

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA LIGA DE ALTA ENTROPIA EUTÉTICA $\text{Al}_{0,7}\text{CoCrFeMnNi}$ SOLIDIFICADA DIRECIONALMENTE

Palavras-Chave: *ligas de alta entropia, eutético, solidificação direcional, microestrutura, propriedades mecânicas.*

Autores(as):

ARTHUR MELLO MARRA DA SILVA, FEM – UNICAMP

Prof. Dr. KAIO NIITSU CAMPO (orientador(a)), FEM – UNICAMP

1.INTRODUÇÃO:

Ligas de alta entropia (LAEs) foi um conceito introduzido em 2004 pela publicação dos artigos de Yeh et al. [1] e Cantor et al. [2] que definiram esse grupo de ligas como combinações de 5 ou mais elementos em proporções equimolares. Até então a produção de novas ligas era feita tomando-se um elemento como principal e adicionando-se subsequentes materiais para refinar as propriedades desejadas. Esse método limitava o desenvolvimento na área devido número relativamente baixo de combinações possíveis, sendo que a mistura de muitos elementos geralmente leva à formação de compostos intermetálicos, que tendem a ser duros e frágeis [3]. As pesquisas de Yeh et al e Cantor et al. verificaram, no entanto, que a utilização de composições equimolares permitem a obtenção de microestruturas mais simples que as esperadas, tendo como consequência a formulação de ligas com amplo potencial de estudo.

O campo das LAEs foi expandido com o desenvolvimento das ligas eutéticas de alta entropia (LEAEs), termo cunhado por Lu et al. 2014 [4] que foi capaz de resolver dois grandes problemas das aplicações das LAEs, a dificuldade de manufatura em larga escala e propriedades mecânicas pouco desejáveis como alta dureza e fragilidade em LAEs dominadas por estruturas cúbicas de corpo centrado (CCC) ou alta ductibilidade e baixa resistência mecânica de LAEs com estruturas cúbicas de face centrada (CFC) predominantes. As LEAEs foram capazes de unir ambas as fases e conseguir boas relações entre resistência mecânica, dureza e ductibilidade. Por esse motivo, estudos desse tipo de liga são de elevada importância, o que levou a escolha da liga $\text{Al}_{0,7}\text{CoCrFeMnNi}$ para a presente investigação, visto que foi referenciada como eutética na literatura [5].

Assim, o objetivo deste estudo é investigar a solidificação controlada da liga $\text{Al}_{0,7}\text{CoCrFeMnNi}$ e correlacionar as características da microestrutura com as propriedades obtidas. Para isso será utilizada a solidificação direcional, um método amplamente utilizado para controlar as propriedades mecânicas do material [6]. Aqui esse processo será realizado em um forno Bridgman vertical.

2.METODOLOGIA:

2.1_Produção da Liga:

Para a produção do lingote foi utilizada a fusão por forno a arco. Os metais foram pesados separadamente em balanças de precisão e foram fundidos em um cadinho de cobre sob atmosfera controlada de argônio. Após a fusão o lingote foi caracterizado por fluorescência de raios X (FRX) (Tabela 1).

A única divergência significativa foi observada no Al, que apresentou um valor abaixo do esperado. Isso pode ser explicado pela limitação do método para elementos mais leves. De forma a confirmar a composição também foi realizada uma espectroscopia de energia dispersiva (EDS) em um microscópio eletrônico de varredura (MEV). Os resultados desse processo podem ser observados na tabela 2 dando-se destaque para a quantidade de Al que agora é bem mais próxima da esperada.

2.2_ Caracterização da Liga:

Após verificação da composição do lingote, foi retirada uma amostra para realização da metalografia. Essa amostra foi embutida em baquelite e lixada em uma politriz metalográfica com lixas d'água de números 100, 200, 400, 600, 800 e 1500, com a amostra sendo girada em 90° a cada troca de lixa. Após isso, a amostra foi submetida a um polimento vibratório, garantindo seu acabamento.

