



CONEM 2016
CONGRESSO NACIONAL DE
ENGENHARIA MECÂNICA

21 - 25
AGOSTO DE 2016
FORTALEZA - CEARÁ

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ELEMENTOS Al E Nb NA LIGA DE ENTROPIA INTERMEDIARIA FeCrNiCo

Carlos Triveño Rios, carlos.triveno@ufabc.edu.br¹

Evelyn Santos de Souza, evelynssousa@gmail.com¹

Thiago Henrique da Silva, thiagohenriques.1990@gmail.com¹

¹Engenharia de Materiais – CECS - Universidade Federal do ABC, Avenida dos Estados 5001 – Bairro Santa Terezinha, 09210-580, Santo André – SP, Brazil

Resumo: Ligas de alta entropia têm atraído atenção de pesquisadores ao redor do mundo por romper o paradigma de projetar ligas com base em um elemento principal. Essas ligas contêm pelo menos cinco principais elementos com uma concentração atômica entre 5% e 35% de cada elemento, formando em geral, soluções sólidas de estruturas simples, em vez de muitas fases complexas. O objetivo do presente trabalho é estudar a influencia da adição de elementos Al e Nb na liga equiatômica FeCoCrNi. As ligas FeCoCrNi, FeCoCrNiAl e FeCoCrNiNb foram preparados em forno de fusão a arco em atmosfera protetora e posteriormente foram caracterizados no estado bruto de fusão. A difração de raios-X mostrou que a estrutura cúbica de face centrada da liga FeCoCrNi mudou para uma mistura de estruturas cúbica de corpo centrado e uma estrutura ordenada, B2, por adição equiatômica do elemento Al, e para estruturas intermetálicas por adição equiatômica do elemento Nb. A microdureza Vickers foi melhorada em torno de 262% e 419% por adição de Al e Nb na liga de entropia intermediaria FeCoCrNi. O limite de escoamento também foi melhorado em torno de 530% na liga de alta entropia FeCoCrNiAl, e a liga FeCoCrNiNb não apresentou limite de escoamento. Sugerindo que as propriedades mecânicas de ligas de alta entropia basicamente estão relacionadas a mudanças na estrutura cristalina cúbica.

Palavras-chave: Liga de alta entropia, solução solida, propriedades mecânicas.

1.0 INTRODUÇÃO

As propriedades mecânicas requeridas para materiais metálicos em muitas aplicações estruturais, raramente pode ser conseguido em metais puros e geralmente são satisfeitos por adição de elementos de liga. Tradicionalmente, as ligas metálicas são constituídas de um ou até dois elementos dominantes. Por exemplo, no caso dos aços, pequenas quantidades de elementos de liga são adicionadas ao elemento ferro, tal como; carbono para aumentar a sua resistência mecânica. Em ligas de alta entropia esses conceitos são abandonados (Cantor et al., 2004; Yeh, et al., 2004; Hsu, 2004), uma vez que são sistemas metálicos de multi-elementos principais que contem altas concentrações de diferentes elementos em proporções equi-atômicas. De fato, as ligas de alta entropia representam um novo campo da metalurgia diferente daqueles que são obtidos sobre a base de diagramas de fase (Cantor et al., 2004), permitindo assim inúmeros novos materiais.

Na literatura podem ser encontradas algumas definições de ligas de alta entropia, tais como; ligas de alta entropia devem conter cinco elementos de liga com concentrações entre 5 a 35% at. (Yeh, et al., 2004), devem ser ligas que formam uma solução solida sem nenhuma fase intermetálica (Otto et al., 2013), outros indicam que devem conter 4 elementos principais (Zou et al., 2014), ou devem conter entre 2 a 4 elementos de liga (Gali e George, 2013) ou que apresentem uma mistura de entropia entre R e 1,5R (R = Cte. dos gases ideais) (Miracle et al., 2014) devem ser consideradas como ligas de entropia intermediaria (Gali e George, 2013).

No obstante, as ligas de alta entropia continuam sendo de interesse científico desde varias perspectivas; por exemplo, ainda não é claramente entendido por que a liga equiatômica FeCoNiCrMn de cinco elementos principais forma uma estrutura de fases simples com estrutura cúbica de face centrada, FCC (Otto et al., 2013), sendo que Fe e Cr exibem uma estrutura cúbica de corpo centrado, Ni exibe uma estrutura cúbica de face centrada, Co exibe uma estrutura hexagonal compacta, e Mn exibe uma estrutura complexa A12. Não obstante a teoria relacionada à configuração de alta entropia capaz de estabilizar soluções solidas (Yeh et al., 2004) tem mostrado que nem sempre materiais equiatômicos de multielementos formam fases simples, pelo simples fato de acrescentar o numero de elementos de liga. Outros autores (Cantor et al. 2004;) produziram ligas contendo mais de 5 elementos principais, cristalizando com estruturas

extremamente frágeis. Entretanto, algumas das propriedades dessas ligas que são totalmente diferentes de metais puros CFC, são considerado promissores para o desenvolvimento de novas ligas estruturais avançadas (Ma et al., 2015; Deng, et al., 2015). Algumas dessas propriedades atrativas são; alta dureza (Tong et al., 2005; Zhou et al., 2007; Wen et al., 2009; Chen, et al., 2010), excelente resistência ao desgaste (Chuang et al., 2011), boas características de resistência à fadiga (Hemphill et al., 2012), excelente resistência em altas temperaturas [Hsu, et al., 2011; Senkov et al., 2011], boa estabilidade térmica (Tsai et al., 2011) e, em geral, boa resistência à oxidação (Chuang et al., 2011), e resistência à corrosão (Chou, et al., 2010; Kao et al., 2010). Sendo que a maioria dos estudos sobre ligas de alta entropia estão focados sobre as relações entre fase, microestrutura e propriedades mecânicas.

