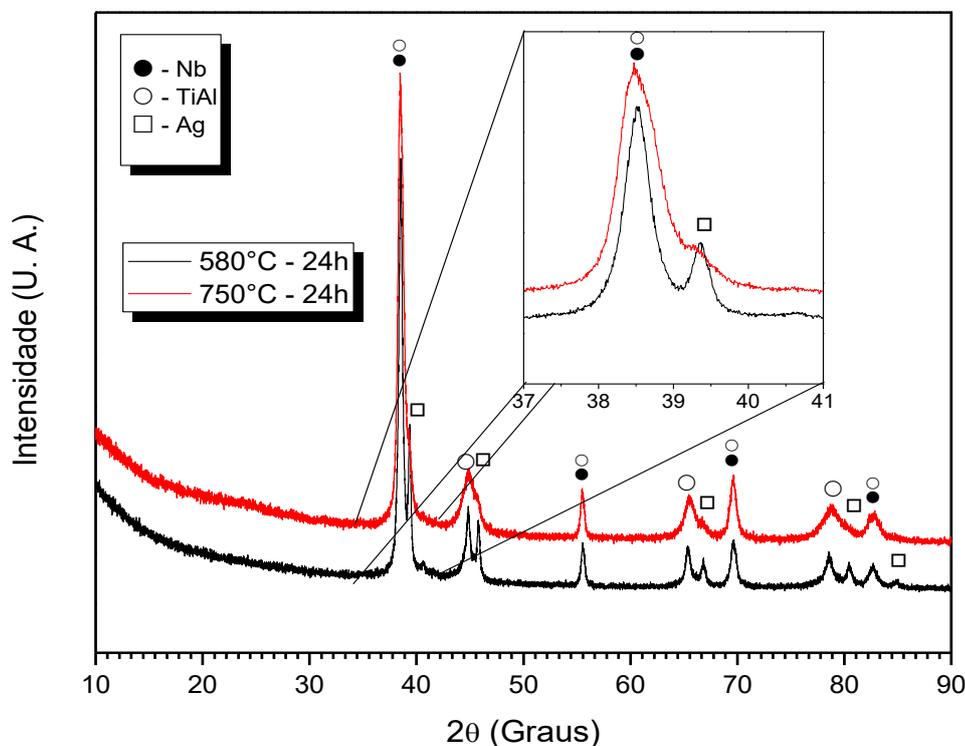
Para averiguar a veracidade da análise realizada para a amostra tratada a 580°C e buscando elucidar os efeitos observados elevou-se a temperatura para 750°C por 6, 12 e 24 horas. Para essa temperatura, dois elementos da liga (Al e Zn) estão em seu estado fundido, como consequência, espera-se que ao aumentar a quantidade de líquido presente na sinterização, a densificação seja promovida. O difratograma dessa sequência de tratamentos térmicos está apresentado na Figura 19. A análise do difratograma mostra a formação das mesmas fases verificadas no tratamento à 580°C. No entanto, para um tempo de tratamento térmico de 6 horas à 750 °C observa-se uma fase elementar de Zn. Ao aumentar o tempo de tratamento térmico para 12 horas o zinco, aparentemente, solubiliza-se na prata. Também é possível observar que há estreitamento nos picos referentes as fases TiAl e Ag em função do aumento do tempo de tratamento térmico. Isto pode indicar a tendência de solubilização entre estas fases, assim como à 580°C, ainda existe a perspectiva da formação de uma possível solução sólida.

Figura 19 - Difratograma da liga AgAlNbTiZn para tratamentos térmicos a 750°C com permanências de 6, 12 e 24 horas.



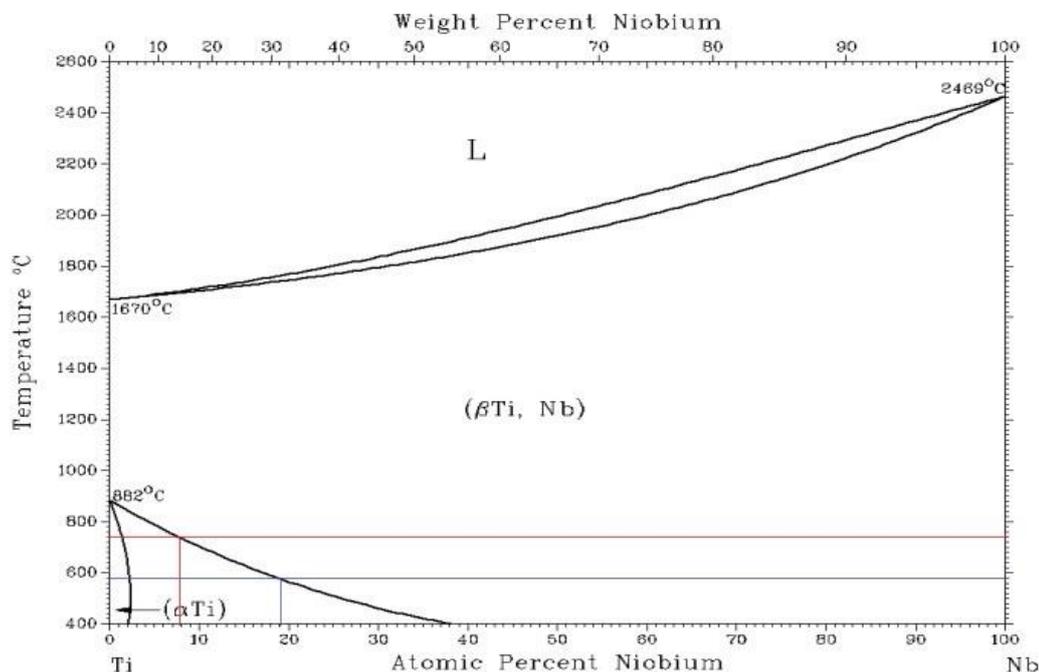
Comparando-se os difratogramas dos tratamentos térmicos a 580°C e 750°C (Figura 20), observa-se o agrupamento do pico no ângulo de difração $\sim 44.5^\circ$ promovendo um alargamento deste. Sugere-se que esta mudança na largura do pico pode se referir a uma dissolução de Al no nióbio, pois o parâmetro de rede do TiAl não varia, e o do nióbio ($a_{\text{Nb}} = 0,3300\text{nm}$) e o da prata ($a_{\text{Ag}} = 0,3960\text{nm}$) são alterados para ($a_{\text{Nb}} = 0,3305\text{nm}$) e ($a_{\text{Ag}} = 0,3975\text{nm}$), respectivamente (VILLARS E CENZUAL, 2017). Logo o efeito de distorção ocorreu nestes dois últimos elementos. Uma menor quantidade de Al dissolvido na Ag, provoca um deslocamento reduzido no parâmetro de rede inicial desta ($a_{\text{Ag}} = 0,4086$), pois o raio atômico do Al é menor. Esta diferença ocorrida no parâmetro de rede da Ag, é observada da mesma maneira no Nb, que teve um leve aumento na aresta de sua estrutura cristalina. Desta maneira, o pico referente a Ag se aproxima ao do TiAl, assim os dubletos observados a 580°C se tornam um único pico mais largo a 750°C. Este alargamento de picos está destacado na Figura 20.

Figura 20 - Difratoograma da liga AgAlNbTiZn sinterizada a 580°C e 750°C por 24 horas.



Como observado no diagrama de fases Nb-Ti da Figura 21, o titânio admite apenas ~2% de Nb em sua estrutura sem a formação de Ti- β , já que o nióbio é um forte estabilizador da fase β (CCC) do Ti, tanto para a temperatura de 580°C quanto para 750°C, sendo necessário apenas 19% e 8% at. de Nb para a formação da solução sólida nestas temperaturas, indicadas pelas cores azul e vermelha, respectivamente. Porém, o Al é um estabilizador da fase α , fazendo com que o campo de formação desta fase se expanda. Sendo assim, é razoável aceitar a possível dissolução da fase TiAl no nióbio, uma vez que a fase intermetálica TiAl não é estequiométrica e admite estrutura de defeitos. No entanto, essa premissa não exclui a possibilidade de formação do Ti- β . Todavia, a identificação desta fase através do difratograma de raios X é dificultada, já que as reflexões estão mesmos ângulos de difração do Nb.

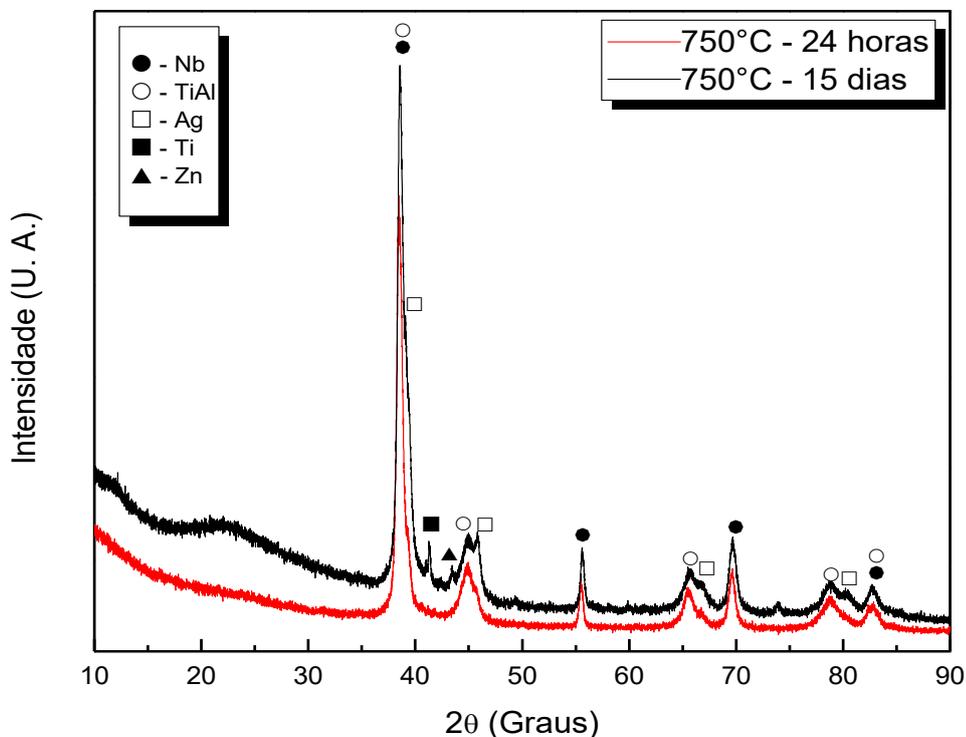
Figura 21 - Diagrama de fases Nb-Ti .



Fonte: (MASSALSKI *et al.*, 1990).

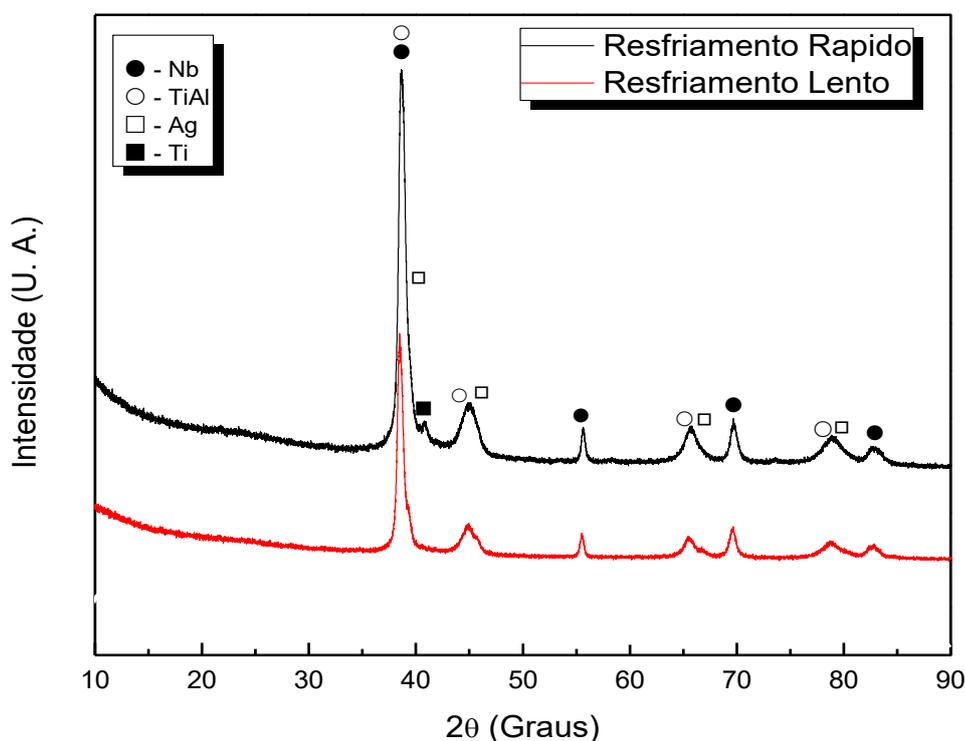
Uma vez que as análises dos difratogramas sugeriam a tendência de solubilização entre Nb e o intermetálico TiAl conforme o tempo de tratamento térmico aumentava, foi realizado um tratamento térmico à 750°C por 15 dias. Na Figura 22 é apresentada o difratograma da amostra preparada nestas condições, onde verifica-se a formação das mesmas fases observadas com permanência de 24 h, com a adição de uma fase Ti- α e de Zn. O surgimento das fases de titânio e zinco provocam um alargamento nos picos em 20~38,6° e 20~39,1°, pela sobreposição dos picos destes, respectivamente. Sendo assim, sugere-se que uma maior permanência neste tratamento térmico proporcionava um efeito indesejável de segregação dos elementos.

Figura 22 - Difratograma da liga AgAlNbTiZn tratada à 750°C por 24 horas e por 15 dias.



Até o momento, para a liga AgAlNbTiZn, uma solução sólida completa não estava sendo formada. Segundo SINGH *et al.*, 2011, para a liga AlCoCrCuFeNi a formação de solução sólida apenas era favorecida pela alta entropia em temperaturas elevadas, e quando resfriada lentamente intermetálicos são formados. Então, seguindo essa premissa, a fim de manter os componentes formados a temperatura de 750°C, propôs-se o resfriamento rápido da liga. Para essa rota a amostra foi aquecida ao forno até 750 °C e então resfriada em água. Na Figura 23 são apresentados os difratogramas das amostras da liga AgAlNbTiZn para os tratamentos térmicos à 750°C com permanência de 24 horas com resfriamento lento e resfriamento rápido.

Figura 23 - Difratoograma da liga AgAlNbTiZn tratada a 750°C por 24 horas com resfriamento lento (RL), resfriamento rápido (RR).