Com o acabamento superficial concluído, foi realizada a análise microestrutural por meio do MEV e caracterização das fases presentes na microestrutura por meio de difração de raios X (DRX), realizada em um difratômetro Panalytical X'Pert PRO com radiação K α do Cu. A liga também foi submetida a um teste de dureza Vickers no qual foram realizadas 12 medidas em regiões diferentes da amostra. O último teste realizado antes da solidificação direcional foi a análise térmica diferencial (DSC), a fim de investigar o comportamento de solidificação e fusão da liga.

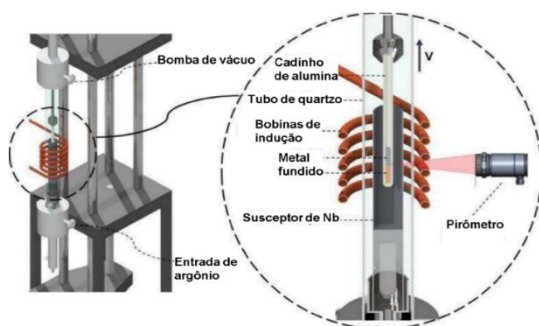


Figura 1. Esquema ilustrativo do forno Bridgman vertical (adaptado de [7])

Tabela 1. Análise por FRX da composição da liga após processo de fusão a arco.

Elementos	Nominal (% em massa)	Experimental (% em massa)
Al	6,31	4,28 $\pm$ 0,04
Co	19,69	20,96 $\pm$ 0,24
Cr	17,38	18,04 $\pm$ 0,19
Fe	18,65	16,19 $\pm$ 0,58
Mn	18,36	19,85 $\pm$ 0,10
Ni	19,61	20,68 $\pm$ 0,03

Tabela 2. Análise por EDS-MEV da composição da liga após processo de fusão a arco.

Elementos	Nominal (% em massa)	Experimental (% em massa)
Al	6,31	5,93 $\pm$ 0,06
Co	19,69	19,41 $\pm$ 0,15
Cr	17,38	17,81 $\pm$ 0,22
Fe	18,65	18,97 $\pm$ 0,08
Mn	18,36	18,63 $\pm$ 0,05
Ni	19,61	19,24 $\pm$ 0,25

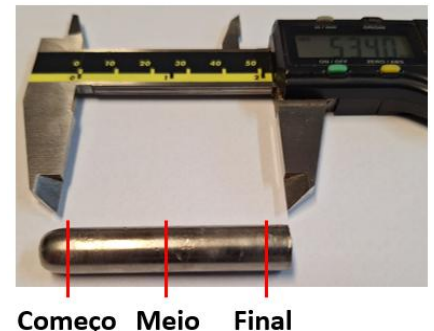
2.3_ Solidificação Direcional:

Após a fusão a arco, o lingote foi cortado e colocado em um cadinho de alumina para a realização da solidificação direcional (SD). O processo foi realizado em um forno Bridgman vertical (Figura 1). O cadinho foi aquecido até uma temperatura máxima de aproximadamente 1500°C e foi removido da bobina de indução a uma taxa de 40 μ m/s. Após a SD, o lingote final tinha 53,40 mm de comprimento - ignorando-se a ponta arredondada formada pelo cadinho - e 10 mm de diâmetro. Para a análise

metalográfica foram feitos 3 cortes transversais (Figura 2), retirando-se amostras do começo, meio e fim do comprimento do lingote. Cada seção transversal passou pelo mesmo processo de embutimento e polimento descritos anteriormente.

Cada seção foi submetida aos mesmos processos de caracterização descritos anteriormente, sendo realizadas avaliações de suas composições por meio do FRX e EDS-MEV, testes de dureza Vickers e obtenção de imagens no MEV. A seção do meio, por ser a mais representativa do todo, foi a única que passou pelo ensaio do DSC, visto que grandes alterações nos resultados não eram esperadas.

Figura 2. Imagem do lingote após SD (autoral)



RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Analisando-se, inicialmente, a caracterização da liga antes da solidificação direcional. Observando o resultado do DRX ao lado (Figura 3), pode-se claramente identificar picos que caracterizam a fase CFC e CCC, no entanto era esperado encontrar B2, algo que o DRX não é capaz de confirmar visto que os picos observados se referem a ambas as fases. Essa microestrutura conferiu a liga uma elevada dureza Vickers de 353 ± 6 HV.