Estudos anteriores mostram que a liga CoCrFeNi com estrutura CFC é um material paramagnético (Zhang et al., 2013). Entretanto, adições de elementos de liga tal como o Cu conduz à formação de fases interdendríticas ricas em Cu, porém, sem afetar a estrutura cristalina da solução sólida CFC, nem as propriedades paramagnéticas (Wang et al. 2007). Já adições de Al na liga CoCrFeNi transforma a sua estrutura CFC para fases com estrutura CCC + B2 (Kao et al., 2011), sendo que as duas fases apresentam parâmetros reticulares quase idênticos, porém com composições totalmente diferentes. A solução CCC é uma fase rica em Co, Cr e Fe, e a fase B2 é rica em Al e Ni. Além disso, a fase CCC é decomposta em “nanoclusters” ricas em Cr e ricas em Fe e Co através de uma decomposição espinoidal (Singh et al., 2011), afetando o comportamento ferromagnético da liga (Singh et al., 2011; Zhang et al., 2013). O presente trabalho tem por objetivo estudar a influencia da adição equiatômica dos elementos Al e Nb na liga de entropia intermediária CoCrFeNi em relação à características estruturais e às propriedades mecânicas.

2.0 MATERIAIS E MÉTODOS

Na preparação das ligas FeCrNiCo, FeCrNiCoAl e FeCrNiCoNb com composições equiatômicas foram utilizados elementos metálicos de elevado grau de pureza (99,95%). Essas ligas foram preparadas por fusão a arco voltaico em atmosfera de argônio. O forno é equipado com eletrodo não consumível de tungstênio, sistema de lavagem alternada de vácuo e de argônio e refrigerada a água. Durante a fusão em cadinho de cobre os elementos metálicos em quantidade de 12 g foram fundidos e refundidos até 3 vezes com a finalidade de homogeneizar os lingotes, e que foram solidificados no próprio cadinho de cobre. As perdas durante a preparação dos lingotes foram de aproximadamente 0,6%. Para a caracterização microestrutural os lingotes foram cortados transversalmente e em seguida foram preparadas por metalografia Standard (lixamento, polimento e ataque químico). Para observação por microscopia ótica os lingotes polidos foram atacados com água régia pelo tempo de 100 segundos. A caracterização microestrutural e composicional das ligas foram realizadas, por microscópio eletrônico de varredura, MEV, (JSM-6010LA, JEOL) equipado com espectrometria de energia dispersiva, EDS. Os padrões de difração de raios-X, DRX, foram medidos com radiação de Cu-K α (D8 Focus, Bruker ASX) com varredura 2θ na faixa de 20 a 90°. A microdureza Vickers foi realizada com carga de 1000 gf com tempo de impressão de 15 segundos (Digital MicroHardness-Tester, MHV-2000). As medidas de microdureza foram realizadas em vários pontos ao longo da seção transversal do lingote como fundido. Cada valor de dureza corresponde a seis medidas de microdureza. O limite de escoamento compressivo foi obtido por ensaios de compressão em temperatura ambiente em amostras retangulares como fundidas (3,5mm x 3,5mm x 5,0 mm) com velocidade de compressão de 0,5 mm/min em equipamento Instron (modelo 3369).

3.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização Microestrutural

A Figura 1 mostra padrões de difração de raios-X das ligas FeCrNiCo, FeCrNiCoAl e FeCrNiCoNb no estado como preparado. A liga FeCrNiCo envolve apenas uma única fase em solução sólida com estrutura cúbica face centrada, CFC, e parâmetro reticular de 0,357 nm (K. H. Kong et al., 2015). Adições equiatômicas de elementos Al e Nb ambos com raios atômicos quase semelhantes à liga de entropia intermediária, FeCrNiCo conduzem à obtenção de novas estruturas diferentes da CFC. A liga de alta entropia FeCrNiCoAl exibe uma mistura de duas fases, uma com estrutura cúbica de corpo centrado, CCC com parâmetro reticular de 0,287 nm (K. H. Kong et al., 2015) e outra estrutura ordenada B2 (fase rica em AlNi) com parâmetro reticular de 0,2887 nm (C. Li, et al., 2008). Entretanto, a liga FeCrNiCoNb é composta de fases intermetálicas e que possivelmente correspondam à fase Laves, (Co,Cr)Nb e à fase sigma, CrCo.

As figuras 2 a 4 mostram imagens de microscopia eletrônica de varredura, MEV, e de microscopia ótica, MO, desde as três ligas como preparadas. Na micrografia MEV da liga de entropia intermediária FeCoCrNi (figura 2) foi difícil observar diferentes contrastes de fase, que indiquem presença de mais de uma fase sólida. Entretanto, na micrografia ótica observam-se morfologias dendríticas que representam a fase primária com solução sólida simples e estrutura CFC. Na base dos lingotes como fundido foi observado micrografias refinadas de dendritas colunares e na parte central as dendritas foram mais grosseiras e aleatórias, porém, sem clara presença de microsegregações nas regiões interdendríticas, sugerindo, que apenas existe uma composição quase homogênea na totalidade do lingote como preparado. Isso pode ser reforçado com as análises de espectrometria de energia dispersiva, EDS-MEV, realizadas nos pontos A e B da figura 2a, mostradas na tabela 1. Observa-se que as composições nesses pontos são quase próximas à composição nominal.