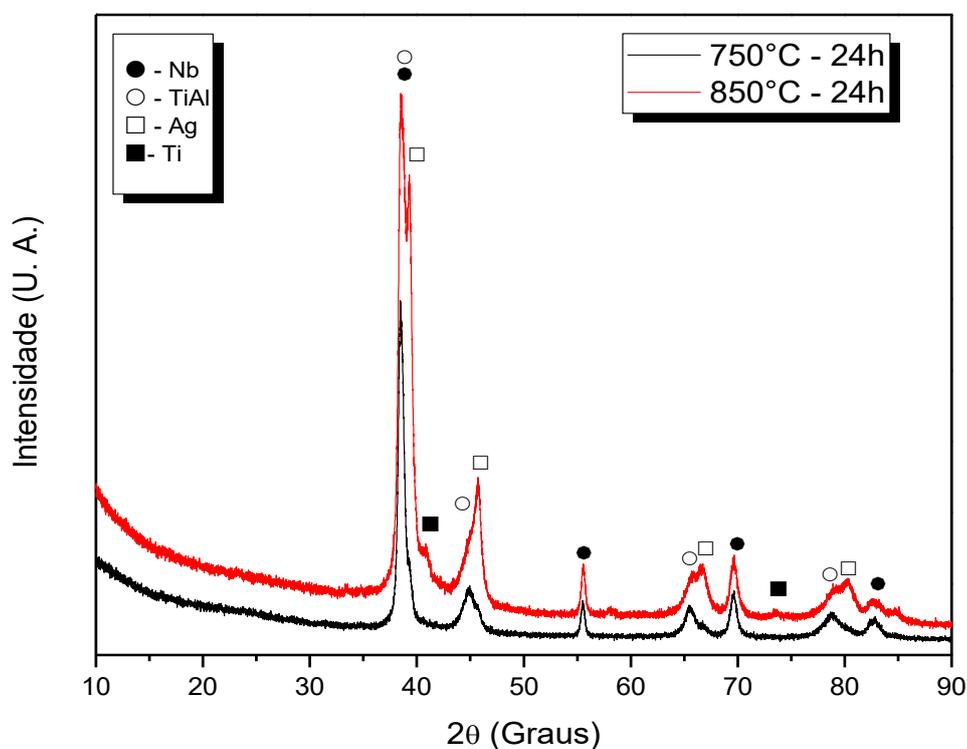


Com a análise da difratometria de raios X (Figura 23) demonstra-se que não houve divergência das fases formadas variando-se a taxa de resfriamento e de aquecimento, exceto pela fase Ti- α observada na amostra resfriada rapidamente. O Ti- α apresentou apenas um leve deslocamento no parâmetro de rede comparado ao teórico, variando de 0,2950nm para 0,2900nm (VILLARS E CENZUAL, 2017) e provocando um alargamento do pico com ângulo de difração $\sim 38,6^\circ$, como também observado na amostra tratada a 750°C por 15 dias. Verifica-se que na amostra resfriada rapidamente, os picos com dubletos tendem a formar um único pico, o que pode indicar uma maior tendência de formação de solução sólida com uma maior taxa de resfriamento. Porém, o surgimento da fase Ti- α poderia indicar uma segregação do elemento, então optou-se pelo resfriamento lento nas amostras subsequentes.

Mesmo que a liga proposta não tenha apresentado resultados compatíveis com os cálculos de predição, buscou-se elevar a temperatura de tratamento térmico para 850°C e 1000 °C, com a finalidade de aumentar a difusão entre os elementos.

Além disso, à 850°C o Zn não entraria em ebulição evitando perda de massa e consequente rompimento da ampola de quartzo pela alta pressão de vapor deste elemento. Já à 1000°C a prata estará em seu estado fundido, assim aumentando a quantidade de líquido presente. A fim de manter as variáveis compatíveis manteve-se permanência de 24 horas para os tratamentos térmicos. Na Figura 24 é apresentado o difratograma para essa amostra juntamente com a amostra tratada termicamente a 750 °C para fins comparativos. Nota-se que as fases formadas também são muito semelhantes, diferindo em suas larguras a meia altura e pelas intensidades dos picos principais.

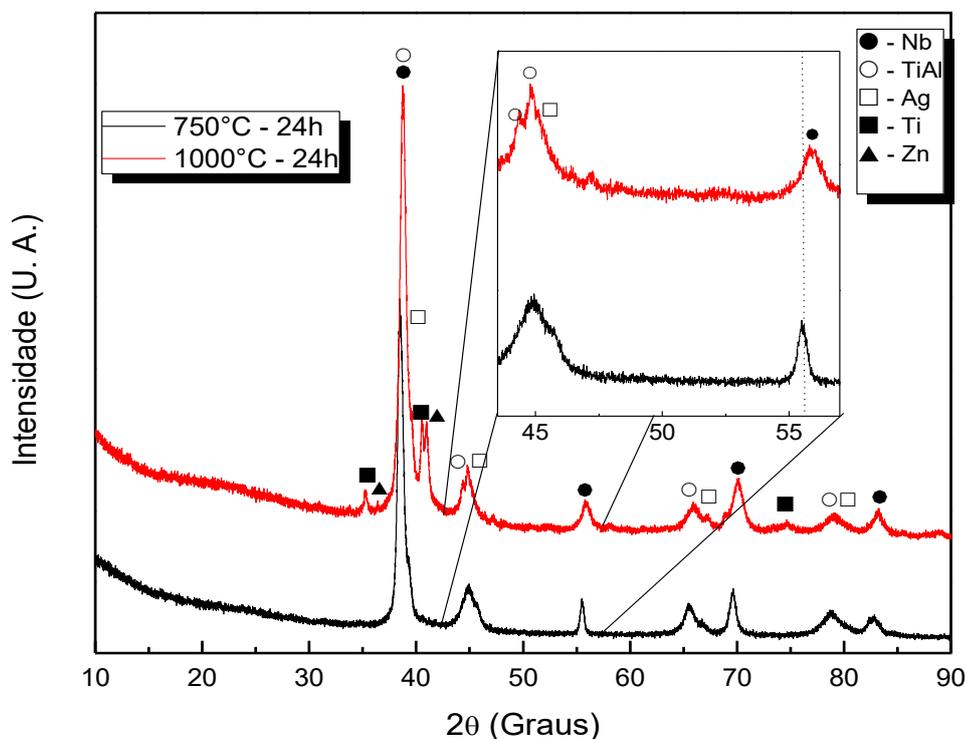
Figura 24. Difratograma da liga AgAlNbTiZn tratada à 750°C e à 850°C, ambas com permanência de 24 horas.



Analisando-se o difratograma (Figura 25) nota-se que outras fases começam a surgir. Observa-se a fase de Zn elemental, esse fato pode estar relacionado com a ebulição desse elemento nessa temperatura, também se especula uma pequena segregação de Ti. Do mesmo modo que nas anteriores também é observado Nb, solução sólida Ag-Zn-Al e o intermetálico TiAl. À 850°C a variação do parâmetro de rede da prata é levemente maior do que à 750°C, sendo os valores dos parâmetros de 0,3970nm e 0,3975nm, para estas respectivas temperaturas. Esta maior variação

do parâmetro de rede corrobora com a suposição da maior dissolução do zinco e do alumínio na prata.

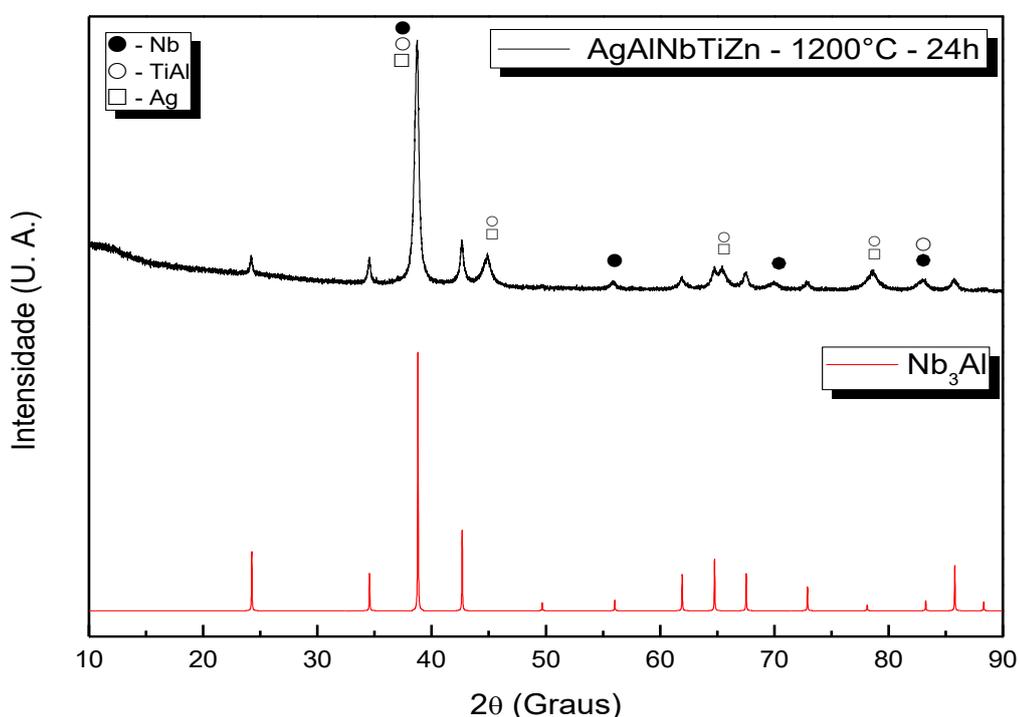
Figura 25 - Difratoograma da liga AgAlNbTiZn para os tratamentos à 750°C e 1000°C com permanência de 24 horas.



Como já descrito na literatura segundo Poulia *et al.*, 2016, grandes diferenças nos pontos de fusão dos elementos fazem com que haja uma tendência de segregação destes nas ligas de alta entropia. Como à 1000°C o ponto de ebulição do Zn já foi ultrapassado, provavelmente a fase elementar indicada pelo difratograma é devida ao desprendimento deste da solução sólida com a Ag. O Zn estaria tendendo a entrar no estado gasoso, e durante o resfriamento os átomos desprendidos da solução sólida se segregaram. Isto está de acordo com o menor deslocamento do parâmetro de rede encontrado na Ag para esta temperatura, sendo $a = 0,4010\text{nm}$. Devido a formação de solução sólida com a prata, o parâmetro de rede do zinco foi amplamente distorcido, variando de $a = 0,2665\text{nm}$ para $0,2835\text{nm}$, enquanto na aresta $c = 0,4948\text{nm}$, não houve distorção. A esta temperatura o Nb também sofreu uma sutil variação em seu parâmetro de rede, sendo esta de $0,3300\text{nm}$ para $0,3288\text{nm}$, e está em evidencia na Figura 25 em que há um destaque no intervalo de $2\theta = 43,5^\circ$ e $2\theta = 57^\circ$.

A título de curiosidade, decidiu-se realizar um tratamento térmico a temperatura de 1200°C. No entanto, neste tratamento ocorreu uma perda de massa de 30,9%, correspondente em maior parte ao Zn do mesmo modo que para a amostra fundida. Na Figura 26 apresenta-se o difratograma para o tratamento à 1200°C com permanência de 24 horas, que aponta a formação dos intermetálicos TiAl e Nb₃Al, da fase Nb, e da solução sólida de Ag-Al-Zn. Neste a Ag possui uma distorção menor ($a = 0,4040\text{nm}$), já que o parte do Al solubilizado nesta reagiu com o Nb. Enquanto para o Nb encontra-se o mesmo deslocamento do tratamento de 1000°C, e o TiAl não sofreu deslocamento em seu parâmetro de rede. O intermetálico Nb₃Al, que possui uma estrutura compacta do tipo Frank-Kasper, pertencente ao grupo espacial 223, também não sofreu alteração em seu parâmetro de rede em relação ao valor teórico $a = 0.5186\text{nm}$ (VILLARS E CENZUAL, 2017).

Figura 26 - Difratograma da liga AgAlNbTiZn para o tratamento térmico à 1200°C com permanência de 24 horas e padrão do intermetálico Nb₃Al.



Devido as ligas sinterizada à 1200°C e fundida terem apresentado uma perda de massa considerável, a confecção de amostras para análise das propriedades mecânicas se torna inviável. Além disso, a medida de densificação não é possibilitada pelo aparato experimental, já que a quantidade estequiométrica dos

elementos após os processos de produção destas não é mensurável. Sendo assim, optou pela descontinuidade das análises.

5.3.2. Massa específica

Para verificar a eficiência dos tratamentos térmicos na densificação das ligas foram realizadas medidas de massa específica. Para efeitos comparativos, primeiramente uma amostra a verde foi analisada, sendo que a amostra à verde, após a compactação com pressão na ordem de 640 (\pm 50)MPa, atingiu a massa específica de 5,60 g/cm³, o que corresponde à 83% da massa específica teórica (6,71 g/cm³) calculada através da regra das misturas.

Após o primeiro tratamento térmico à 580°C por 6h a amostra apresentou massa específica de 5,19 g/cm³, representando uma densificação de 77%. Para os tempos de tratamentos de 12 e 24 h as medias de massa específica foram 5,26 g/cm³ e 5,25 g/cm³, respectivamente, correspondendo à 78% de densificação para ambas. A menor densificação obtida após o tratamento térmico de 6 h pode estar relacionada a diferença de tamanho de partículas utilizada nos pós precursores o que proporcionou um relaxamento de sua acomodação após o procedimento de prensagem. Outra hipótese, especulativa, pode estar creditada a diferença de difusão entre os elementos, sendo que pode ter sido gerado pares de difusão e sua migração promovido o surgimento de poros.

Em seguida, as massas específicas das amostras tratadas à 750°C por 6, 12 e 24 horas, e por 15 dias também foram medidas e estão listadas na Tabela 4. Observa-se que o nível de densificação aumentou de cerca de 78% para a liga tratada à 580°C por 24 horas, para 86% na tratada à 750°C pelo mesmo período de tempo. Comprovando assim, a premissa do aumento da densificação com um maior número de elementos em estado líquido, que na temperatura de 750°C são o Al e o Zn. Além disso, o aumento do tempo de tratamento de 6 para 24 horas não apresentou nenhuma diferença significativa de densificação, considerando-se as barras de erro experimentais. Porém, quando a permanência é estendida para 15 dias, ocorre um grande decréscimo para 72% de densificação, que pode estar associado à segregação das fases Ti- α e Zn apresentadas no difratograma desta liga (Figura 22), conseqüentemente causando uma diminuição na massa específica.

Esse fato pode estar relacionado com a evaporação do zinco. Mesmo que a temperatura de ebulição do zinco não tenha sido atingida, sabe-se que a pressão de vapor aumenta com o aumento da temperatura, assim geraria e espaços vazios com a saída do zinco. Mesmo que a perda de massa não tenha sido tão grande, parte do zinco pode ficar na parede do tubo e condensar na superfície da amostra com o resfriamento, mascarando a análise de perda de massa.

Tabela 4 - Massa específica da liga AgAlNbTiZn sinterizada à 750°C com tempos de permanência variados.

Temperatura (°C)	Permanência	Massa específica (g/cm ³)	Densificação (%)
750	6h	5,78 ± 0,09	86
	12h	5,80 ± 0,06	86
	24h	5,78 ± 0,05	86
	15 dias	4,81 ± 0,01	72

Em seguida a massa específica obtida por meio do resfriamento rápido foi medida, sendo de 5,54 g/cm³ que corresponde a uma densificação de 83%. Assim como na amostra tratada por 15 dias, esta diminuição na densificação provavelmente é devida à segregação de elementos, também observada no difratograma (Figura 23). Porém, neste caso a segregação se deve à maior taxa de resfriamento, como indicado por Poulia *et al.*, 2016.

Já que, pelas análises dos difratogramas aparentemente as partículas de Nb não demonstravam grande solubilidade com os demais elementos, supôs-se que talvez a grande granulometria deste elemento estivesse dificultando a reação. Sendo assim, confeccionou-se uma amostra com granulometria média do Nb entre 37µm e 25µm, e outra com granulometria superior à 354µm, a fim de avaliar-se o efeito do tamanho destas partículas na microestrutura e na densificação da liga. A amostra com granulometria fina apresentou uma densificação de 72%, correspondente a 4,82 g/cm³ de massa específica. Já a liga com a maior granulometria apresentou uma massa específica de 6,16 g/cm³, que se refere a 92% no nível de densificação. Como esta última possui uma granulometria muito similar as demais, a análise da microestrutura desta não é relevante, já que não haveria nenhuma alteração. A

Tabela 5 sumariza as massas específicas e respectivas densificações das ligas tratadas à 750°C por 24 horas com as variações de taxa de resfriamento e tamanho de partículas de Nb.