Outro fator importante para análise são as curvas de solidificação e fusão encontradas a partir do DSC (Figura 4). Inicialmente já se torna claro que os processos de solidificação e fusão ocorrem em faixas de temperatura, algo não esperado para uma liga eutética [8]. Isso combinado com a microestrutura encontrada apresenta evidência suficiente para concluir que a liga não é eutética como foi afirmado na literatura.

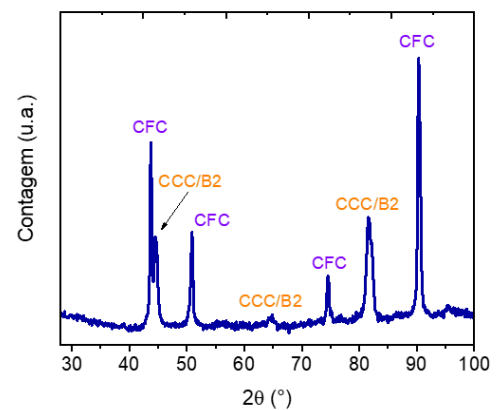


Figura 3. Análise das fases presentes na microestrutura da liga bruta de solidificação por DRX.

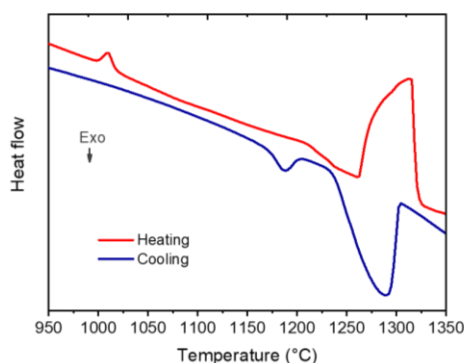


Figura 4. Resultado de DSC para a liga na condição bruta de solidificação.

É visível também a presença de outras transformações na fase sólida. Ao observar a imagem obtida através do MEV (Figura 5), pode-se concluir que essa transformação provavelmente é a decomposição da fase CCC em CCC + B2, visto que podemos identificar a presença de precipitados cuboidais similares aos encontrados em superligas de Ni [9]. Durante o aquecimento a transformação de dissolução dessas fases, com proximidade à temperatura de fusão, sugere elevada estabilidade térmica da fase.

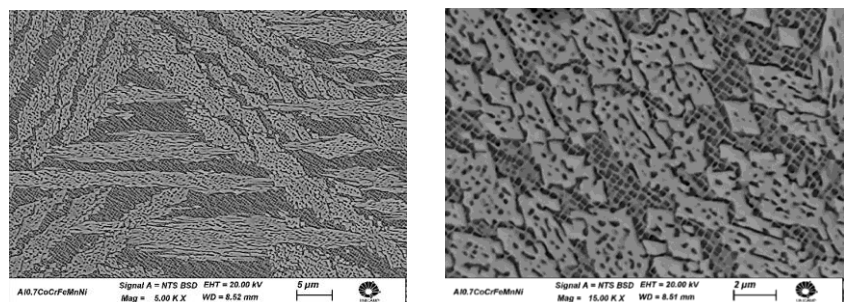


Figura 5: Imagens em diferentes magnificações da microestrutura da liga obtidas por MEV (imagens de elétrons retroespalhados)

Agora colocando-se em foco a caracterização da liga após a SD, pode-se inicialmente analisar a variação da composição ao longo do processo, indicados nas Tabelas 3 e 4, que apresentam análises por FRX e EDS-MEV, - respectivamente. Observa-se que não houve variação significativa na composição ao longo do lingote.