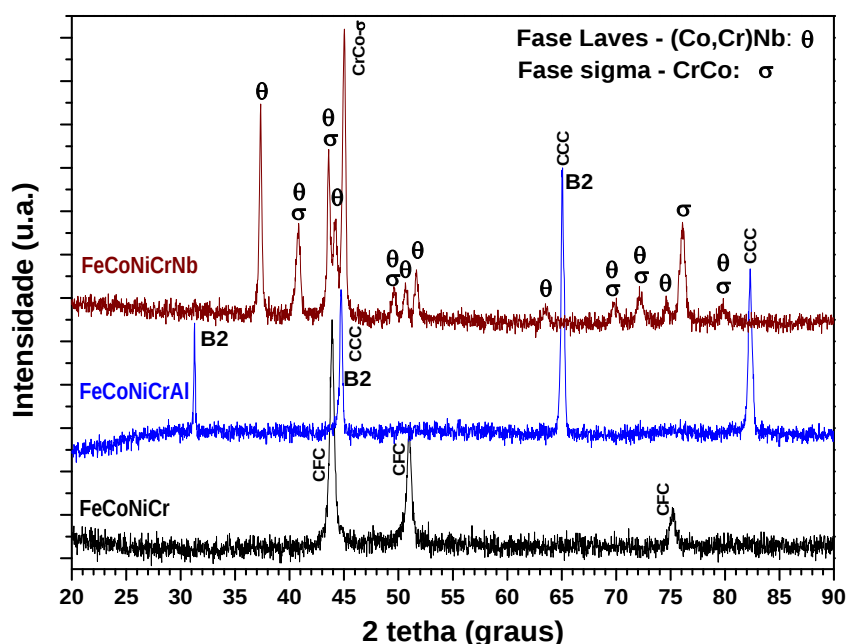


Figura 1. Padrões de difração de raios-X das ligas; FeCrNiCo, FeCrNiCoAl e FeCrNiCoNb, como preparadas.

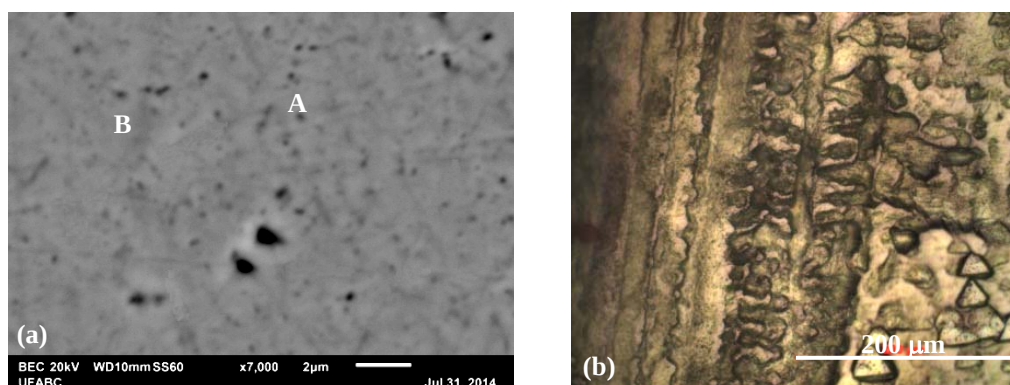


Figura 2. Micrografias representativas da liga FeCoCrNi. (a) Imagem MEV, e, (b) imagem MO.

Tabela 1. Composição química nominal e análise EDS-MEV na liga FeCrCoNi

	Cr (% at.)	Fe (% at.)	Co (% at.)	Ni (% at.)
Nominal	25,00	25,00	25,00	25,00
Ponto A	24,32±0,15	25,41±0,12	24,99±0,10	25,28±0,18
Ponto B	25,85±0,21	25,52±0,18	25,22±0,16	23,98±0,23

As micrografias da liga de alta entropia FeCoCrNiAl (figura 3) exibem uma microestrutura muito diferente da liga FeCoCrNi. As imagens MEV da liga FeCoCrNiAl (figuras 3a-b) é constituída de grãos equiaxiais. Entretanto, nessas micrografias não é observado uma clara diferença de contraste entre as dendritas e a fase segregada nas bordas dos grãos, tal como observado na micrografia ótica (figura 3c). Nessa micrografia, os grãos são constituídos de dendritas de tonalidade clara (solução sólida CCC) e de outra fase de tonalidade cinza que rodeia as dendritas. A fase que rodeia as dendritas provavelmente foi formada por microsegregação durante a solidificação da liga FeCoCrNiAl. Uma ampliação MEV da fase cinza (figura 3b), perto dos contornos de grão, mostra que é constituída por precipitados em forma de plaquetas com tamanhos submicrométricos. Segundo J. Santodonato (2015) é sugerido que ligas de alta entropia tipo FeCoCrCuNiAl e FeCoCrNiAl_x ($X \geq 1,0$) apresentam uma mistura de fases CCC e a fase ordenada B2. Segundo Santodobato, J., 2015) essas fases apresentam modulações de composição periódica das fases B2 e CCC dentro de grãos cristalinos coerentes, característica de decomposição espinoidal abaixo de 600 °C, indicando que o elemento Cu não faz

parte da mistura de fases B2 e CCC. Assim como a fase B2 é rica de Al e Ni, e, a fase CCC é rica em Cr, porém, ambas as estruturas apresentam altos conteúdos de Co e Fe em temperatura ambiente. Por outro lado, uma análise EDS-MEV (tabela 2) mostra que o ponto A, fase que rodeia a dendrita é rico nos elementos Al e Ni, sugerindo, que essa estrutura pode ser constituída por uma mistura de fase B2 (rica em Al e Ni) e de fase CCC (rica em Cr, Co e Fe). Entretanto, a fase primaria dendrítica (ponto B) corresponde à solução solida CCC (rica em Cr) apresenta altos conteúdos de Co, Fe e Ni. Isso mostra, que tanto a fase CCC e a fase ordenada dura B2 são compostas pelos mesmos elementos de liga com ligeiras diferenças de composição o que dificulta uma observação diferenciada nos contrastes de fase nas imagens MEV, assim, como influenciam na sobreposição de picos da fase CCC e B2 por apresentar parâmetros reticulares bastante próximos.