Tabela 5 - Densidades e nível de densificação das ligas tratadas à 750°C por 24 horas variando a taxa de resfriamento e tamanho de partículas de Nb.

Temperatura (°C)	Característica	Permanência	Massa Específica (g/cm ³)	Densificação (%)
750	Resfriamento Lento	24h	5,78	86
	Resfriamento Rápido		5,54	83
	Partículas de Nb grandes		6,16	92
	Partículas de Nb pequenas		4,82	72

Já a liga tratada à 850°C por 24 horas apresentou densidade de 5,79 g/cm³, ou seja, uma densificação de 86%, indicando o mesmo valor que para o tratamento à 750°C pelo mesmo período. Com o aumento da temperatura para 1000°C, três elementos estariam no estado líquido, assim esperava um aumento na densificação do material. Porém, neste no tratamento à 1000°C por 24 horas, ocorreu uma perda de massa de 4,6%, provavelmente relacionada ao Zn, e a densificação da liga foi de 82%, com massa específica de 5,51g/cm³. A diminuição na densificação parece consistente, uma vez que a perda de um elemento provocaria a formação de poros.

5.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X

Com o objetivo de comprovar os dados obtidos pela difratometria de raios X, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura nos modos de elétrons secundários e retroespalhados e análise composicional, por energia dispersiva de raios X. A microestrutura da liga AgAlNbTiZn para o tratamento térmico a 580°C por 24 horas esta apresentada na

Figura 27. Da análise das micrografias não se observa diferenças significativas entre os tempos de tratamentos térmicos, então a caracterização por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi realizada apenas na amostra tratada termicamente por 24 horas. A análise de EDS realizada de maneira pontual está denominada por pontos de leitura na

figura 27 e estão resumidas na Tabela 6. O mapeamento composicional da amostra está apresentado na

Figura 27, onde se nota que a amostra é constituída majoritariamente por uma fase composta principalmente por Nb (L4) e outra de Al-Ti-Zn (L3), ambas envoltas por uma matriz de Ag. Comparando-se as análises composicionais com o difratogramas, constata-se que as fases compostas por alumínio, titânio e zinco, nada mais são do que o intermetálico TiAl com uma certa quantidade de zinco solubilizada, apontada pelo EDS (L3).

Figura 27 - (a) Visão geral e (b) em detalhes da microestrutura e (c) mapeamento composicional da liga AgAlNbTiZn tratada termicamente a 580°C por 24 horas.

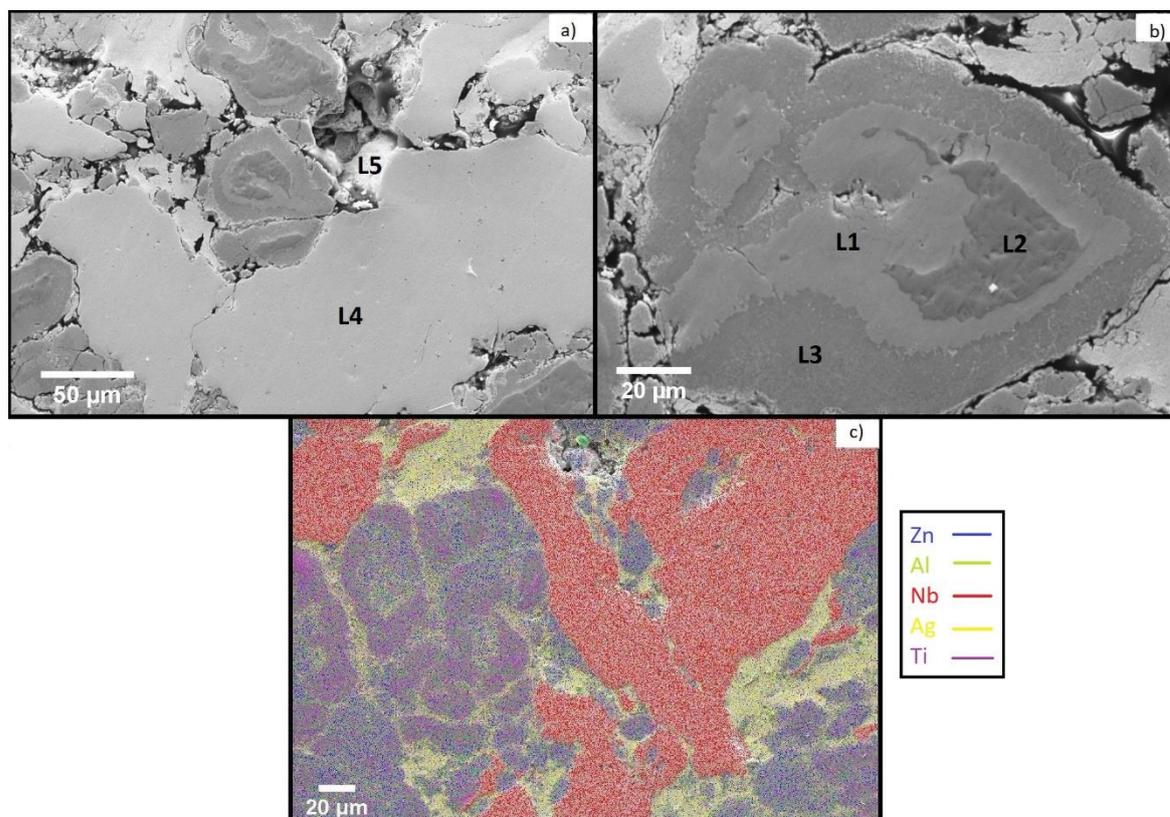


Tabela 6 - Pontos de medidas da técnica de EDS e suas composições para a liga AgAlNbTiZn sinterizada a 580°C por 24 horas.

Elementos	Composição (% at.)				
	L1	L2	L3	L4	L5
Ag	1,48	0,00	2,66	0,00	1,30
Al	0,00	0,00	31,89	0,71	11,25
Nb	0,00	0,00	0,00	99,29	84,57
Ti	66,32	99,14	49,51	0,00	1,39
Zn	31,76	0,50	15,94	0,00	1,50

Em seguida, foi realizada a análise da microestrutura da LAE para os tratamentos à 750°C do mesmo modo que para a amostra anterior. Na Figura 28 é apresentada a microestrutura da liga AgAlTiNbZn para o tratamento térmico à 750°C por 24 horas. Da mesma forma que para a amostra tratada à 580°C a análise da

micrografia indica equilíbrio entre 3 fases. Na Figura 28 também estão apresentadas as marcações dos pontos em que as medidas de EDS foram feitas. Para o ponto 1 foi identificado como partículas de nióbio, o ponto 2 está relacionado a fase TiAl com uma pequena quantidade de zinco. A fração de nióbio encontrada deve estar relacionado a uma pequena difusão ter ocorrido e/ou o sombreamento da análise das partículas de nióbio. Para o ponto 3 é identificado uma matriz de Ag onde o zinco está solubilizado, também se encontrou uma pequena quantidade de Al. Essas análises são compatíveis com a difratometria de raios X e também estão de acordo com as possibilidades ao se analisar os diagramas de fases dos binários (Figura 17 e Figura 18). É possível observar que os grãos de nióbio ficam circundados pela fase TiAl.

Figura 28 - Visão em detalhes da microestrutura e pontos onde foram feitas as medidas de EDS da liga AgAlNbTiZn tratada termicamente a 750°C por 24 horas.

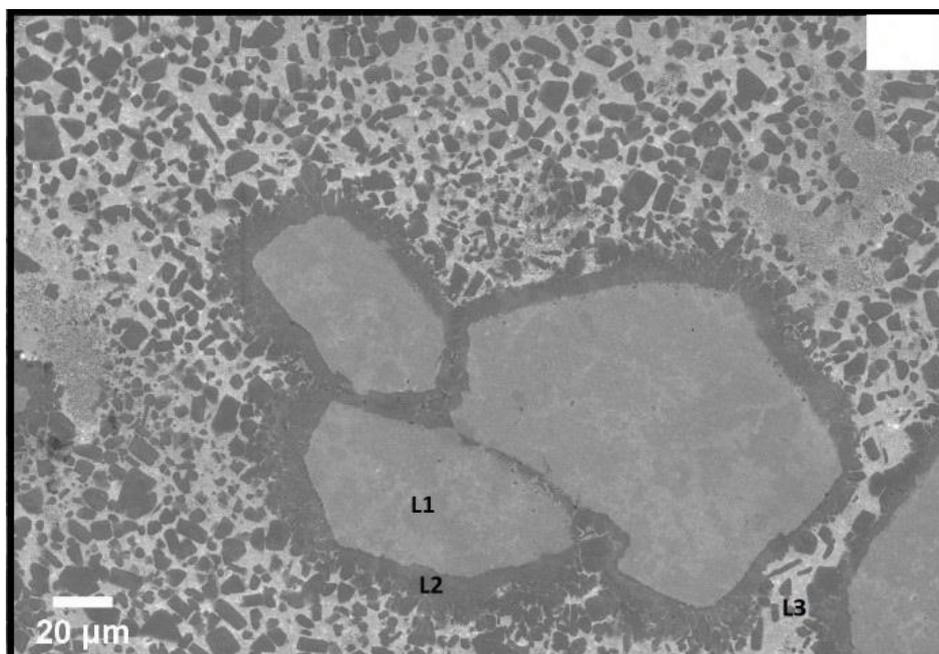
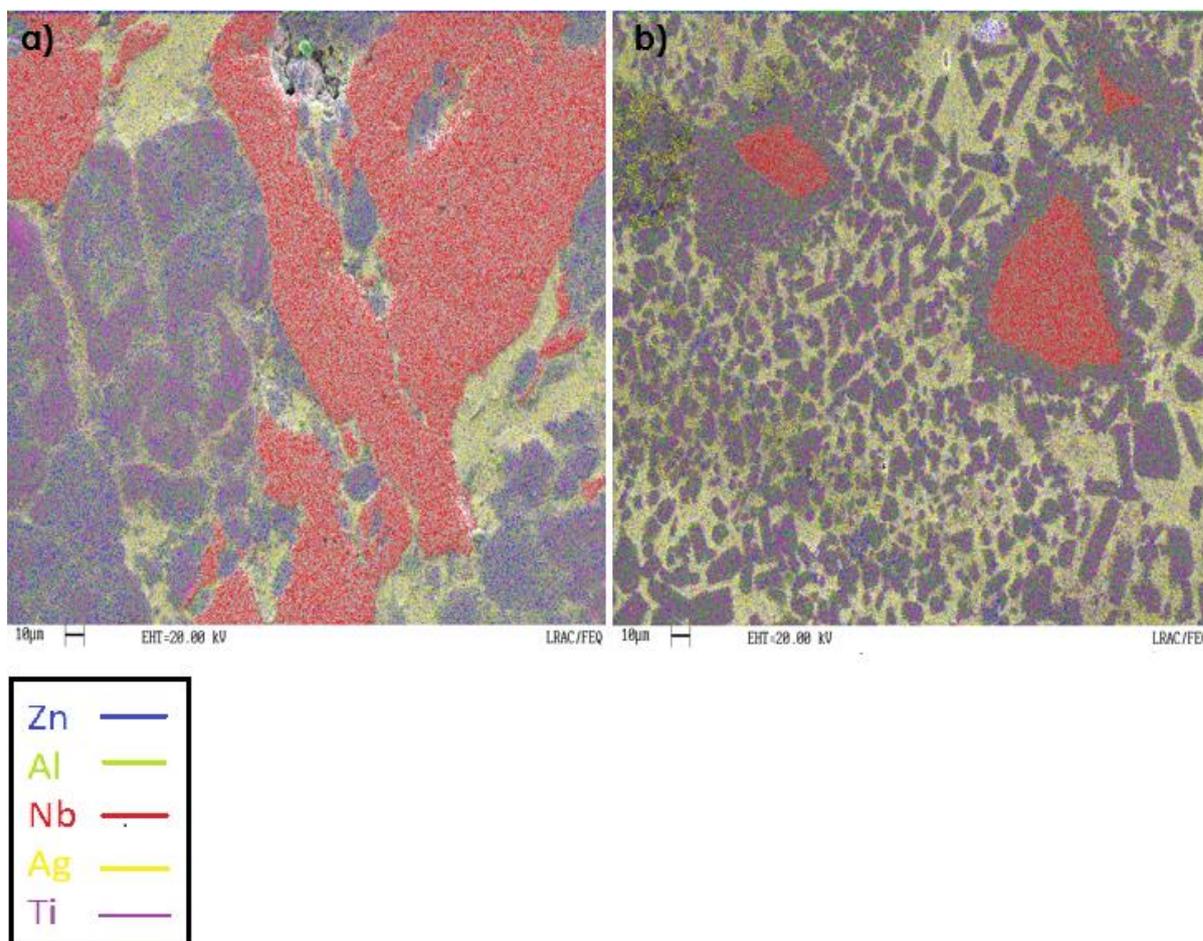


Tabela 7. Pontos de medidas da técnica de EDS e suas composições para a liga AgAlNbTiZn sinterizada a 750°C por 24 horas.

Elementos	Composição (% at.)		
	L1	L2	L3
Ag	0,00	0,82	61,59
Al	0,89	40,49	5,80
Nb	99,17	11,08	0,00
Ti	0,00	38,99	1,47
Zn	0,00	8,62	31,13

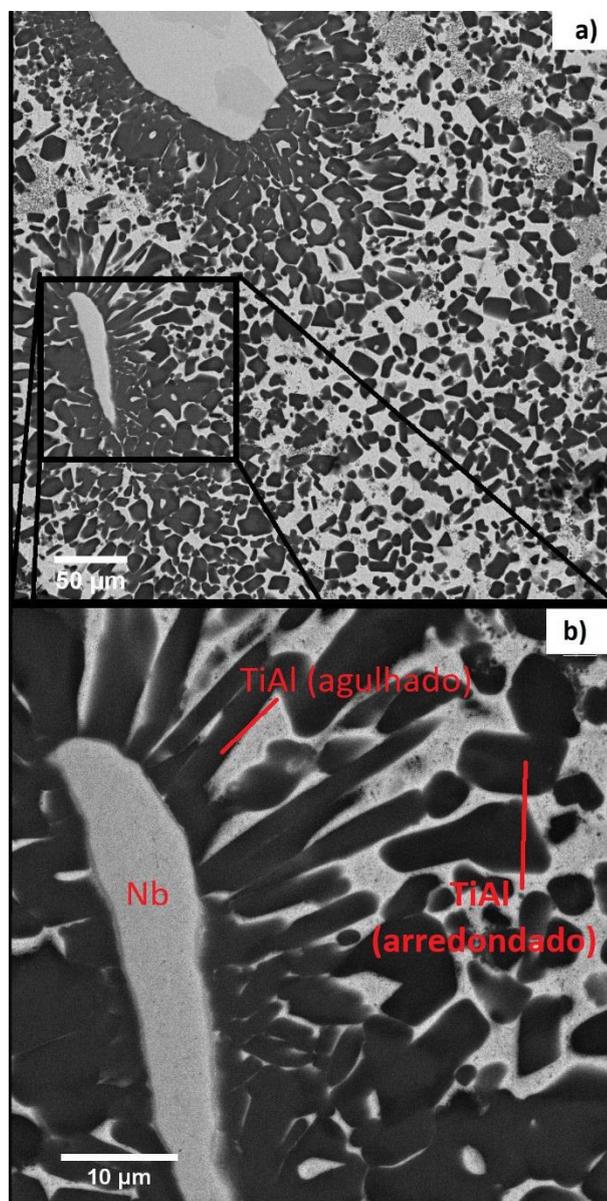
Comparando-se os mapeamentos composicionais relacionados aos tratamentos térmicos por 24 horas à 580 °C e à 750 °C (Figura 29), observou-se um refino de grão na liga tratada à temperatura mais elevada. Este refino se deve a presença de uma segunda fase líquida, relacionada ao alumínio, já que este funde à aproximadamente 660°C. Fato interessante a destacar é que o “anel” de TiAl aumenta com o tratamento à 750°C comparado à 580°C. Isso faz acreditar que o TiAl está reagindo com as partículas de nióbio, o que explica o deslocamento observado na difratometria de raios X. Como a distribuição do tamanho de partícula do nióbio foi grosseira, os grãos maiores tenderão a gastar mais tempo para que essa difusão seja completa.