Tabela 3. Análise por FRX da composição da liga após SD

Elementos	Nominal	Antes da SD	Começo	Meio	Final
Al	6,31	4,28 ± 0,04	4,46	4,62	3,10
Co	19,69	20,96 ± 0,24	20,60	21,09	21,14
Cr	17,38	18,04 ± 0,19	17,86	18,13	18,36
Fe	18,65	16,19 ± 0,58	16,80	15,66	16,84
Mn	18,36	19,85 ± 0,10	19,49	19,69	19,56
Ni	19,61	20,68 ± 0,03	20,8	20,80	20,98

Tabela 4. Análise por EDS-MEV da composição da liga após SD

Elementos	Nominal	Antes da SD	Começo	Meio	Final
Al	6,31	5,93 ± 0,06	5,83 ± 0,06	6,08 ± 0,06	5,96 ± 0,05
Co	19,69	19,41 ± 0,15	19,39 ± 0,18	19,44 ± 0,38	19,50 ± 0,33
Cr	17,38	17,81 ± 0,22	17,88 ± 0,67	17,59 ± 0,33	17,91 ± 0,22
Fe	18,65	18,97 ± 0,08	19,04 ± 0,38	18,60 ± 0,55	18,94 ± 0,19
Mn	18,36	18,63 ± 0,05	18,37 ± 0,55	18,39 ± 0,38	18,15 ± 0,17
Ni	19,61	19,24 ± 0,25	19,49 ± 0,57	19,90 ± 0,21	19,54 ± 0,33