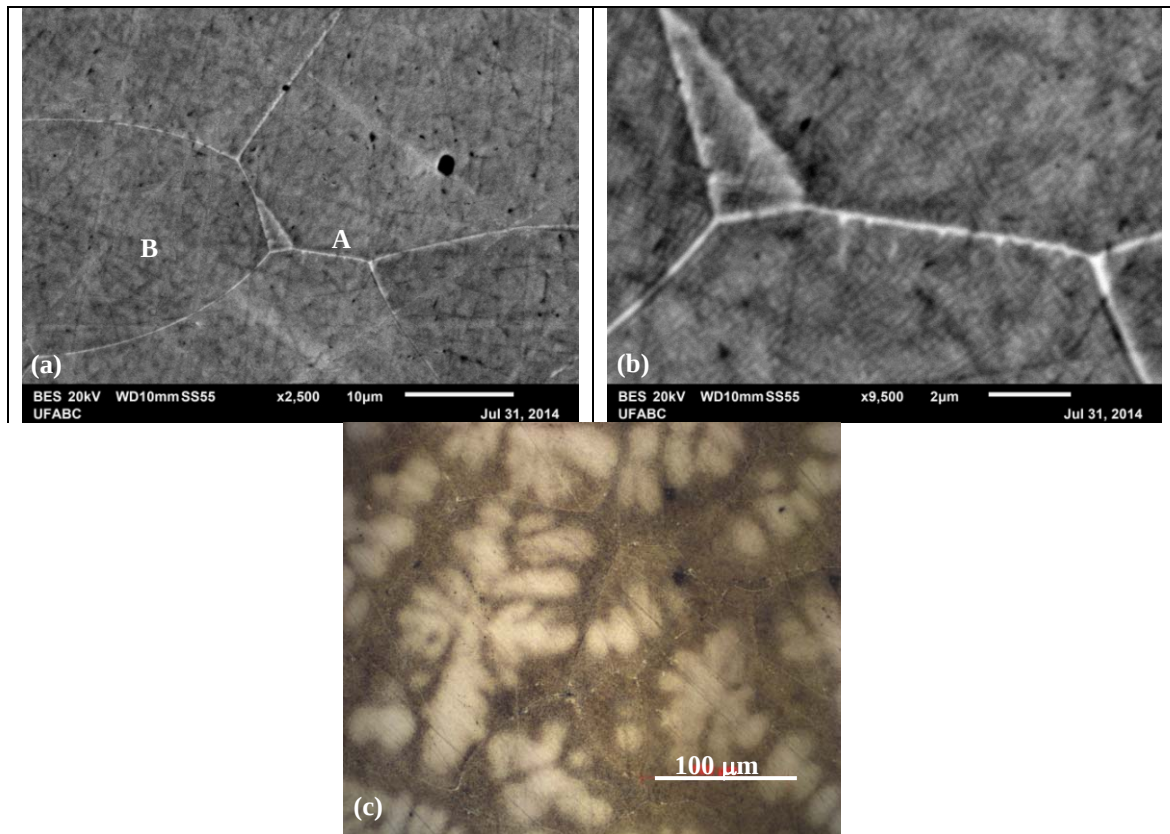


Figura 3. Micrografias representativas da liga FeCoCrNiAl. (a, b) Imagens MEV, e, (c) imagem MO.

Tabela 2. Composição química nominal e análise EDS-MEV na liga FeCrCoNiAl.

	Cr (% at.)	Fe (% at.)	Co (% at.)	Ni (% at.)	Al(%at.)
Nominal	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
EDS-MEV Geral	21,45	21,55	20,85	20,72	15,46
Ponto A	18,16±0,25	22,01±0,35	17,73±0,3	23,53±0,22	18,58±0,25
Ponto B	23,24±0,08	22,23±0,12	20,78±0,10	20,91±0,10	12,85±0,12

As micrografias da liga FeCoCrNiNb (figura 4) exibem uma microestrutura muito diferente da liga de entropia intermediária FeCoCrNi e da liga de alta entropia FeCoCrNiAl. Nas imagens MEV e de MO da liga FeCoCrNiNb observam-se dendritas de tonalidade clara e de regiões interdendríticas constituída por estrutura eutética lamelar (figura 4a). A figura 5 mostra uma análise de composição química de EDS-MEV por mapeamento dos elementos Cr, Fe, Co, Ni e Nb na liga FeCoCrNiNb. Observa-se que a dendrita é rica em Nb e Co e a região interdendrítica é rica em Cr, Fe e Ni, tal como mostrado na tabela 3. A adição equiatômica de Nb à liga FeCoCrNi, considerando a difração de raios X, conduz à formação de fases intermetálicas, como a fase Laves tipo $MgZn_2$, rico em Cr, Co e Nb, e à formação da fase sigma tipo CrFe, rico em Ni, Co e Cr.

3.2 Caracterização Mecânica

A figura 6 mostra medidas de microdureza Vickers com carga de 1000 gf por um tempo de impressão de 20 segundos. As medidas de microdureza foram realizadas desde a base do lingote (estrutura mais refinada) até a parte

superior do lingote (estrutura menos refinada), observando-se uma dureza quase homogênea ao longo da seção transversal dos lingotes como fundidos. A liga de entropia intermediária FeCoCrNi apresentou uma microdureza Vickers de $130,1 \pm 2,4$ HV. Por adição equiatômica dos elementos Al e de Nb na liga FeCoCrNi observa-se um melhoramento substancial na dureza de aproximadamente 262% na liga de alta entropia FeCoCrNiAl ($477,0 \pm 3,8$ HV) e de aproximadamente 419% na liga FeCoCrNiNb ($674,9,0 \pm 9,7$ HV). O melhoramento na dureza basicamente esta relacionado às mudanças de estrutura cristalina. Neste caso, a liga FeCoCrNi com estrutura CFC é a mais macia, a liga FeCoCrNiAl com mistura de fases CCC e B2 exibe uma dureza intermediária. Entretanto, a liga FeCoCrNiNb com mistura de fases intermetálicas tipo Laves e tipo Sigma, apresentam a maior dureza.