Figura 29 – Microestrutura da liga AgAlNbTiZn sinterizada à (a) 580°C e (b) 750°C por 24 horas.



Em termos de microestrutura, ao observar a interface das partículas de Nb com TiAl, nitidamente é identificado uma microestrutura distinta das partículas de TiAl (agulhadas) das encontradas em posições que estão embebidas na matriz de Ag (Figura 30). Essa mudança de microestrutura pode estar indicando a solubilização entre esses elementos ou até mesmo o encaminhamento para uma fase ternária, caso não haja formação de solução sólida.

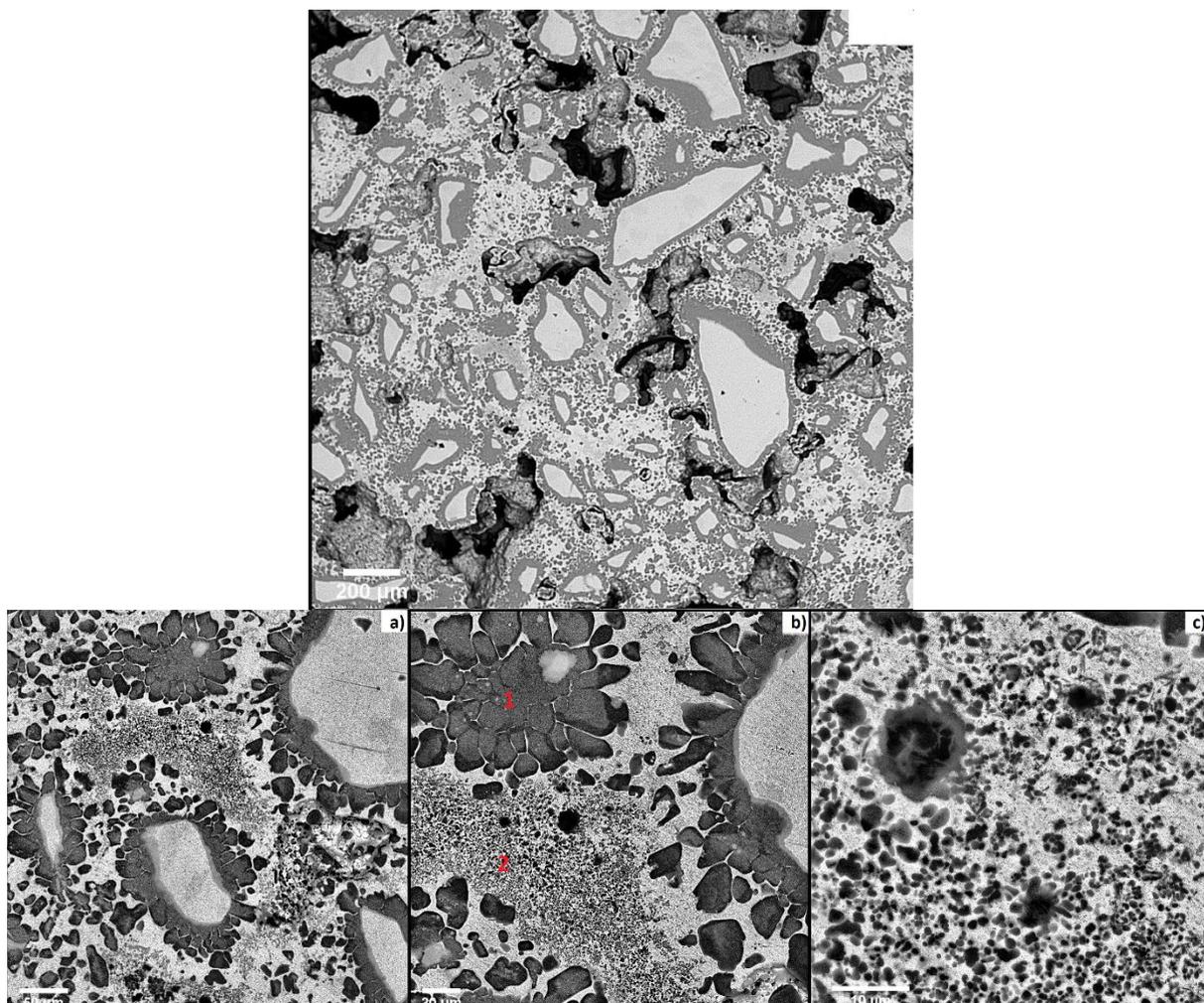
Figura 30 - Imagem da microestrutura da liga AgAlNbTiZn sinterizada à 750°C por 24 horas feitas por MEV com elétrons retroespalhados destacando as estruturas de TiAl agulhadas na interface com Nb e arredondas quando embebidas na matriz.



Para o tratamento térmico à 750°C com permanência de 15 dias a análise microestrutural demonstrou um aumento na interface de Nb-TiAl como era esperado (Figura 31). Analisando com mais detalhes a interface observa-se grandes colônias de TiAl circundando o Nb, e uma estrutura com um refino de tamanho de partículas. Também se observa dois tons de cinza diferentes, a parte mais clara está nas proximidades do nióbio, sugerindo a solubilização parcial de TiAl no Nb. A parte

mais escura sugere decréscimo na quantidade de Nb caminhando para o intermetálico TiAl.

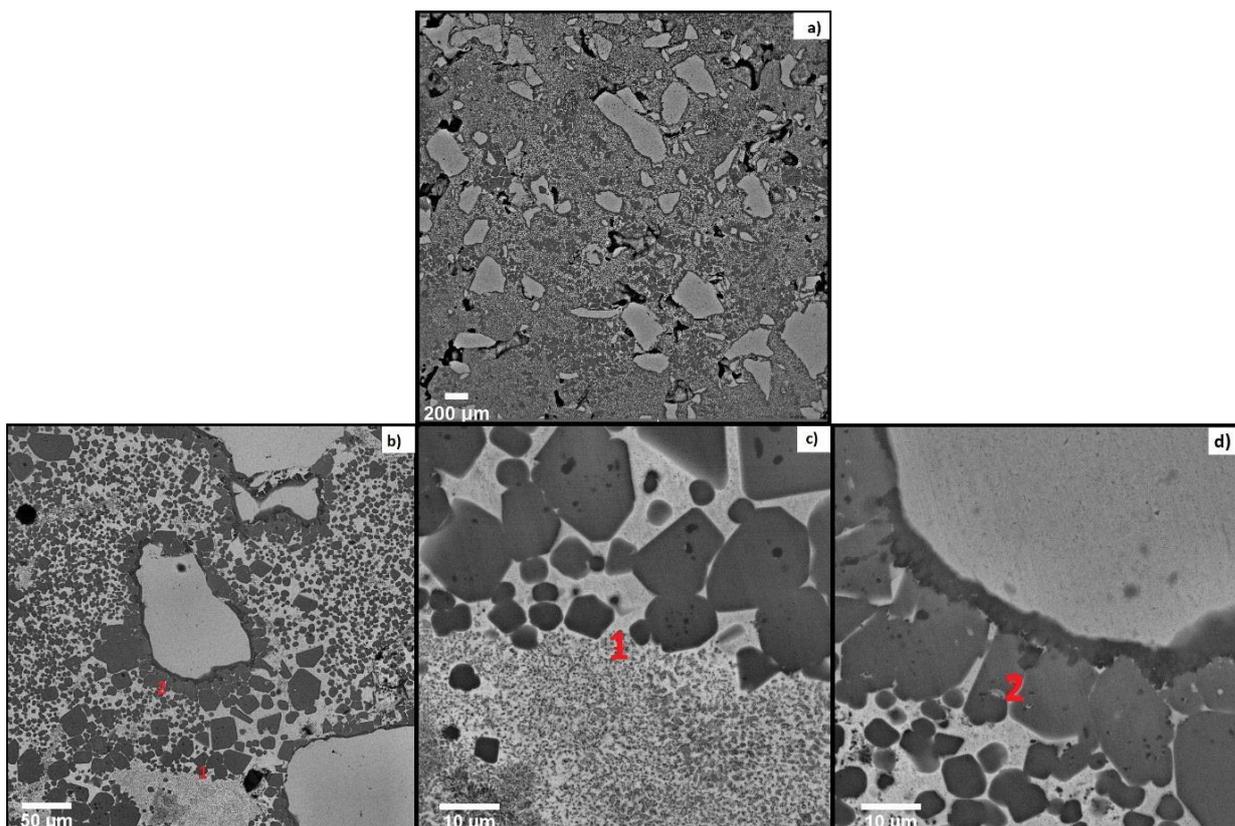
Figura 31 - Microestrutura da liga AgAlNbTiZn para tratamento térmico à 750°C por 15 dias apresentando destaques para (a) as diferentes microestruturas da liga e (b) (c) seus respectivos detalhes.



Na Figura 32 apresentam-se as micrografias da LAE tratada a 750°C por 24 horas e resfriada rapidamente. Constata-se que o intermetálico TiAl tende a formar colônias e se segregar em alguns pontos e não apenas nas interfaces com Nb, como ocorre no resfriamento lento. Isto condiz com o estudo de Poulia *et al.*, 2016, em que também se observou um efeito de maior segregação de elementos com o aumento da taxa de resfriamento na liga MoTaWNBV. Além disso o TiAl no resfriamento rápido também se encontra na forma de grãos muito finos envoltos na matriz de Ag-Al-Zn, como destacado no ponto indicado por 1 na Figura 32. Esse refinamento pode ser atribuído ao fato de que não houve tempo para que algumas

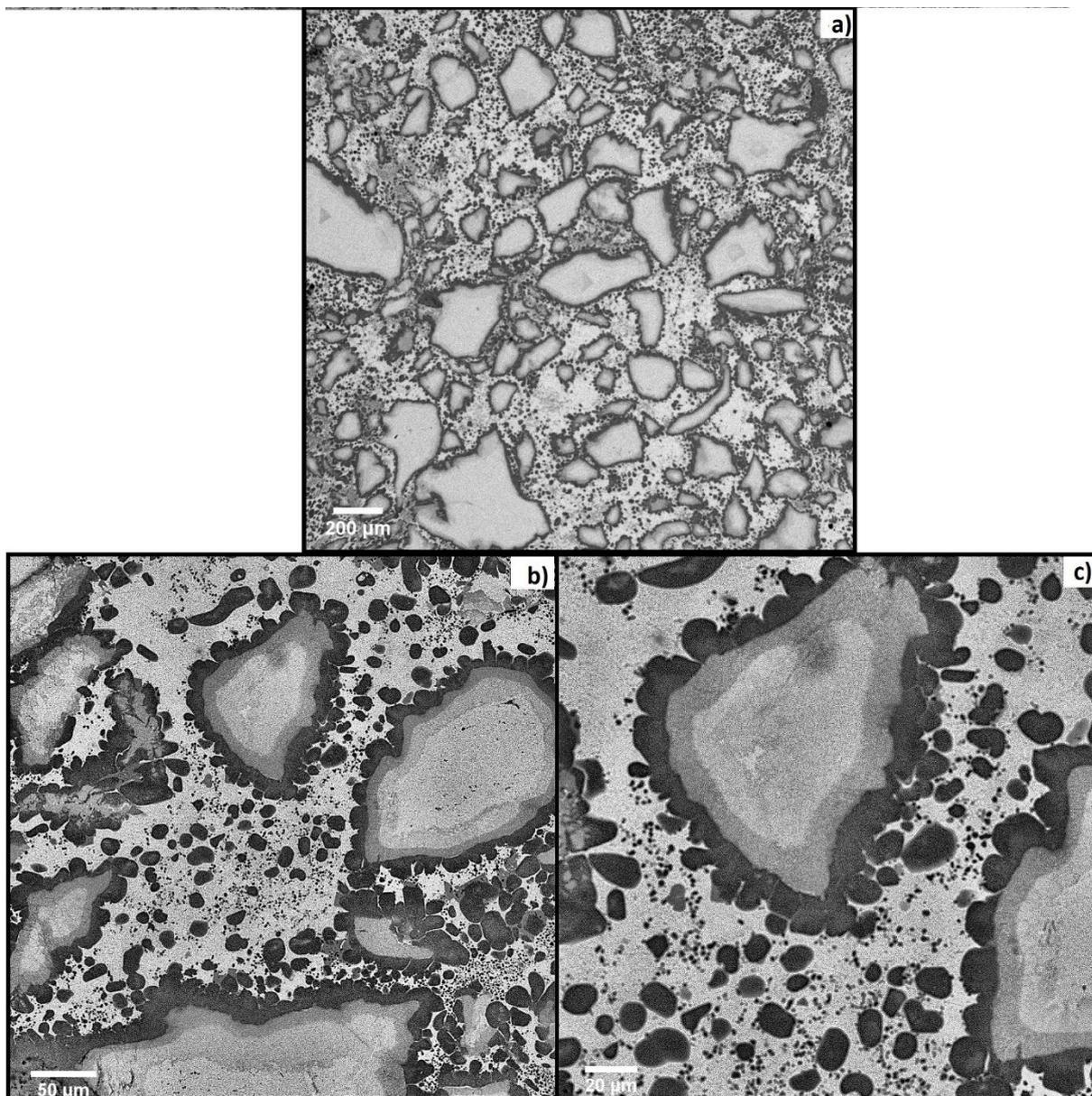
partículas de TiAl crescessem em função do rápido resfriamento, assim promovendo algo semelhante a um refinamento de grão.

Figura 32 - Imagem de MEV por eletrons retroespalhados da liga AgAlNbTiZn tratada à 750°C por 24 horas e resfriada rapidamente apresentando uma (a) visão geral das diferentes microestruturas e (b) (c) (d) destacando a (1) diferença entre grãos finos e grosseiros de TiAl e a (2) interface deste com o Nb.



Em seguida foi feita a análise microestrutural da liga tratada à 850°C por 24 horas através de micrografias apresentadas na Figura 33, além da análise composicional mostrada na Figura 34. Notou-se que a “colônia” que envolve as partículas de Nb tiveram um aumento, como era esperado e a matriz Ag-Zn se manteve.

Figura 33 - Imagem de MEV por eletrons retroespalhados da liga AgAlNbTiZn tratada à 850°C por 24 horas demonstrando uma (a) visão geral e (b) (c) em destaque da microestrutura desta .



A Figura 34 apresenta o mapeamento composicional da LAE para o tratamento à 850°C por 24 horas, bem como os pontos utilizados para medição das porcentagens atômicas dos elementos, que está apresentada na Tabela 8. Analisando a Figura 34 em conjunto com a Tabela 8, nota-se que o ponto L1 se refere a partícula de Nb, enquanto os pontos L2 e L3 estão relacionados ao TiAl com Zn solubilizado com uma leve variação estequiométrica, e os pontos L4 e L5 indicam a matriz de Ag-Al-Zn. Comparando-se a Tabela 8 com a

Tabela 7, nota-se que a porcentagem atômica de Zn na matriz realmente aumentou, em conformidade com a proposta da maior solubilidade deste na prata.

Figura 34 - (a) Pontos utilizados para medida por EDS e (b) mapeamento composicional da liga AgAlNbTiZn sinterizada a 850°C por 24 horas.

