

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

FABIO DA COSTA GARCIA FILHO

**PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO, PROPRIEDADES E APLICAÇÃO BALÍSTICA
DE LIGAS DE ALTA ENTROPIA DA FAMÍLIA COCRFENI**

**RIO DE JANEIRO
2022**

FABIO DA COSTA GARCIA FILHO

PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO, PROPRIEDADES E APLICAÇÃO
BALÍSTICA DE LIGAS DE ALTA ENTROPIA DA FAMÍLIA COCRFENI

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Orientador(es): Sergio Neves Monteiro, Ph.D.

Rio de Janeiro

2022

©2022

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmар ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

GARCIA FILHO, FABIO DA COSTA.

Produção, caracterização, propriedades e aplicação balística de ligas de alta entropia da família CoCrFeNi / FABIO DA COSTA GARCIA FILHO.
– Rio de Janeiro, 2022.

130 f.

Orientador(es): Sergio Neves Monteiro.

Tese (doutorado) – Instituto Militar de Engenharia, Ciência dos Materiais, 2022.

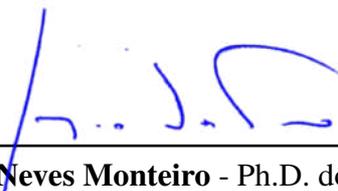
1. Ligas de alta entropia. 2. Ligas de média entropia. 3. Caracterização microestrutural. 4. Comportamento mecânico. 5. Comportamento dinâmico. 6. Comportamento balístico. i. Monteiro, Sergio Neves (orient.) ii. Título

FABIO DA COSTA GARCIA FILHO

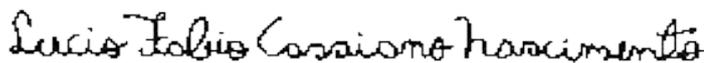
**Produção, caracterização, propriedades e aplicação
balística de ligas de alta entropia da família CoCrFeNi**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.
Orientador(es): Sergio Neves Monteiro.

Aprovado em Rio de Janeiro, 14 de julho de 2022, pela seguinte banca examinadora:



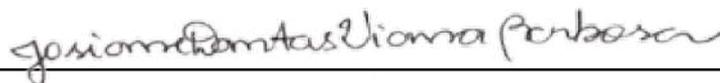
Prof. **Sergio Neves Monteiro** - Ph.D. do IME - Presidente



Prof. **Lucio Fabio Cassiano Nascimento** - Maj - D.Sc. do IME



Prof. **Alaelson Vieira Gomes** - D.Sc. do IME



Prof. **Josiane Dantas Viana Barbosa** - D.Sc. do SENAI CIMATEC



Prof. **Fábio Oliveira Braga** - D.Sc. da UFF

Rio de Janeiro
2022

AGRADECIMENTOS

À minha esposa e melhor amiga Mariana Zambelli Garcia por todo seu apoio, força, companheirismo e suporte ao longo de todos esses anos. Por embarcar comigo nesta louca aventura da vida, sem titubear em momento algum a cada nova empreitada sugerida por mim. Se não fosse por você, NENHUMA dessas etapas teria sido concluída. Amo você!

À minha filha Maria Laura Zambelli Garcia que mesmo sem entender contribuiu imensamente para tudo. Você é a razão de tudo, e tudo é por você. Amo você!

Ao Professor, orientador e grande amigo Sergio Neves Monteiro, por quem tenho uma profunda admiração. Sua motivação, cobrança e entusiasmo fez surgir um Eu melhor. Tenha certeza de que os exemplos, orientação, apoio e amizade me inspiram a buscar, cada dia, o melhor que posso ser.

Aos meus pais Cláudia e Fabio Garcia, meu irmão Felipe Garcia e minha irmã Louise Zambelli por sempre vibrarem positivamente.