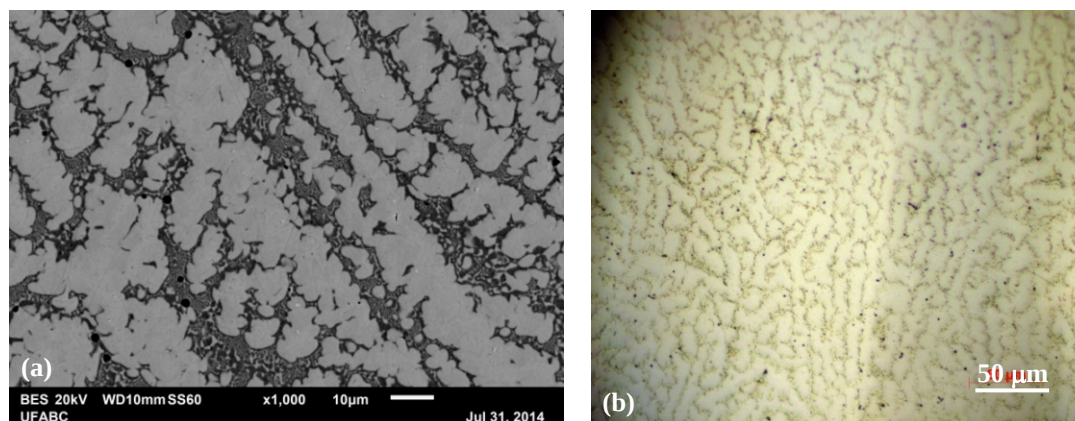


Figura 4. Micrografias representativas da liga FeCoCrNiNb. (a) Imagem MEV, e, (b) imagem MO.

Tabela 3. Composição química nominal e análise EDS-MEV na liga FeCrCoNiNb.

	Cr (% at.)	Fe (% at.)	Co (% at.)	Ni (% at.)	Nb (%at.)
Nominal	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
EDS-MEV Geral	19,72	20,06	19,37	20,21	20,64
Dendrita	$17,08 \pm 0,1$	$18,54 \pm 0,1$	$21,38 \pm 0,12$	$16,24 \pm 0,1$	$26,75 \pm 0,08$
Fase escura	$24,83 \pm 0,25$	$22,66 \pm 0,20$	$19,23 \pm 0,30$	$25,69 \pm 0,22$	$7,59 \pm 0,32$
Estrutura eutética	$23,63 \pm 0,20$	$22,24 \pm 0,28$	$19,06 \pm 0,29$	$25,27 \pm 0,15$	$9,81 \pm 0,35$

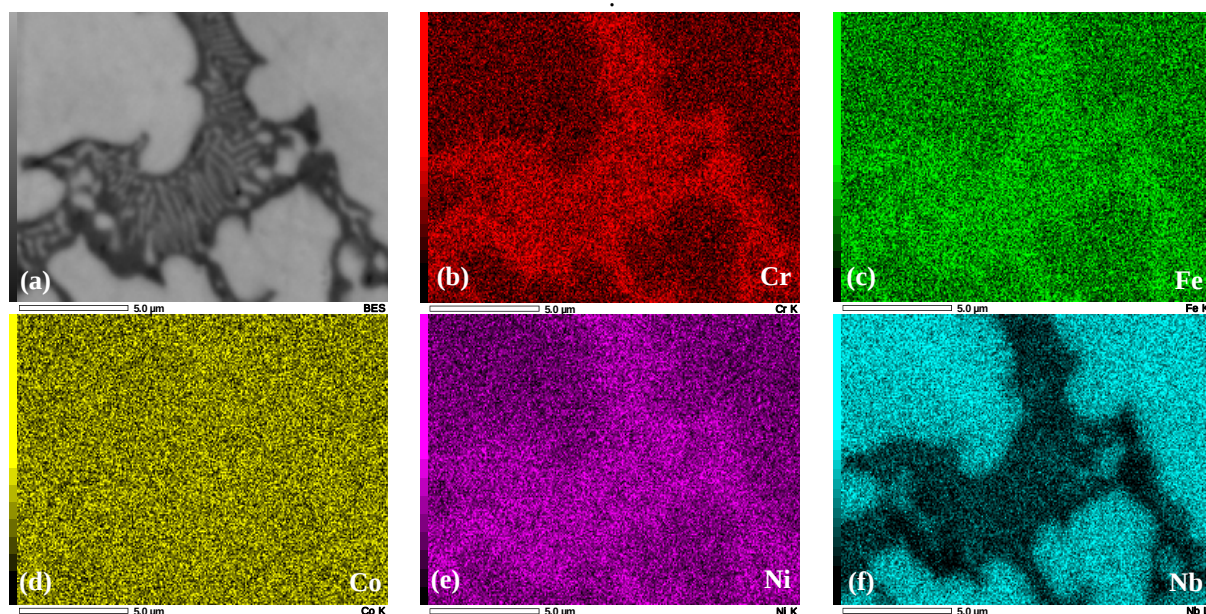


Figura 5. (a) imagem MEV de elétrons retroespalhados e (b-f) Mapeamento EDS de Cr, Fe, Co, Ni e Nb na liga FeCoCrNiNb.