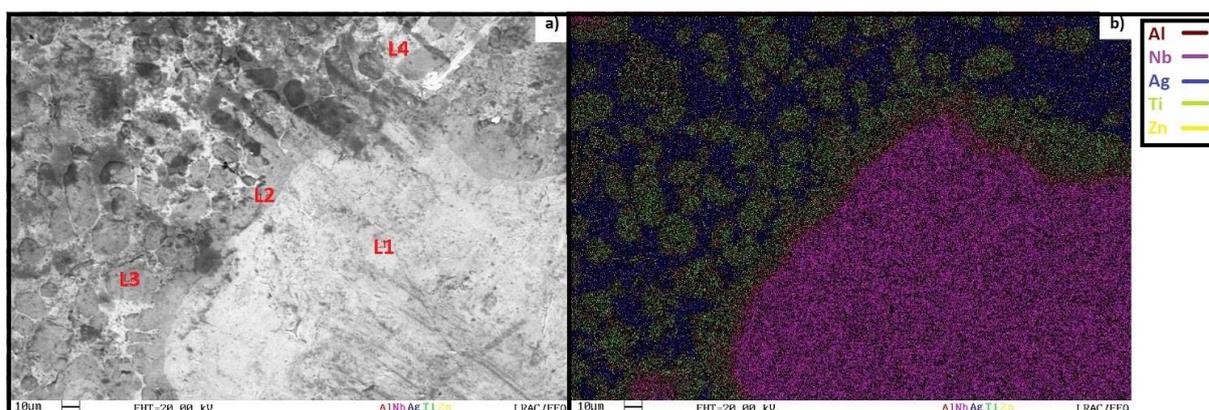


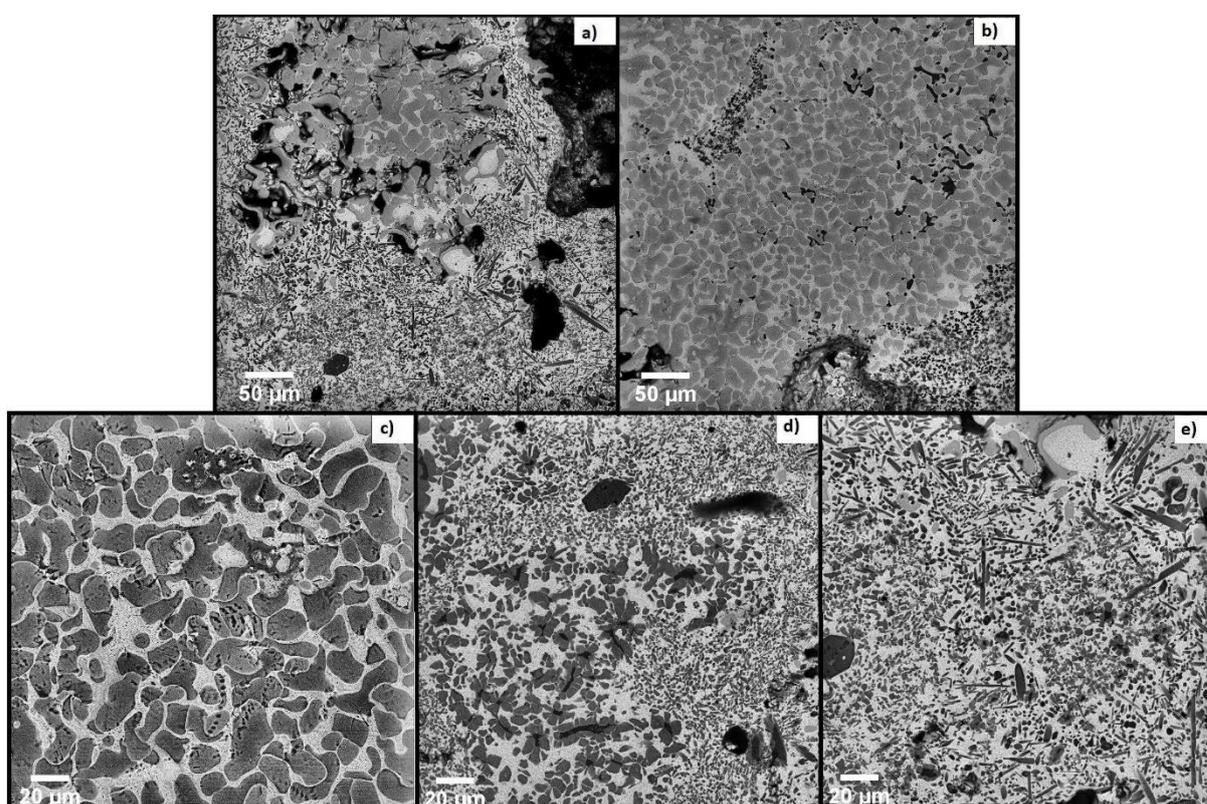
Tabela 8 - Pontos de medidas da técnica de EDS e suas composições para a liga AgAlNbTiZn sinterizada a 850°C por 24 horas.

Elementos	Composição (% at.)				
	L1	L2	L3	L4	L5
Ag	-	1,11	1,29	61,26	61,74
Al	2,00	36,58	33,20	4,31	2,23
Nb	98,00	5,85	-	-	-
Ti	-	45,18	51,56	-	0,70
Zn	-	11,28	13,95	34,43	35,33

As imagens da microestrutura e o mapeamento composicional por energia dispersiva da liga tratada à 1000°C por 24 horas foram analisados e estão

apresentados nas Figura 35 e 36. A partir da análise da microestrutura desta amostra (Figura 35) observa-se estruturas agulhadas (a) e em formatos mais arredondados com tamanhos de partícula variando drasticamente (b). Além disso, partículas com formato de agulhas (e) também podem ser observadas. Esse fato é condizente com o aumento da quantidade de líquido no material, pois à esta temperatura a prata também se encontra no estado fundido, isto pode ter promovido a extração de calor durante a solidificação gerando esses formatos diversos na microestrutura.

Figura 35 - Microestrutra da liga AgAlNbTiZn para o tratamento à 1000°C por 24 horas (a) (b) demonstrando uma visão geral da liga e (c) (d) (e) evidenciando as diferentes microestruturas.



Examinando-se a Figura 36 junto a Tabela 9, verifica-se que o ponto L1 é relativo a partícula de Nb, enquanto L2 indica o TiAl com uma grande quantidade de Nb solubilizado. Já os pontos L3 e L4 representam a matriz de Ag-Zn-Al, porém neste tratamento a porcentagem atômica de Zn é muito alta para que esteja em solução sólida com a prata, segundo o diagrama de fases Ag-Zn, indicando um

excesso deste elemento que e apontado como a fase elementar no difratograma da Figura 25.

Figura 36 - **(a)** Análise composicional por EDS da liga AgAlNbTiZn sinterizada a 1000°C por 24 horas e **(b)** pontos utilizados para medida.

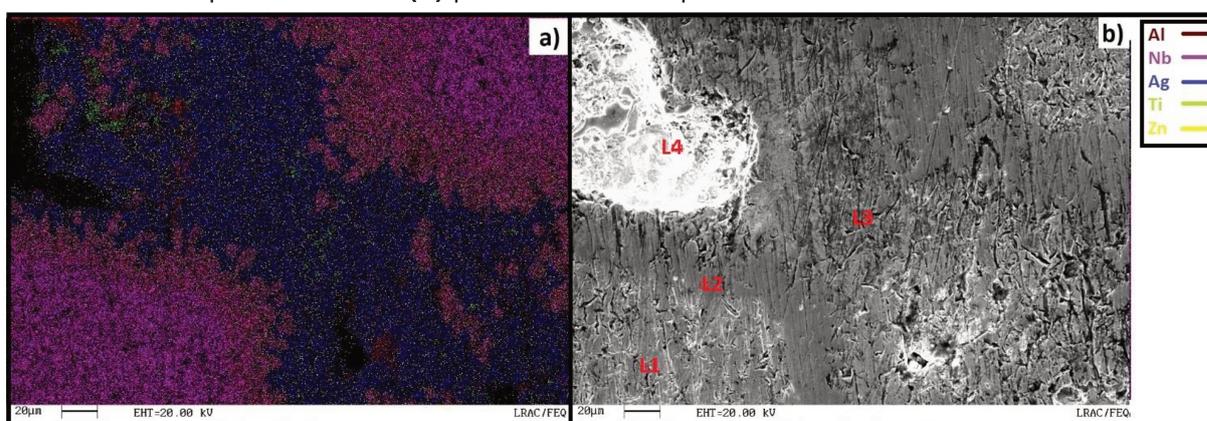


Tabela 9 - Pontos de medidas da técnica de EDS e suas composições para a liga AgAlNbTiZn sinterizada à 1000°C por 24 horas.

Elementos	Composição (% at.)			
	L1	L2	L3	L4
Ag	-	-	52,93	36,96
Al	-	27,59	1,44	2,46
Nb	100,00	40,88	-	-
Ti	-	27,13	-	1,06
Zn	-	4,39	45,63	59,52

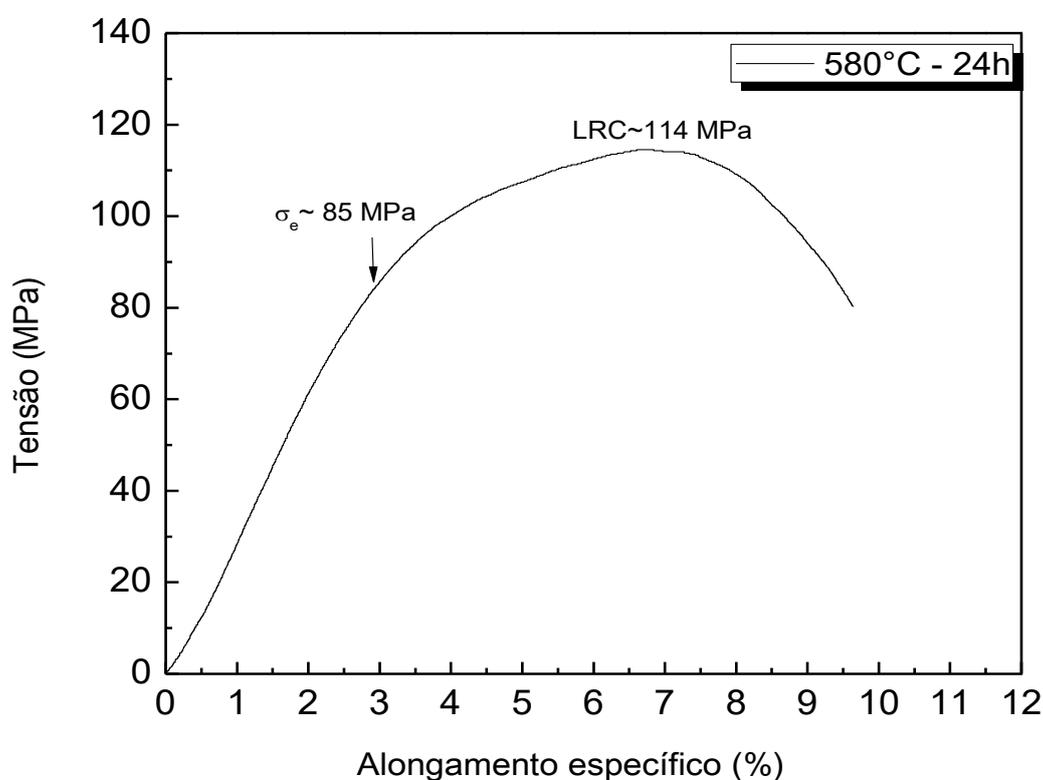
5.3.4. Propriedades Mecânicas

A fim de verificar as propriedades mecânicas das ligas, foram realizadas medidas de dureza e ensaio mecânicos de compressão. Buscou-se medir a dureza nos pontos relacionados ao Nb, TiAl e matriz de prata. Para a amostra tratada à

580°C por 24 horas os grânulos representativos do nióbio obtive-se uma dureza na ordem de 72,1 (\pm 9,0) HV, nas fases de TiAl e de prata não foi possível fazer uma medição separadamente em função do tamanho da endentação provocada na medida. Sendo assim, a microdureza apresentada para as fases TiAl e Ag são uma média entre as duas. A medida da microdureza da fase TiAl junto à prata foi de 135,0 (\pm 34,6) HV. Esses valores de dureza estão abaixo da maioria das LAE produzidas pela rota de fusão à arco, sendo que ligas de alta entropia a base de Al possuem durezas nas faixas de 210 até 655 HV (KUZNETSOV *et al.*, 2017; TSAI *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 2014), onde observa-se que algumas ligas possuem ordem de grandeza próximas das durezas medidas nesse trabalho. Este resultado encaminha para uma mudança na entropia configuracional dos intermetálicos.

Além das medidas de dureza, também buscou-se realizar um ensaio de compressão. Com a curva tensão-deformação de engenharia, representada na Figura 37, observou-se o limite de escoamento (σ_e), obtido pela intersecção da curva apresentada com uma reta paralela, traçada com origem no ponto de 0,2% de deformação, obtendo-se assim um valor de aproximadamente 85 (\pm 8,5) MPa e limite de resistência à compressão de aproximadamente 114 (\pm 11,4) MPa. O erro para essas medidas foi apresentado como sendo 10% do valor da medida, pois para essa amostra não foram feitos ensaios em triplicatas. Os valores obtidos para esses parâmetros de projeto são inferiores aos obtidos para ligas de alta entropia (KUZNETSOV *et al.*, 2017; TSAI *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 2014). Esses resultados podem estar relacionados a alta porosidade apresentada pelo material nessa condição de processamento ou às partículas de Nb não processadas. No entanto, os valores são da ordem das ligas de alumínio que no estado fundido possuem limite de escoamento de aproximadamente 80 MPa (MATWEB, 2018).

Figura 37 - Curva de tensão de engenharia x deformação de engenharia da liga AgAlNbTiZn sinterizada a 580° por 24 horas.



Para as ligas tratadas termicamente à 750°C por 6, 12 e 24 horas e por 15 dias as microdurezas estão apresentadas na Tabela 10, onde observa-se que não houveram mudanças significativas nas microdurezas em relação a liga tratada a 580°C por 24 horas.

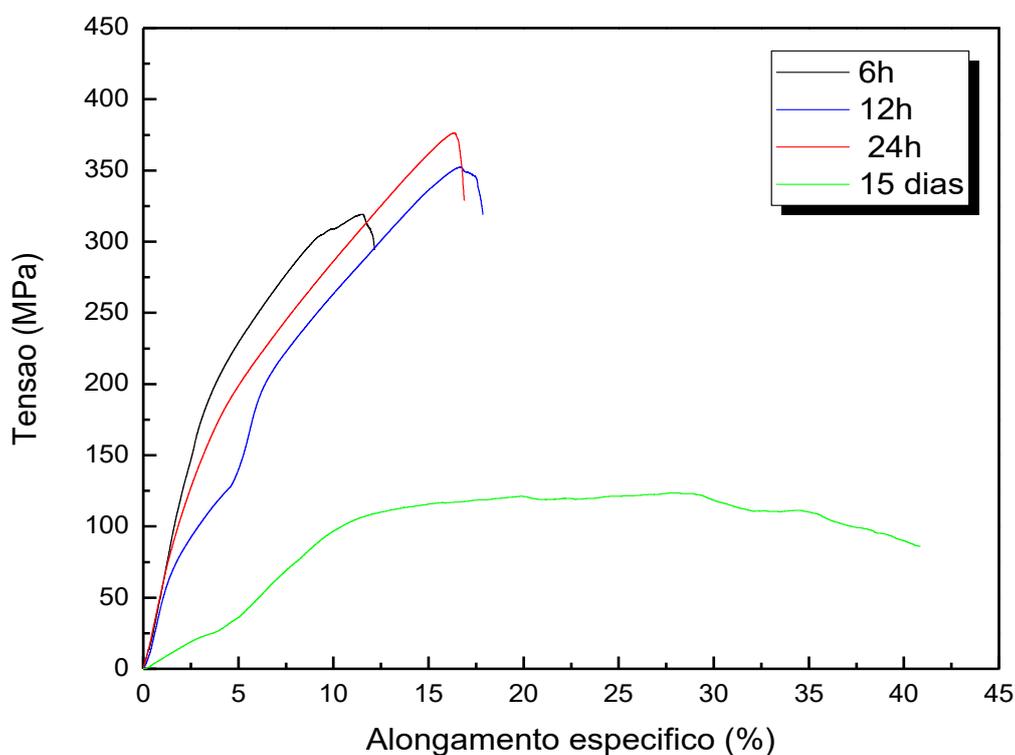
Tabela 10 - Microdurezas das fases presentes na liga AgAlNbTiZn tratada à 750°C com tempos de permanência variados.