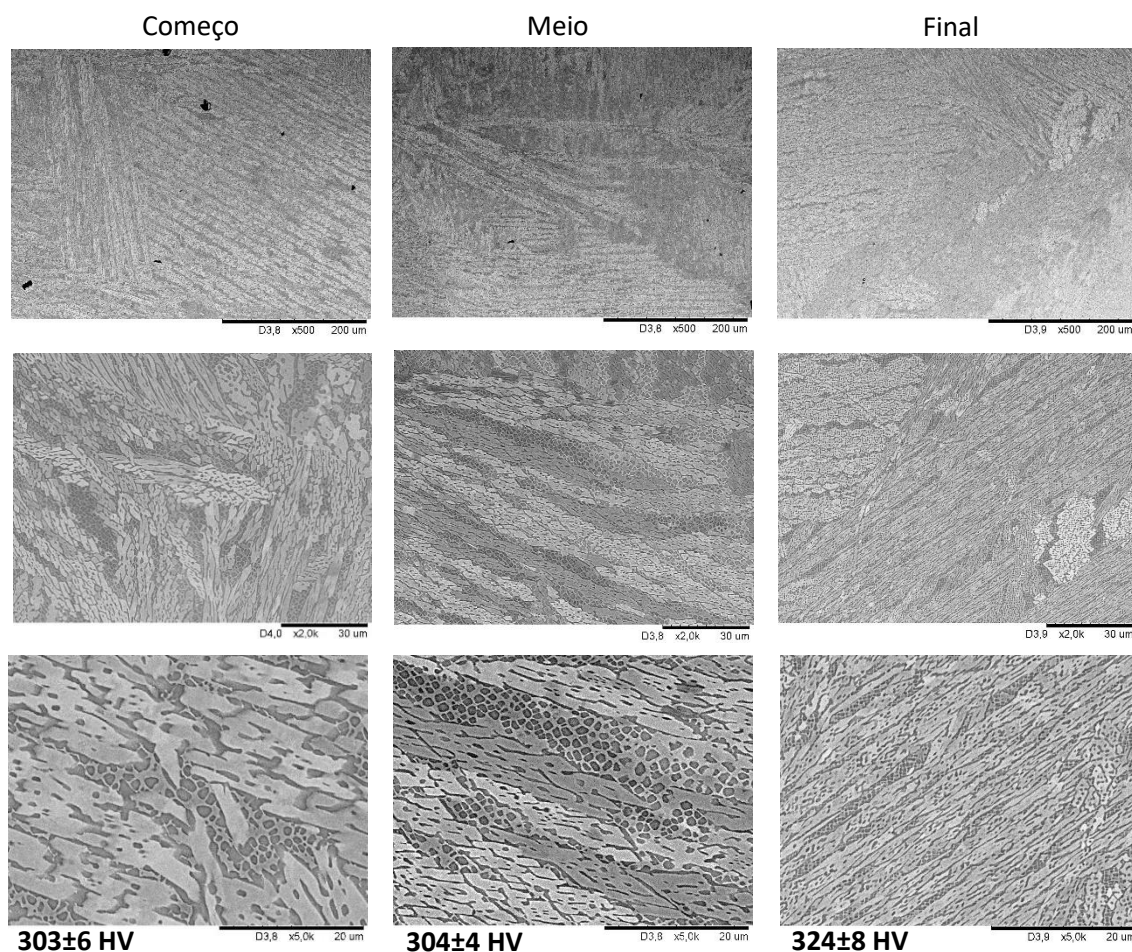


Figura 5. Imagens em diferentes magnificações da microestrutura da liga obtidas por MEV no começo, meio e fim do lingote com respectivas durezas Vickers

Analisando agora a imagem obtida por MEV de cada seção, identifica-se claramente que as amostras do meio e do começo apresentam microestruturas e durezas similares. Já a seção final apresenta uma microestrutura mais refinada, o que pode ser explicado por diferenças na taxa de resfriamento nas extremidades do lingote [10]. Isso pode explicar a diferença na dureza entre as amostras. É notável, também, que a dureza de todas as amostras foi significativamente menor do que aquela encontrada após a fusão a arco, demonstrando que o método de SD, na liga estudada, pode ser utilizado para controlar a dureza da liga.

CONCLUSÕES:

A análise da micro estrutura e das propriedades da liga antes e após a solidificação direcional possibilitou a formulação das seguintes conclusões:

- A análise da curva de fusão e solidificação junto com a microestrutura obtida por DRX apresentam evidências suficientes para afirmar que a liga $\text{Al}_{0,7}\text{CoCrFeMnNi}$ não é eutética.
- A solidificação direcional não teve impacto na composição da liga e, portanto, é um método válido para sua produção
- Foi observada uma redução significativa na dureza da liga solidificada direccionalmente quando comparada a liga fundida a arco. Isso demonstra que a taxa de resfriamento tem grande impacto na microestrutura e propriedades da liga.

Vale citar também que os resultados foram obtidos a partir de uma única taxa de deslocamento de $40\mu\text{m/s}$, estudos com outras velocidades podem ser úteis para compreender melhor os efeitos da microestrutura da liga.

BIBLIOGRAFIA:

- [1] YEH, J.-W. et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*, v. 6, n. 5, p. 299-303, 2004.
- [2] CANTOR, B. et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering: A*, v. 375, p. 213-218, 2004.
- [3] H. Baker (Ed.), *Metals Handbook*, 10th edn., Vol. 3, ASM International, Metals Park, OH, 1992.
- [4] Lu, Y., Dong, Y., Guo, S. et al. A Promising New Class of High-Temperature Alloys: Eutectic High-Entropy Alloys. *Sci Rep* 4, 6200 (2014).
- [5] H.T. Jeong, H.K. Park, W.J. Kim, Dynamic recrystallization and hot deformation mechanisms of a eutectic $\text{Al}_{0.7}\text{CoCrFeMnNi}$ high-entropy alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 871, 2021.
- [6] Haijie Zhang, Xiaoshan Liu, Dexin Ma, Min Song, Andreas Ludwig, Abdellah Kharicha, Menghuai Wu, Digital twin for directional solidification of a single-crystal turbine blade, *Acta Materialia*, Volume 244, 2023.
- [7] WISCHI, M. et al. Microstructure and mechanical behavior of the directionally solidified $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ eutectic high-entropy alloy. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 20, p. 811-820, 2022.
- [8] CALLISTER, William D.; RETHWISCH, David G. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. xxi, 817 p. ISBN 9788521621249
- [9] Sabol, G.P. and Stickler, R. (1969), Microstructure of Nickel-Based Superalloys. *phys. stat. sol. (b)*, 35: 11-52
- [10] Peter C. Sukanek, Deviation of freezing rate from translation rate in the Bridgman-Stockbarger technique I. Very low translation rates, *Journal of Crystal Growth*, Volume 58, Issue 1, 1982, Pages 208-218