A figura 7 mostra resultados dos ensaios de compressão a frio de ligas no estado como preparado. Observa-se que a liga FeCoCrNi apresenta, uma tensão de escoamento ($YS_{0,2\%}$) de 224,9 MPa, uma resistência de 771,8 MPa para uma deformação compressiva (% ϵ) em torno de 45%, sugerindo maior deformação para maiores resistências compressivas.

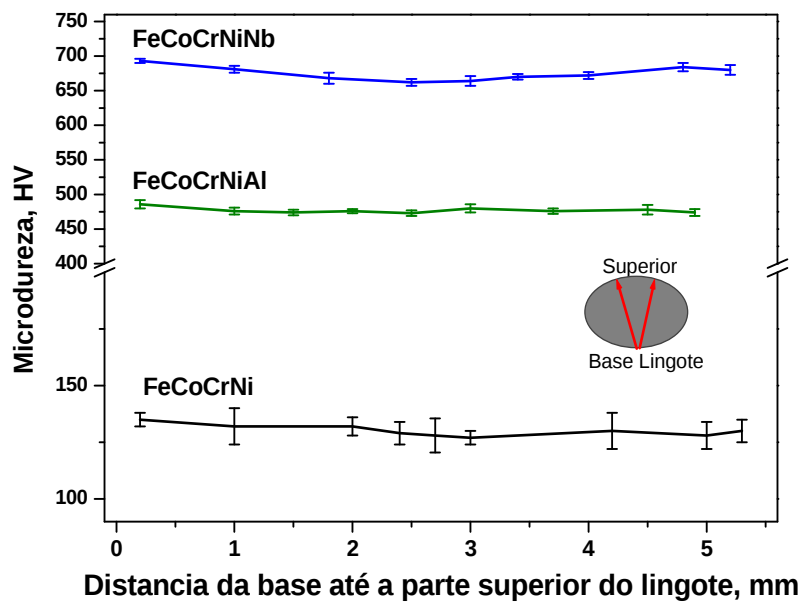


Figura 6. Microdureza Vickers ao longo da seção transversal de lingotes como preparados; FeCoCrNi, FeCoCrNiAl e FeCoCrNiNb.

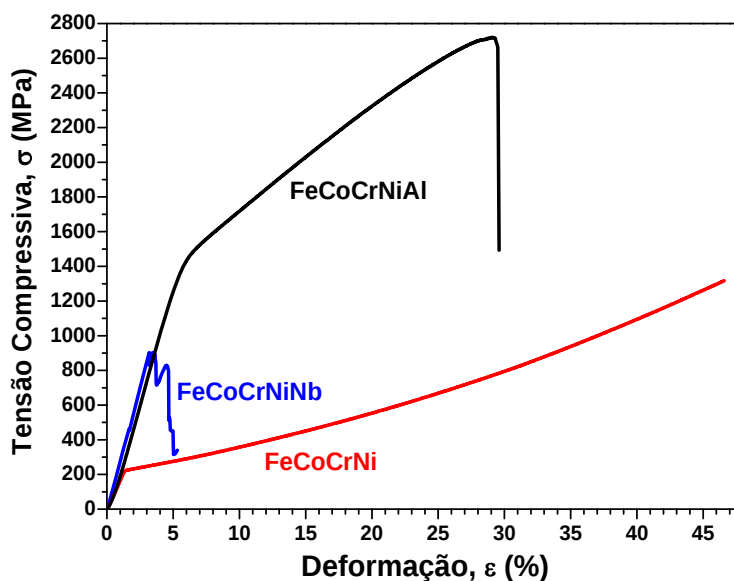


Figura 7. Curva tensão- deformação compressiva a frio de lingotes como preparados; FeCoCrNi, FeCoCrNiAl e FeCoCrNiNb.

A liga de entropia intermediária FeCoCrNi, apresenta menor resistência compressiva que a liga FeCoCrNiAl que apresenta uma tensão de escoamento ($YS_{0,2\%}$) de 1420,29 MPa, uma resistência máxima compressiva de 2723 MPa para uma deformação compressiva (% ϵ) em torno de 29%. Sugerindo que a adição equiatômica de Al na liga FeCoCrNi melhora a resistência ao escoamento em ~530% e na máxima resistência em ~92%, porém, com redução substancial da deformação plástica. Nesse caso a melhoria pode estar relacionada a fatores como; a mudanças estruturais de CFC na liga FeCoCrNi para CCC e B2 na liga FeCoCrNiAl, à compactação nos sistemas de escorregamento sendo maior em estruturas CFC e menor nos sistemas CCC (Yuan e Ming, 2008) o que explicaria a elevada ductilidade e baixa resistência mecânica em estruturas CFC, e também, à presença de precipitados em escala submicrométrica da fase B2, que a sua vez podem comportar-se como obstáculos ao movimento de discordâncias reduzindo assim a plasticidade da liga FeCoCrNiAl. Outro fator também é relacionado a distorções reticulares muito severas na liga FeCoCrNiAl que na

liga FeCoCrNi. Nessa liga os raios atômicos são bastante próximos (ver tabela 4) e as diferenças no tamanho atômico não passam de 0,81%, porém, ao adicionar o elemento Al, as diferenças de tamanho atômico podem estar em torno de 15,4%. O que pode influenciar significativamente nas propriedades da liga de entropia intermediária. Por outro lado, a adição de Nb, com raio atômico quase parecido que do elemento Al, as diferenças de tamanho atômico podem estar em torno de 15,2%, e conduzem à formação de fases intermetálicas do tipo Laves e do tipo Sigma na liga FeCoCrNiNb. Estudos da literatura (Liu, 1995; Mckamey et al., 1991) indicam que em baixas temperaturas muitas fases intermetálicas exibem; pobre ductilidade, fratura frágil e baixa tenacidade à fratura. Esse comportamento é observado na liga FeCoCrNiNb apresentando, apenas, um limite de elasticidade em torno de 905,1 MPa para uma deformação elástica de 3,2%, não apresentando deformação plástica. Esse comportamento pode estar relacionado a fatores, como; pobre resistência à fratura por clivagem, baixa mobilidade de discordâncias, limitados sistemas de escorregamento e fracos contornos de grãos relacionados a compostos intermetálicos (Liu, 1995).