Temperatura (°C)	Permanência	Microdureza (HV)	
		Nb	TiAl e Matriz
750	6h	76,7 ± 2,1	155,9 ± 5,4
	12h	90,1 ± 5,5	158,3 ± 6,7
	24h	78,7 ± 6,10	144,6 ± 11,4
	15 Dias	72,8 ± 7,9	112 ± 16

O ensaio de tensão versus alongamento específico para as ligas tratadas à 750°C por 6, 12 e 24 horas e por 15 dias está apresentado na Figura 38. Verifica-se

que o limite de resistência à compressão tende a aumentar de 318 (± 25) MPa, no tratamento com permanência de 6 horas, para 352 (± 49) MPa no de 12 horas. Aumentando-se para 24 horas de tratamento o LRC aumenta para 376 (± 62) MPa. Já para a permanência de 15 dias, ocorreu a diminuição deste valor para 123 (± 13) MPa. A partir dos respectivos valores e erros relacionados a estes, conclui-se que aumentando o tempo de tratamento térmico de 6 para 24 horas não ocorre nenhuma modificação significativa na resistência mecânica da liga, pois os valores obtidos são semelhantes considerando a barra de erro indicada. Já para o tratamento com permanência de 15 dias apresentou uma grande diminuição tanto na resistência mecânica quanto na microdureza das fases TiAl e da matriz, provavelmente causada pelo baixo nível de densificação da liga comparado aos demais. Visto que a utilização de um tempo longo pode ter gerando uma “certa” minimização de energia promovendo a ductilidade do material.

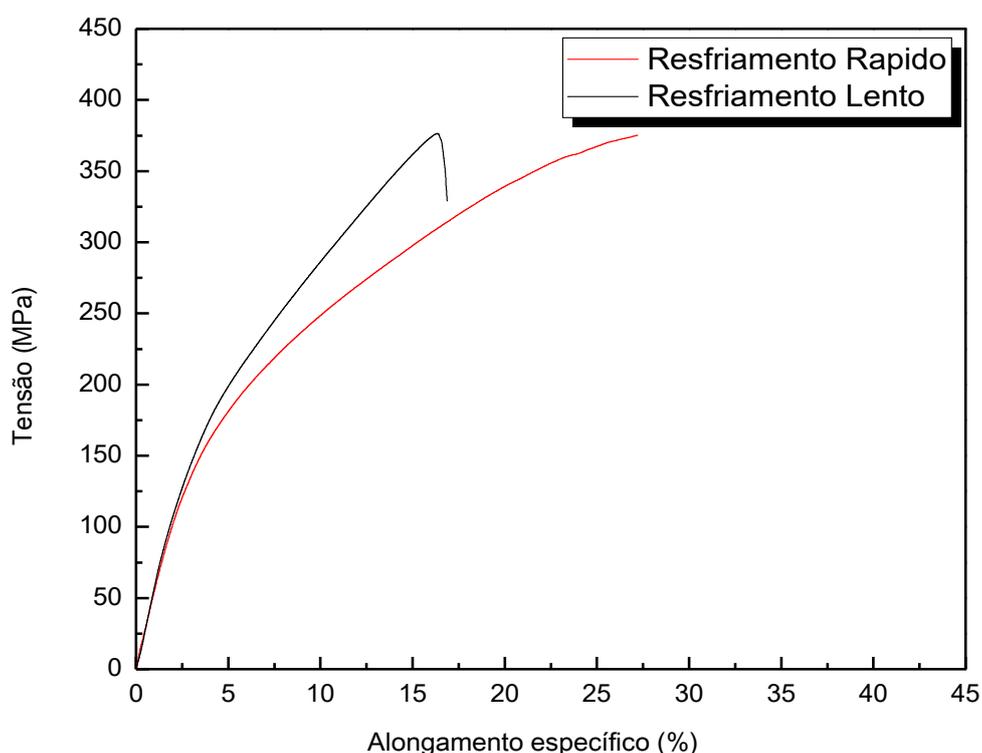
Figura 38 - Curvas tensão de engenharia x alongamento específico das ligas tratadas à 750°C com tempos de permanência variados.



Em seguida foi realizada análise das propriedades mecânicas para a liga tratada à 750°C por 24 horas e resfriada rapidamente, embora essa mudança na maneira de resfriamento não esteja indicando estabilização de uma solução sólida, conforme trabalho de Singh *et al.*, 2011. A liga resfriada rapidamente apresentou uma microdureza relacionada ao pó de Nb de 87,0 (\pm 15,8) HV e ao TiAl junto a matriz de 270,3 (\pm 16,2) HV, indicando que a mescla de tamanhos de grão variados de TiAl contribuiu para o aumento da microdureza, já que neste caso não houve um grande decréscimo no nível de densificação.

A curva tensão versus deformação esta apresentada na Figura 39. Analisando-se o ensaio realizado constata-se que o LRC não foi alterado com a variação da taxa de resfriamento da LAE, sendo de 375 (\pm 40) MPa para ambas taxas. No entanto, a liga resfriada rapidamente apresentou uma maior ductilidade, alongando-se até 27%, enquanto a liga resfriada lentamente deformou-se 16%.

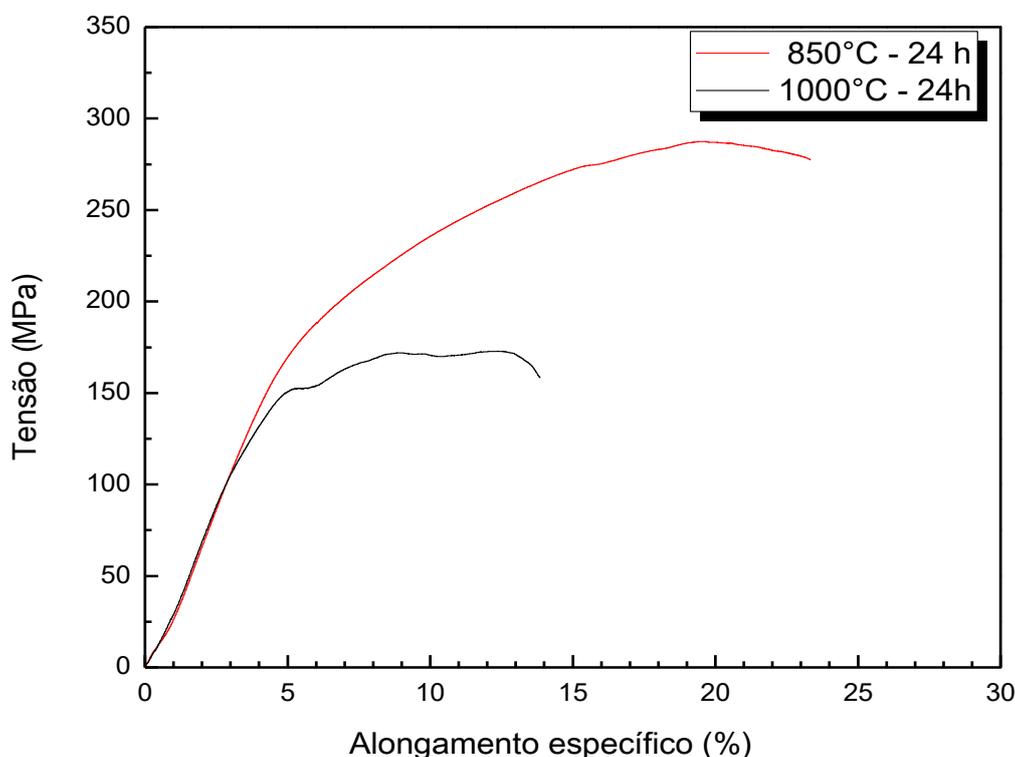
Figura 39 - Curvas tensão de engenharia x alongamento específico das ligas tratadas à 750°C por 24 horas com resfriamentos rápido e lento.



As propriedades mecânicas das amostras tratadas à 850 °C e 1000°C por 24h foram analisadas. A liga apresentou microdureza Vickers relativa ao Nb de 92,5 (\pm 2,9) HV, e a fase TiAl junto a matriz de 214,1 (\pm 18,6) HV, para a amostra tratada à 850 °C. Já para a amostra tratada à 1000 °C as microdurezas foram de 70,8 (\pm 6,7) HV, a fase TiAl de 407 (\pm 43,51) HV e a matriz de 208,2 (\pm 35,3) HV, sendo que as amostras tratadas à 1000°C foram as únicas que possibilitaram a medição das fases TiAl e Ag separadamente. Observa-se que à 1000°C a fase relacionada ao TiAl apresentou um grande aumento no valor de microdureza, provavelmente relacionado aos grandes aglomerados formados por esta.

A curva tensão de engenharia-alongamento específico para esses tratamentos, que está representada na Figura 40, apresentou limite de escoamento (σ_e) de 155 (\pm 62) MPa e limite de resistência à compressão de 287 (\pm 62) MPa para a liga tratada à 850°C por 24 horas, enquanto que para a amostra sinterizada à 1000°C por 24h observou-se um limite de escoamento (σ_e) de 152 (\pm 26) MPa e limite de resistência à compressão de 172 (\pm 26) MPa.

Figura 40 - Curva de tensão de engenharia x alongamento específico da liga AgAlNbTiZn sinterizada à 850°C e à 1000°C, ambas com permanência de 24 horas.



As curvas tensão de engenharia – alongamento específico da liga AgAlNbTiZn para os tratamentos à 580°C, 750°C, 850°C e 1000°C com permanências de 24 h estão apresentadas em conjunto na Figura 41, com o objetivo de comparar o efeito da variação de temperatura na liga para um mesmo tempo de tratamento térmico. Nesta constata-se que o aumento da temperatura de 580°C, para 750°C, ou para 850°C promove um ganho, tanto no limite de resistência a compressão quanto na ductilidade da liga, que aumenta conforme a temperatura aumenta. No entanto, à 1000°C ocorre uma perda de massa referente ao Zn, provocando o surgimento de poros e, por consequência, prejudicando a resistência à compressão. Na Tabela 11 apresentam-se os resultados relatados para a liga variando-se estas temperaturas.

Figura 41 - Curva de tensão de engenharia x alongamento específico da liga AgAlNbTiZn sinterizada à 580°C, 750°C, 850°C e 1000°C por 24 horas.

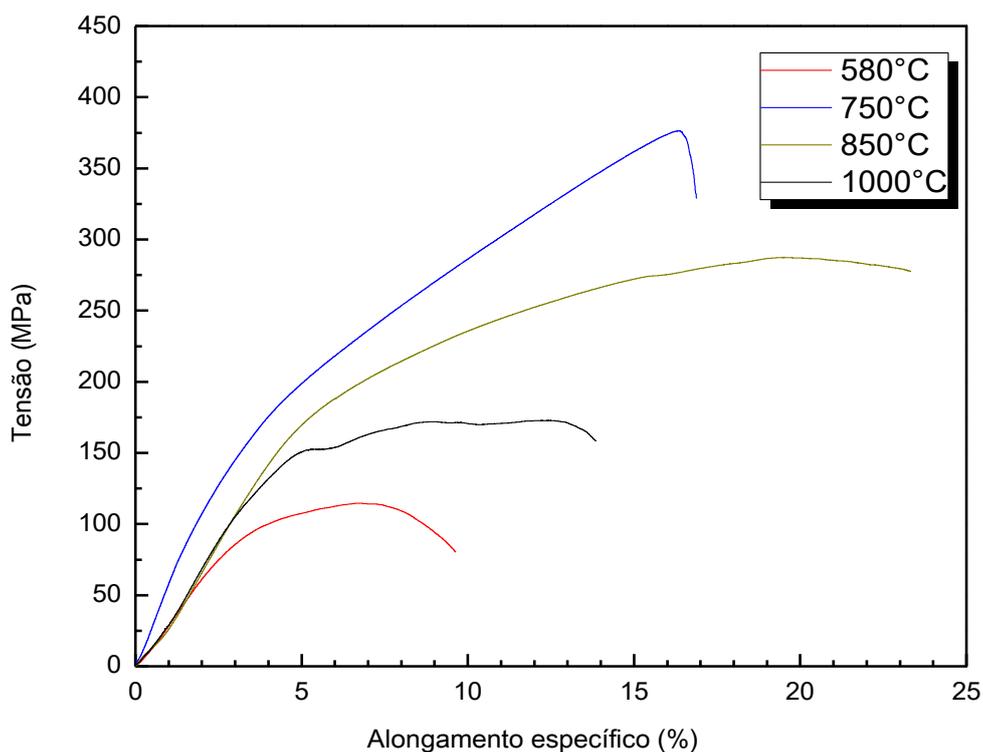


Tabela 11 - Propriedades das LAE para tratamentos térmicos à 580°C, 750°C, 850°C e 1000°C com permanência de 24 horas.

		Temperatura			
		580°C	750°C	850°C	1000°C
Microdureza (HV)	Nb	72,1 (\pm 9,0)	78,7 (\pm 6,1)	92,5 (\pm 2,9)	(70,8 \pm 6,7)
	TiAl e Matriz	135,0(\pm 34,6)	144,6(\pm 11,4)	214,1(\pm 18,6)	-
	TiAl	-	-	-	408,0(\pm 43,5)
	Matriz	-	-	-	208,2(\pm 5,4)
Massa específica (g/cm³)		5,25	5,78	5,79	5,51
Densificação (%)		77	86	86	82
Limite de escoamento (MPa)		85	159	155	152
Limite de resistência à compressão (MPa)		114	376	287	172

5.3.5. Liga Composicionalmente Complexa (CCA)

OTTO e colaboradores (2013) basearam-se no fato de que a alta entropia deveria ser um fator dominante nas LAE, partiram da premissa de que ao substituir elementos de uma liga, na qual a formação de uma única solução sólida já é constatada por elementos com características (estruturas cristalinas, eletronegatividade e raio atômico) similares seguindo as regras de Hume-Rothery, a liga formada também deveria apresentar uma solução sólida monofásica. A fim de analisar a influência que a alta entropia possui na estabilização das soluções sólidas em LAE, os autores produziram a liga CoCrFeMnNi, que apresenta uma única fase de solução sólida, e substituíram os elementos desta um a um, por elementos de classes similares. Então, estes pesquisadores realizaram a comparação das ligas quinárias com soluções sólidas CFC ideais e reais, utilizando o método de aproximação CALPHAD e dos bancos de dados SSOL4. A comparação foi feita entre as diferenças de entropia, entalpia e energia livre de Gibbs para uma solução sólida ideal e para os compostos binários das ligas CoCrFeMnNi e suas variações (OTTO *et al.*, 2013). Observou-se que todas as variações da liga apresentaram

microestruturas multifásicas contendo compostos intermetálicos, sendo que apenas uma delas apresentou uma solução sólida contendo 2 estruturas CFC.

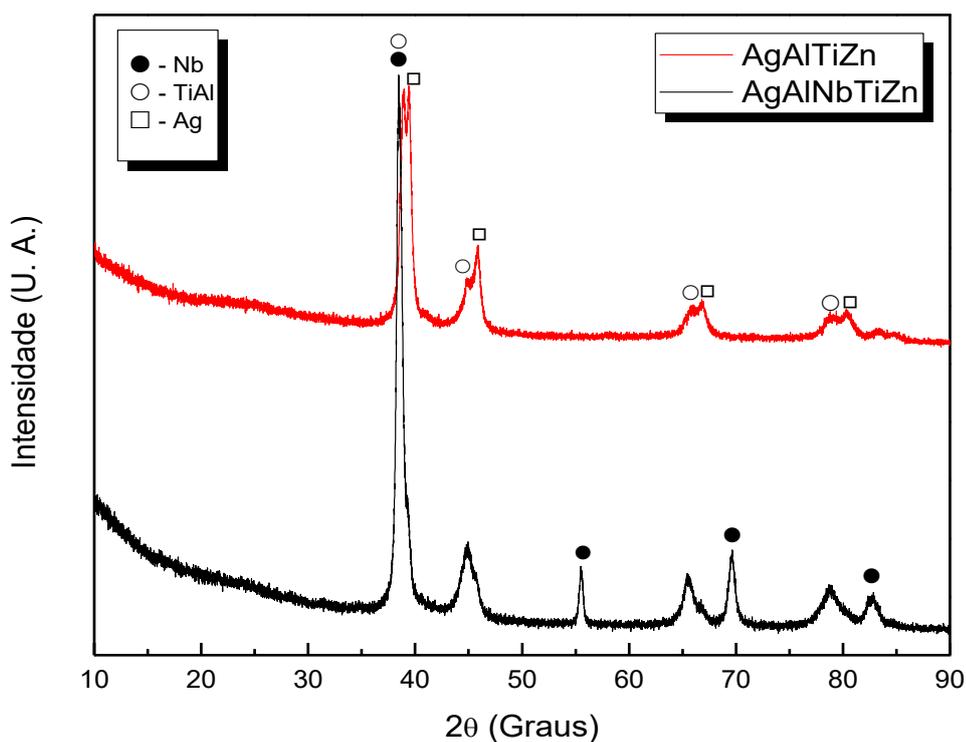
Sendo assim, OTTO *et al.*, concluíram que a estabilidade de fases não depende apenas da entropia configuracional, pois as demais contribuições da entropia de mistura e a entalpia de mistura, exerceram grande influência na energia livre de Gibbs. Nas ligas em que alguns elementos são solubilizados de forma substitucional na estrutura cristalina, a precipitação de certos compostos proporciona uma menor energia livre de Gibbs, impedindo a formação de uma única solução sólida. Logo, elementos propensos a formar fases binárias entre si, tenderão a ter este comportamento quando em ligas com mais componentes. Além disso, o efeito de estabilização de soluções sólidas monofásicas em LAE pela adição de elementos, que aumenta a entropia configuracional, é muito raro. Pois comparado ao efeito das demais forças motrizes para formação de segundas fases, como a entalpia de mistura e as demais contribuições da entropia de mistura, o valor da entropia configuracional não é completamente dominante (OTTO *et al.*, 2013). Fazendo uso dessa hipótese, um maior refino nos parâmetros termodinâmicos utilizados atualmente para que os projetos das ligas de alta entropia devem ser reavaliados.

O qualificador “Alta Entropia” foi amplamente usado no passado para enfatizar a principal característica definidora das LAE, a saber, a existência de uma solução sólida de fase única estendida através da entropia configuracional. No entanto, a “estabilização da entropia” perdeu gradualmente a relevância devido ao fato de que (i) não está realmente claro o papel estabilizador determinante que a entropia configuracional desempenha (OTTO *et al.*, 2013; Qiu *et al.*, 2017); (ii) a maior parte da ênfase de estudos recentes mudou para a identificação de ligas multifásicas com características microestruturais multifásicas únicas (Qiu *et al.*, 2017; Jensen *et al.*, 2016). Sendo assim, alguns autores têm argumentado que o termo mais correto para designar essas ligas multifásicas seria “ligas composicionalmente complexas” (CCAs) (Qiu *et al.*, 2017; Jensen *et al.*, 2016). Baseado nesse contexto a liga desenvolvida neste trabalho, AgAlNbTiZn, possui características mais próximas a um sistema de estrutura multifásica do que uma solução sólida. Por fim, nesse trabalho descarta-se a possibilidade de formação de uma solução sólida completa para a liga AgAlNbTiZn e sugere que a mesma possa ser considerada como uma liga composicionalmente complexa de multicomponentes.

5.4. Liga AgAlTiZn

Os cálculos teóricos dos parâmetros termodinâmicos previamente apresentados apontavam para a formação de solução sólida completa da liga AgAlNbTiZn, porém este resultado não foi obtido através da sinterização da liga. Baseado nesse fato, foi confeccionada uma amostra de composição AlAgTiZn, ou seja, sem o elemento nióbio, a temperatura de 750 °C por 24 horas. O difratograma da liga AgAlTiZn está apresentado na Figura 42. Verifica-se a formação de TiAl e da solução sólida Ag-Zn-Al. O TiAl apresentou um deslocamento em seu parâmetro de rede sendo $a = 0,2819\text{nm}$ e $c = 0,4036\text{nm}$, enquanto a prata demonstrou o mesmo parâmetro igual $0,3960\text{nm}$. Como as únicas diferenças nos difratogramas foram os deslocamentos de picos, fica evidente que o Nb tem uma baixa solubilidade na liga e que provavelmente nenhuma variação de temperatura ou tempo de permanência do tratamento térmico faria com que este se dissolvesse completamente na LAE.

Figura 42- Difratograma das ligas AgAlNbTiZn e AgAlTiZn tratadas à 750°C por 24 horas.



Observando-se as Figura 43 e Figura 44 fica evidente a formação de TiAl envolto pela matriz da solução sólida de Ag-Al-Zn. Claramente uma interface de tamanho de grãos de TiAl variados são formadas, sendo indicados alguns sítios com grãos extremamente finos no destaque (a) da Figura 44, e uma faixa de divisão separando grãos medianos dos grãos grosseiros no destaque (b) desta mesma figura. Esta variação nos tamanhos de grão provavelmente se dá pelo gradiente de temperatura na amostra, ou seja, a velocidade com que esta é resfriada não é a mesma em toda amostra. Sendo assim, os grãos maiores são formados no interior da amostra onde a temperatura diminui em uma taxa menor, e os menores mais superficialmente devido à maior troca de calor nessa região.

Figura 43 – Micrografia apresentando uma visão geral da liga AgAlTiZn para tratamento térmico à 750°C por 24 horas.

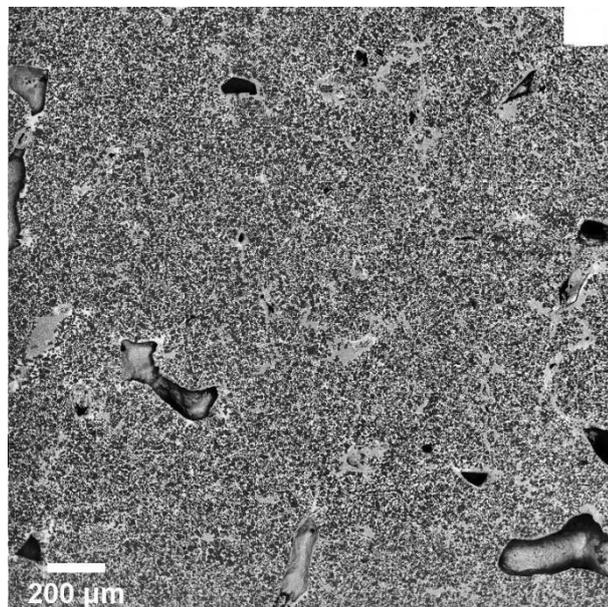
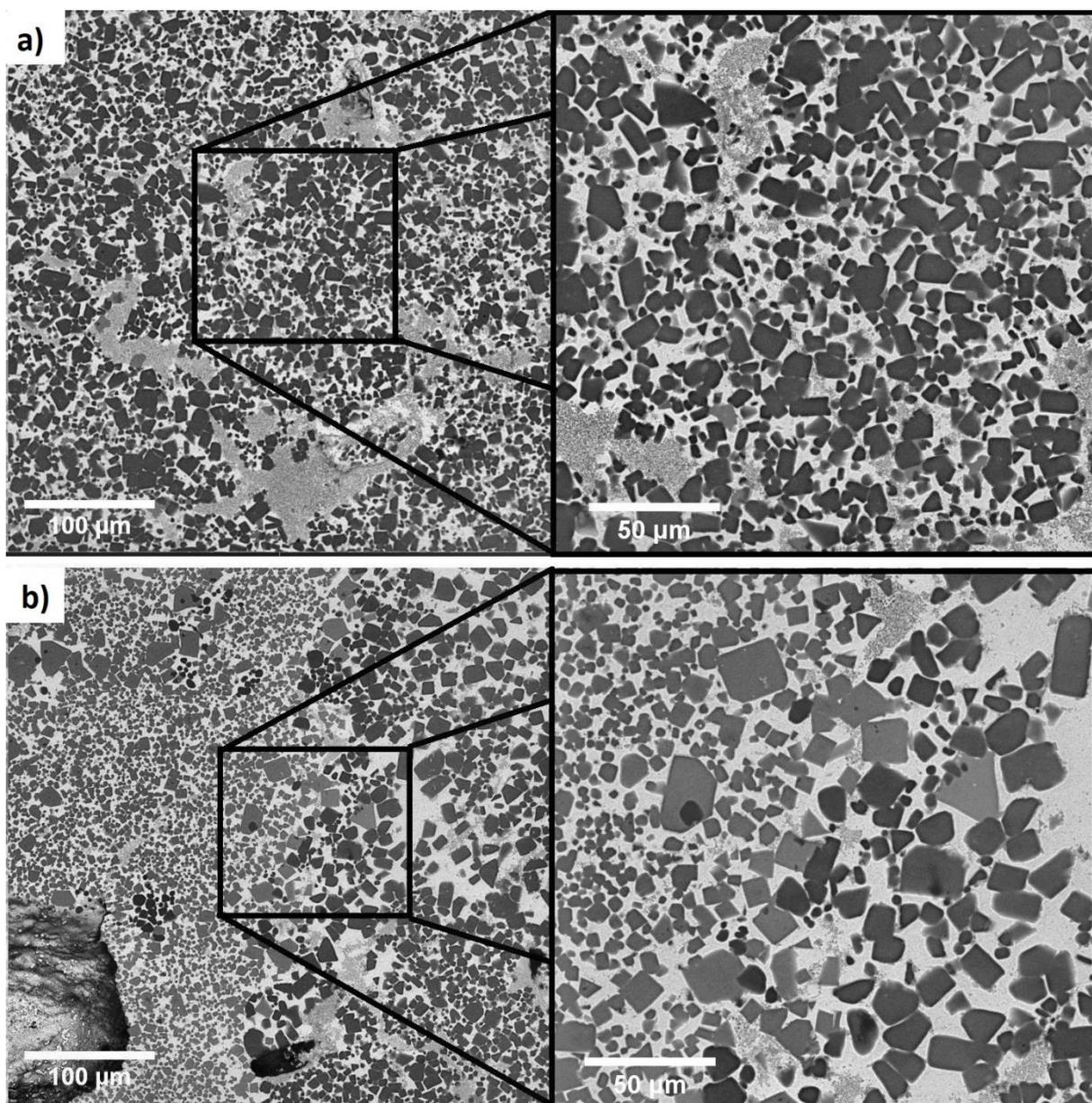


Figura 44 - Imagem de MEV por eletrons restroespalhados da mmicroestrutura da liga AgAlTiZn sinterizada à 750°C por 24 horas destacando os diferentes tamanhos de grãos de TiAl.



A análise composicional também foi realizada (Figura 45). A análise de composição (Tabela 12), apresenta que o ponto L1 se trata da fase TiAl com Zn solubilizado, e os pontos L2 e L4 indicam o mesmo, porém junto a matriz de Ag-Al-

Zn, corroborando assim com o difratograma de raios X. O ponto L3 é descartado pois se tratava de uma impureza, provavelmente advinda do processo de preparação metalográfica.

Figura 45 - Análise composicional por EDS da liga AgAlTiZn sinterizada a 750°C por 24 horas..

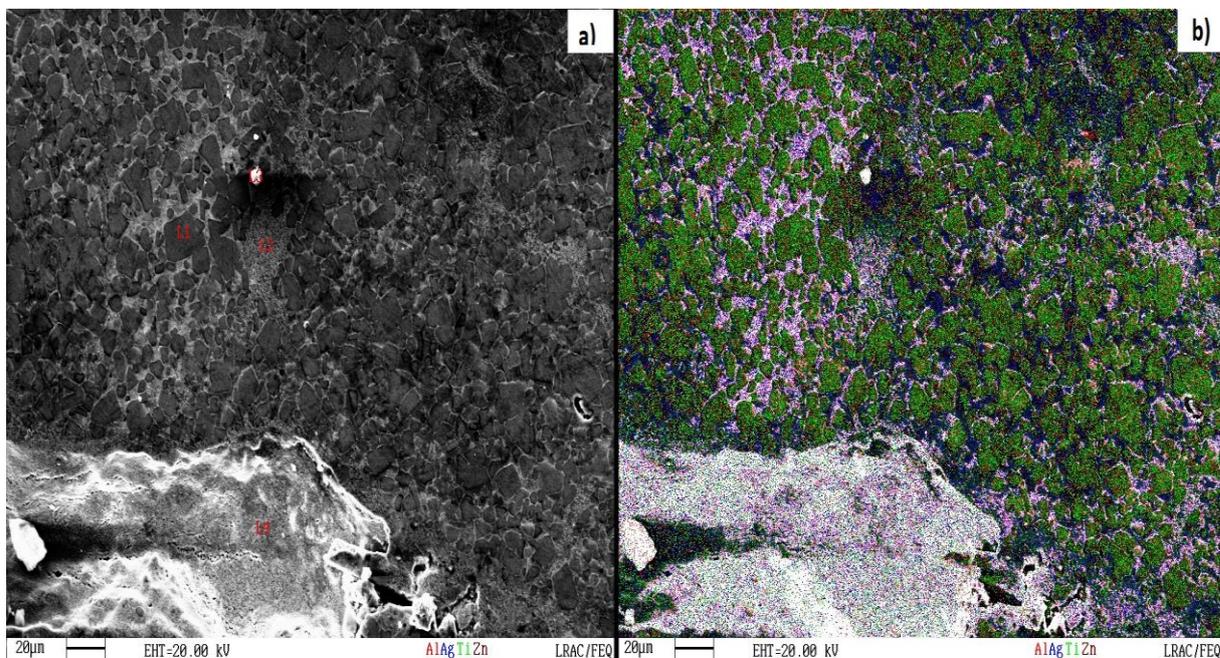


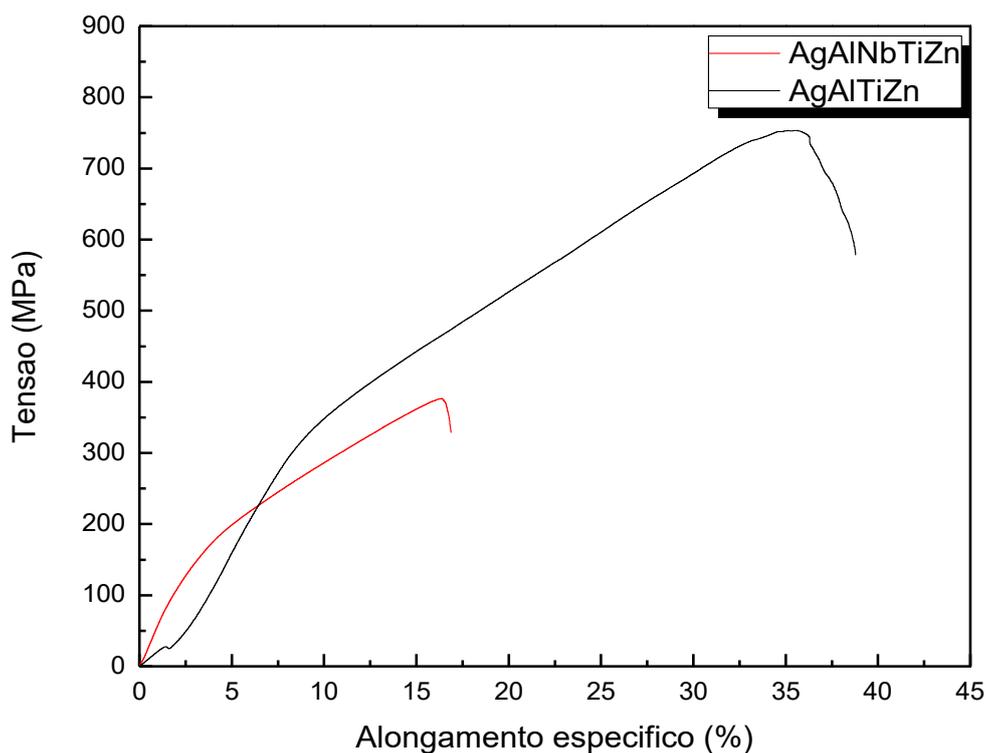
Tabela 12 - Pontos de medidas da técnica de EDS e suas composições para a liga AgAlTiZn sinterizada a 750°C por 24 horas.