Tabela 4. Raios atômicos dos elementos Fe, Cr, Ni, Co, Al e Ni (Guo, S., Liu, C. T., 2011)

	Fe	Cr	Ni	Co	Al	Nb
Raio atômico (nm)	1,241	1,249	1,246	1,251	1,432	1,429

4.0 CONCLUSÕES

As características estruturais e mecânicas de ligas de entropia intermediária FeCoCrNi, de alta entropia FeCoCrNiAl, e de FeCoCrNiNb foram estudadas, sendo as principais conclusões; i) A liga de entropia intermediária FeCoCrNi é composta apenas de dendritas em solução sólida CFC, por adição equiatômica de Al, se transforma em liga de alta entropia FeCoCrNiAl e a sua microestrutura é composta de dendritas com estrutura CCC rodeada por uma fase segregada envolvendo a estrutura ordenada B2. Por adição equiatômica do elemento Nb, a liga FeCoCrNiNb é composta por microestruturas que correspondem a fases intermetálicas do tipo Laves rico em Cr, Co e Nb, e, do tipo sigma rico em Ni, Co e Cr, sem formar uma liga de alta entropia. ii) A dureza da liga FeCoCrNi (130,1±2,4 HV) é melhorada na liga de alta entropia FeCoCrNiAl ((477,0±3,8 HV), e, substancialmente na liga FeCoCrNiNb (674,9,0±9,7HV). Também foi observado um melhoramento no limite de escoamento compressivo de 224,9 MPa na liga FeCoCrNi, para 771,8 MPa na liga FeCoCrNiAl, porém, a liga FeCoCrNiNb não apresentou alta fragilidade sem limite de escoamento. A elevada ductilidade da liga FeCoCrNi ($\varepsilon > 45\%$) foi reduzida para; $\varepsilon = 29\%$, na liga FeCoCrNiAl, e para ductilidade zero ($\varepsilon = 0,0\%$) na liga FeCoCrNiNb. O melhoramento na resistência mecânica na liga de alta entropia pode estar relacionada; a mudanças estruturais, ao menor número de sistemas de escorregamento nas estruturas CCC e B2 que da estrutura CFC, à presença de precipitados submicrométricas, e à maior distorção atômica na liga FeCoCrNiAl. Entretanto, a perda de ductilidade na liga FeCoCrNiNb pode estar relacionada à presença principalmente de fases intermetálicas que por natureza exibem pobre resistência à fratura por clivagem e limitado número de sistemas de escorregamento.

5.0 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo suporte financeiro e à Central Experimental Multiusuário – Santo André, e ao Laboratório da Engenharia de Materiais – CECS da Universidade Federal do ABC, pelas facilidades prestadas no desenvolver do presente trabalho.

6.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Cantor B.; Chang I.T.H.; Knight P.; Vincent A.J.B, 2004, "Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys". *Materials Science and Engineering: A*, V.375-377, pp.213-218.
- Chen S.T.; Tang W.Y.; Kuo Y.F.; Chen S.Y.; Tsau C.H.; Shun T.T.; Yeh J.W., 2010, Microstructure and properties of age-hardenable $\text{Al}_x\text{CrFe}_{1.5}\text{MnNi}_{0.5}$ alloys. *Mater. Sci. Eng. A*, V.527, pp.5818–5825.
- Chou Y. L.; Wang Y. C.; Yeh J. W.; Shih H. C., 2010, Pitting corrosion of the high-entropy alloy $\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mo}_{0.1}$ in chloride-containing sulphate solutions. *Corros. Sci.*, V.52, pp.3481–3491.
- Chuang M.H.; Tsai M.H.; Wang W.R.; Lin S.J.; Yeh J.W., 2011, Microstructure and wear behavior of $\text{Al}_x\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Tiy}$ high-entropy alloys. *Acta Mater.*, V.59, pp.6308–6317.
- Deng Y., Tسان C.C., Pradeep K.G., Springer H., Kostka A., Raabe D., 2015, *Acta Mater.* V.94, p.124.
- Gali A.; George E.P., 2013, "Tensile properties of high- and medium-entropy alloys". *Intermetallics*, V.39, pp.74-78.
- Guo S., Liu C.T. 2011, Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solutions phase or morphous phase, *Progress in Natural Science: Materials international*, V.21, pp. 433-446.
- Hemphill M.A.; Yuan T.; Wang G.Y.; Yeh J.W.; Tsai C.W.; Chuang A.; Liaw P.K, 2012, Fatigue behavior of $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$ high entropy alloys, *Acta Mater.* V.60, pp.5723–5734.
- Hsu C.Y. Yeh J.W.; Chen S.K.; Shun T.T., 2004, *Metall. Mater. Trans. A*, V.35, pp.1465–1469.
- Hsu C.Y.; Juan C.C.; Wang W.R.; Sheu T.S.; Yeh J.W.; Chen S.K., 2011, On the superior hot hardness and softening resistance of $\text{AlCoCr}(x)\text{FeMo}(0.5)\text{Ni}$ high-entropy alloys. *Mater. Sci. Eng. A*, V.528, pp.3581–3588.

- Kao Y.F.; Chen S.K.; Chen T.J.; Chu P.C.; Yeh J.W.; Lin S.J., 2011, Electrical, magnetic, and Hall properties of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys. *J. Alloys Compd.*, V.509, pp.1607–1614.
- Kao Y.F.; Lee T.D.; Chen S.K.; Chang Y.S., 2010, Electrochemical passive properties of Al_xCoCrFeNi (x = 0, 0.25, 0.50, 1.00) alloys in sulfuric acids. *Corros. Sci.* V.52, pp.1026–1034.
- Kong K. H., Kim K. C., Kim W. T., Kim D. H., 2015, Microstructural Features of Multicomponent FeCoCrNiSi_x, *Applied Microscopy*, V.45(1), pp.32-36.
- Li C., Zhao M., Li J. C., Jiang Q., 2008, B2 structure of high-entropy alloys with addition of Al, *J. Appl. Phys.* V.104, p.113504.
- Liu C.T., 1995, Recent advances in ordered intermetallics. *Mater. Chem. Phys.* V. 42, pp.77–86.
- Ma D.; Yao M., Pradeep K.G., Tasan C.C., Springer H., Raabe D., 2015, *Acta Mater.* V.98, p.288.
- Mckamey C.G.; Devan J.H.; Tortorelli P.F.; Sikka V.K., 1991, A review of recent developments in Fe3Al-based alloys. *J. Mater. Res.* V.6, pp.1779–1805.
- Otto F.; Yang Y.; Bei H.; George E.P., 2013, "Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys". *Acta Materialia*, V.61 (7), pp.2628-2638.
- Santodonato L. J., Zhang Y. Z., Feygenson M., Parish C. M., Gao M. C., Weber R.J.K., Neuefeind J. C., Tang Z., Liaw P. K., 2015, Deviation from high-entropy configurations in the atomic distributions of a multi-principal-element alloy, *Nature Communications*, pp.1-13.
- Senkov O.N.; Wilks G.B.; Scott J.M.; Miracle D.B., 2011, Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys. *Intermetallics*, V.19, pp.698–706.
- Singh S.; Wanderka N.; Kiefer K.; Siemensmeyer K.; Banhart J., 2011, Effect of decomposition of the Cr-Fe-Co rich phase of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy on magnetic properties. *Ultramicroscopy*, V.111, pp.619–622.
- Tong C.J.; Chen M.R.; Chen S.K.; Yeh J.W.; Shun T.T.; Lin S.J.; Chang S.Y., 2005, Mechanical performance of the Al_xCoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements. *Metall. Mater. Trans. A*, V.36, pp.1263–1271.
- Tsai M.H.; Wang C.W.; Tsai C.W.; Shen W.J.; Yeh J.W.; Gan J.Y.; Wu W.W., 2011, Thermal Stability and Performance of NbSiTaTiZr High-Entropy Alloy Barrier for Copper Metallization. *J. Electrochem. Soc.*, V.158, pp.H1161–H1165.
- Wang X.F.; Zhang Y.; Qiao Y.; Chen G.L., 2007, Novel microstructure and properties of multicomponent CoCrCuFeNiTi_x alloys. *Intermetallics*, V.15, pp.357–362.
- Wen L.H.; Kou H.C.; Li J.S.; Chang H.; Xue X.Y.; Zhou L., 2009, Effect of aging temperature on microstructure and properties of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy. *Intermetallics*, V.17, pp.266–269.
- Yeh J. W.; Chen S. K.; Lin S.J.; Gan J.Y.; Chin T.S.; Shun T.T.; Tsau C.H.; Chang S.Y., 2004. "Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes". *Advanced Engineering Materials* V.6 (5), pp.299-303.
- Zhang Y.; Zuo T.; Cheng Y.; Liaw P.K., 2013, High-entropy Alloys with High Saturation Magnetization, Electrical Resistivity, and Malleability. *Sci. Rep.*, p.3.
- Zhou Y.J.; Zhang Y.; Wang Y.L.; Chen G.L., 2007, Solid solution alloys of AlCoCrFeNiTi_x with excellent room-temperature mechanical properties. *Appl. Phys. Lett.*, p.90.
- Zou Y.; Maiti, S.; Steurer W.; Spolenak R., 2014, "Size-dependent plasticity in an Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ refractory high-entropy alloy". *Acta Materialia*, v.65, pp.85-97.

7.0 RESPONSABILIDADE AUTORAL

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

INFLUENCE OF Al AND Nb ON THE FeCrNiCo INTERMEDIATE-ENTROPY ALLOY

Carlos Triveño Rios, carlos.triveno@ufabc.edu.br¹

Evelyn Santos de Souza, evellynssousa@gmail.com¹

Thiago Henrique da Silva, thiagohenriques.1990@gmail.com¹

¹Materials Engineering – CECS – Federal University of ABC, Avenida dos Estados 5001, 09210-580, Santo André, SP, Brazil.

Abstract: High entropy alloys have attracted attention of researchers around the world to break the paradigm of designing alloys based on one main element. These alloys contain at least five major elements with an atomic concentration of 5% to 35% of each element, forming generally solid solutions of simple structures, instead of many complex phases. The main objective of this work is to study the influence of the addition of Al and Nb elements in the alloy equiatômica FeCoCrNi. The FeCoCrNi, FeCoCrNiAl and FeCoCrNiNb alloys, were prepared by fusion in voltaic arc furnace with protective atmosphere and following were characterized in the as-cast condition. The X-ray diffraction showed that the FeCrCoNi alloy with centered face cubic structure was changed to a mixture of phases with centered body cubic structure and to an ordered B2 structure, by equiatomic addition of Al, and, the intermetallic phases by equiatômica addition of Nb. The Vickers hardness was improved around 262% and 419% by adding Al and Nb, respectively, in entropy-intermediate FeCoCrNi alloy. The yield strength was also improved by around 530% in the FeCoCrNiAl high- entropy alloy, but, the FeCoCrNiNb alloy showed not an yield point. This suggests that the mechanical properties of high entropy alloys are mainly related to changes of the cubic crystal structure.

Keywords: High entropy alloys, solid solution, mechanical properties.