Elementos	Composição (% at.)			
	L1	L2	L3	L4
Ag	0,95	28,90	-	31,76
Al	38,23	15,57	-	15,36
Ti	51,10	38,96	-	36,34
Zn	9,73	16,57	-	16,54

As propriedades mecânicas da liga AgAlTiZn apresentou uma microdureza de 145,6 (\pm 6,2) HV, que considerando a barra de erro, indica a mesma microdureza encontrada para a LAE contendo Nb. No entanto, ao realizar o ensaio de compressão (Figura 46) notou-se um aumento no LRC para 752 \pm 75 MPa na liga sem Nb, enquanto este foi de 372 \pm 37 MPa na liga de alta entropia. Esse valor

representa, praticamente, que a resistência à compressão sem o nióbio é duas vezes superior, ou seja, o Nb provoca um decréscimo na resistência à compressão da liga, não obstante sem alterar a dureza desta.

Figura 46 - Curva tensão de engenharia x alongamento específico das ligas AgAlNbTiZn e AgAlTiZn sinterizadas à 750°C por 24 horas.



Observando-se a Tabela 13 nota-se que todos os parâmetros termodinâmicos para a liga AgAlTiZn possuem valores compatíveis aqueles designados para ligas de alta entropia, no entanto, baseado na definição original de LEA essa liga não se enquadraria. Contudo, esta liga também não apresentou a formação de uma única solução sólida como a projeto da liga apontava.

Tabela 13 - Parâmetros termodinâmicos da liga AgAlTiZn.

	δ	$\Delta\chi$ (%)	ΔS (J/K.mol)	ΔH_{mix} (kJ/mol)	Ω	VEC
AgAlTiZn	1,72	0,2	11,52	-13,5	1,28	7,5
Padrão	$\leq 8,5$	$\cong 0$	$11 \leq \Delta S \leq 19,5$	$-22 \leq \Delta H_{mix} \leq 7$	$>1,1$	CCC + CFC

6. CONCLUSÕES

As ligas de entropia alta (LAE) são consideradas como uma nova classe de ligas e têm atraído a atenção da comunidade científica desde 2004. Essas ligas são empregadas nas indústrias aeroespacial e automotiva devido às suas boas propriedades mecânicas à temperatura ambiente e a alta temperatura. Nesse trabalho buscou-se desenvolver uma liga abalizada nos conceitos de alta entropia composta pelos elementos AgAlNbTiZn.

1. A predição através dos cálculos dos parâmetros termodinâmicos para a liga AgAlNbTiZn apresentou forte indicativo a formação solução sólida.
2. Análises microestruturais demonstraram que apesar dos cálculos indicarem a formação de solução sólida esta não foi obtida independentemente da rota de processamento.
3. Para o material produzido por fusão a arco houve perda de massa de aproximadamente 49% em peso, demonstrando a inviabilidade dessa rota para a ligas com esses elementos. Baseado nesse fato propõe-se a rota de metalurgia do pó.
4. Os resultados do processamento por metalurgia do pó mostraram ausência de uma solução sólida, contrariando os cálculos de predição para a liga de alta entropia
5. Através da análise dos difratogramas, e das micrografias feitas por MEV/EDS, constatou-se a estabilização de partículas de nióbio envoltos pelo intermetálico TiAl, e de uma matriz de AgZn com Al dissolvido
6. Dentre os tratamentos térmicos utilizados nas temperaturas de 750°C e 850°C apresentaram os melhores resultados no que compete as propriedades mecânicas, com densificação de 86 (± 10)%, limite de escoamento de 159 (± 62) MPa e tensão máxima de 376 (± 62) MPa, para 750 °C e densificação de 86 (± 10)%, limite de escoamento de 155 (± 62) MPa e tensão máxima de 287 (± 62) MPa para 850 °C.
7. Também foi proposta uma liga AgAlTiZn, sem a adição de nióbio. A difratometria de raios X demonstrou o equilíbrio entre o intermetálico TiAl e a matriz de Ag com Zn. As análises das propriedades mecânicas demonstraram aumento significativo do limite de resistência a compressão para 752 (± 75) MPa.

Perspectivas futuras

Por fim, mesmo não formando a solução sólida completa como foi definido para a liga de alta entropia ficou evidente o efeito complexo configuracional nas propriedades da liga. Como os parâmetros termodinâmicos não se adequaram à rota de processamento de metalurgia do pó, pretende-se realizar um estudo mais aprofundado destes a fim de adaptá-los à esta técnica. A rota de moagem de alta energia também pode ser viável para produção da liga AgAlNbTiZn, visto que possibilita a utilização de elementos com baixo ponto de fusão. Além disso, a remoção do Nb demonstrou da LAE, promoveu um grande aumento na resistência à compressão. Sendo assim, fica em aberto a possibilidade de uma maior exploração das propriedades desta liga e de outros tratamentos térmicos, como por exemplo, a variação na taxa resfriamento. Além disso, objetiva-se a implementação das possíveis aplicações das ligas apresentadas, de acordo com suas respectivas propriedades.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALANEME, K. K.; BODUNRIN, M. O.; OKE, S. R. Processing, alloy composition and phase transition effect on the mechanical and corrosion properties of high entropy alloys: A review. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 5, n. 4, p. 384–393, 2016.
- ASTM, “Standard test methods of compression testing of metallic materials at room temperature,” ASTM E9-09, 2009.
- CANTOR, B., CHANG, I.T.H., KNIGHT, P., VINCENT, A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. **Mater. Sci. Eng. A** 375-377, p. 213-218, 2004.
- CHEN W., FU Z., FANG S., XIAO H., ZHU D. Alloying behavior, microstructure and mechanical properties in a FeNiCrCo_{0.3}Al_{0.7} high entropy alloy. **Mater Des**, v. 51, p.854–60, 2013.
- CHIAVERINI, V. Metalurgia do pó. 4th ed. São Paulo, Brasil: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais-AMB; 2001.
- CHIKUMBA, S.; RAO, V. V.; High Entropy Alloys: Development And Applications. **7th International Conference On Latest Trends In Engineering & Technology (ICLTET’2015)**. p. 13-17, 2015.
- EIßMANN, N.; KLÖDEN, B; WEIßGÄRBER, T.; KIEBACK, B. High-Entropy Alloy CoCrFeMnNi Produced By Powder Metallurgy. **Powder Metallurgy**. p. 1-14, 2017.
- GAO, M. C. Progress in High Entropy Alloys. **Jom**, v. 67, n. 10, p. 2251–2253, 2015.
- GAO, M. C.; YEY, J.W.; LIAW, P. K.; ZHANG, Y. **High-Entropy Alloys**. 3. ed. Springer, 2016.
- GUO, S.; LIU, C. T. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 21, n. 6, p. 433–446, 2011.
- JENSEN, J. K.; WELK, B. A.; WILLIAMS, R. E. A.; SOSA, J. M. Characterization Of The Microstructure Of The Compositionally Complex Alloy Al₁Mo_{0.5}Nb₁Ta_{0.5}Ti₁Zr₁. **Scripta Materialia**, 2016.
- JI W., FU Z., WANG W., WANG H., ZHANG J., WANG Y., ZHANG, F. Mechanical alloying synthesis and spark plasma sintering consolidation of CoCrFeNiAl high-entropy alloy. **J Alloys Compd**, v.589, p. 61–6, 2014.

KUZNETSOV, A.V., SHAYSULTANOV, D.G., STEPANOV, N.D., SALISHCHEV, G.A., SENKOV, O.N. Tensile properties of an AlCrCuNiFeCo high-entropy alloy in as-cast and wrought conditions. *Materials Science and Engineering A*, v. 533, p. 107-118, 2012.

MACHLIN, E. S. Thermodynamics of Phases having Constant Composition. In: *An Introduction to Aspects of Thermodynamics and Kinetics Relevant to Materials Science*. 3. ed. [s.l.] Elsevier, 2007.

MA, S.G., GAO, M.C., ZHANG, Y. A hexagonal close-packed high-entropy alloy: The effect of entropy. *Materials and Design*, v.96, p. 10-15, 2016.

MARY, S. J.; NAGALAKSHMI, R.; EPSHIBA, R. High Entropy Alloys Properties And Its Applications – An Overview. **Eur. Chem. Bull**, 4(6), 279-284,2015.

MASSALSKI, T.B.; OKAMOTO, H.; SUBRAMANIAN, P.R.; KACPRAZAK L. **Binary Alloy Phase Diagrams**, 2nd Edition, 1990.

Material property data—MATWEB. Mechanical properties of AA6082 T6 aluminum alloy,” <http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=fad29be6e64d4e95a24169-0f1f6e1eb7.>>

MIEDEMA, A. R.; DE CHÂTEL, P. F.; DE BOER, F. R. Cohesion in alloys—fundamentals of a semi-empirical model. **Physica B**, v. 100, n. 1, p. 1–28, 1980.

MIRACLE, D. B.; MILLER, J. D.; SENKOV, O. N.; WOODWARD, C.; UCHIC, M. D.; TILEY, J. Exploration and development of high entropy alloys for structural applications. **Entropy**, v. 16, n. 1, p. 494–525, 2014.

MURTY, B. S.; YEH, J. W.; RANGANATHAN, S. **High Entropy Alloy**, 2014.

OTTO, F.; YANG, Y.; BEI, H.; GEORGE, E. P. Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys. **Acta Materialia**, v. 61, n. 7, p. 2628–2638, 2013.

POULIA, A., GEORGATIS, E., LEKATOU, A., KARANTZALIS, A. E. Microstructure and wear behavior of a refractory high entropy alloy. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. V. 57, p. 50-63, 2016.

QIU, Y.; HU, Y. J.; TAYLOR, A.; STYLES, M. J.; MARCEAU, R. K.W. A Lightweight Single-Phase AlTiVCr Compositionally Complex Alloy. **Acta Materialia**, 2017.

SHON Y., JOSHI S.S., KATAKAM S., RAJAMURE R.S., DAHOTRE N.B. Laser additive synthesis of high entropy alloy coating on aluminum: corrosion behavior. **Mater Lett**, v. 142, p.122–5, 2015.

- SINGH, S.; WANDERKA, N.; MURTY, B.S.; GLATZEL, U.; BANHART, J. Decomposition In Multi-Component AlCoCrCuFeNi High-Entropy Alloy. **Acta Materialia**. p.182-190, 2011.
- STEPANOV, N.D., YURCHENKO N.Y., SKIBIN, D.V., TIKHONOVSKY, M.A., SALISHCHEV, G. A. Structure and mechanical properties of the AlCr_xNbTiV (x = 0, 0.5, 1, 1.5) high entropy alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 652, p. 266-280, 2015.
- SWALIN, R. A. **Thermodynamics-Of-Solids.pdf**. 1. ed. New York: John Wiley & Sons, 1962.
- TAKEUCHI, A.; INOUE, A. Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, LAE_t of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element. **Materials Transactions**, v. 46, n. 12, p. 2817–2829, 2005.
- TODA-CARABALLO, I.; RIVERA-DÍAZ-DEL-CASTILLO, P. E. J. A criterion for the formation of high entropy alloys based on lattice distortion. **Intermetallics**, v. 71, p. 76–87, 2016.
- TROPAREVSKY, M. C.; MORRIS, J. R.; KENT, P. R. C.; LUPINI, A. R.; STOCKS, G. M. Criteria for Predicting the Formation of Single-Phase High-Entropy Alloys. **Physical Review**. v. 5. p. 011041-1-011041-6, 2015.
- TSAI, K. Y.; TSAI, M. H.; YEH, J. W. Sluggish diffusion in Co-Cr-Fe-Mn-Ni high-entropy alloys. **Acta Materialia**, v. 61, n. 13, p. 4887–4897, 2013.
- TSAI, C.W., TSAI, M.H., YEH, J.W., YANG. C.C. Effect of temperature on mechanical properties of Al_{0.5}CoCrCuFeNi wrought alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v.490, p. 160-165, 2010.
- Varalakshmi S., Kamaraj M., Murty B.S. Formation and stability of equiatomic and nonequiatomic nanocrystalline CuNiCoZnAlTi high-entropy alloys by mechanical alloying. **Metall Mater Trans A** , v.41, p. 2703–9, 2010.
- VILLARS, P.; CENZUAL, K. Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds, Release 2016/17, ASM International, Materials Park, Ohio, USA.
- VIDA, Á. **Preparation and investigation of high entropy alloys**, 2015.
- YEH, J.W.; Alloy Design Strategies And Future Trend In High-Entropy Alloys. **The Minerals, Metals & Materials Society**, p. 1759-1771, 2013.

YEH, J. W. Overview Of High-Entropy Alloys. In: **High-Entropy Alloys**, 2016. p. 1-19.

YEH, J. W.; CHEN, S.K.; LIN, S.J.; GAN, J.Y.; CHIN, T.S.; SHUN, T.T.; TSAU, C.H.; CHANG, S.Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes. **Advanced Engineering Materials**, v. 6, n. 5, p. 299–303+274, 2004.

YEH, J. W. Recent progress in high-entropy alloys. **Annales de Chimie: Science des Materiaux**, v. 31, n. 6, p. 633–648, 2006.

ZHANG, S., WU C.L., YI J. Z., ZHANG C.H. Synthesis and characterization of FeCoCrAlCu high-entropy alloy coating by laser surface alloying. **Surf Coat Technol** v. 262, p. 64–9, 2015.

ZHANG, Y.; ZHOU, Y. J.; LIN, J. P.; CHEN, G. L.; LIAW, P. K. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys. **Advanced Engineering Materials**, v. 10, n. 6, p. 534–538, 2008.

ZHANG Y., ZUO T.T., TANG Z., GAO M.C., DAHMEN K.A., LIAW P.K., LU Z.P. Microstructures and properties of high-entropy alloys. **Prog Mater Sci** **61**, p.1–93, 2014.

<<<http://www.fem.unicamp.br/~caram/fornoarc.html>>> Acesso em Março de 2018.

<<<http://www.cienciadosmateriais.org/index.php?acao=exibir&cap=19&top=81>>> Acesso em Julho de 2017.

<<<http://www.webelements.com>>> Acesso em Julho de 2017.