A todos aqueles que mesmo sem saber ajudaram muito ao longo desse processo. Em particular as minhas amigas Fernanda Luz (“Capi”) e Michelle Oliveira, bem como Ulisses Costa, Wendell Bezerra e Artur Pereira.

Aos professores da pós-graduação pelos ensinamentos. Em particular ao professor Marc André Meyers pela amizade que construímos ao longo do nosso período junto e também por ter aberto as portas de sua casa para me receber em San Diego. Aos técnicos do departamento, bem como de outras instituições que colaboraram para os resultados obtidos nesta tese.

Às instituições brasileiras CNPq (processo 140178/ 2019- 8), CAPES (processo 88881.361735/ 2019-01) e FAPERJ (processo E-26/ 200.650/ 2021) que através de apoio financeiro possibilitaram o desenvolvimento deste trabalho.

*"Quando o discípulo está pronto,
o mestre se apresenta."*

RESUMO

O ano de 2004 marcou o início de uma nova era no desenvolvimento de ligas metálicas, uma vez que o conceito de ligas de múltiplos componentes principais, ficou usualmente conhecido como ligas de alta entropia (LAEs), foi proposto por Cantor e Yeh. A inesperada microestrutura monofásica, em vez dos esperados compostos intermetálicos frágeis, foi atribuída à elevada entropia da mistura do sistema e imediatamente chamou a atenção da comunidade científica. Hoje, as LAEs são vistas como importantes materiais avançados e com um enorme potencial de desenvolvimento a ser explorado. Ao longo dessas quase duas décadas desde seu descobrimento, diversas ligas e sistemas tem sido investigado. Neste contexto, as ligas derivadas da família *CoCrFeNi* estão se consolidando entre as principais LAEs devido as propriedades exibidas e potenciais aplicações. Apesar do grande interesse da comunidade científica, muito ainda precisa ser investigado, carendo em replicabilidade e explicações profundas. Esta tese investigou três LAEs derivadas da família *CoCrFeNi*, sendo uma com composição equiatômica (*CoCrFeNi*), uma com adição de elemento intersticial (*CoCrFeNiN*) e uma terceira com adição de Mn e composição não equiatômica (*Co_{0,5}CrFeMn_{0,7}Ni*). Sendo as duas primeiras produzidas por técnica de manufatura aditiva e a terceira produzida por fusão a arco elétrico. Foi verificado que as ligas produzidas por técnicas de manufatura aditiva apresentaram propriedades mecânicas superiores em comparação com ligas de mesma composição produzidas por processos mais "convencionais" como fusão a arco elétrico. Mais ainda, a adição do elemento intersticial sugeriu uma dupla resposta de resistência e ductilidade. Por outro lado, a liga não equiatômica, nomeada CNE, foi investigada em condições quase-estáticas, dinâmicas e balísticas. As propriedades em condições quase-estáticas se mostraram consistentes com outras ligas com composição e processamento similares. Por sua vez, a análise de compressão dinâmica na Barra Hopkinson revelou uma alta sensibilidade a taxa de deformação, sugerindo uma promissora resistência ao impacto balístico.

Palavras-chave: Ligas de alta entropia. Ligas de média entropia. Caracterização microestrutural. Comportamento mecânico. Comportamento dinâmico. Comportamento balístico.

ABSTRACT

The year 2004 marked the beginning of a new era in the development of metallic alloys, as the concept of multi-principal alloys, which became commonly known as high entropy alloys (HEAs), was proposed by Cantor and Yeh. The unexpected single-phase microstructure, rather than the expected brittle intermetallic compounds, was associated with the high entropy of the mixing of the system and immediately caught the attention of the scientific community. Today, HAEs are considered as important advanced materials with enormous potential yet to be explored. Over the nearly two decades since its discovery, several alloys and systems have been investigated. In this context, the alloys derived from the CoCrFeNi family are consolidated among the main HEAs due to the exhibited properties and potential applications. Despite the great interest of the scientific community, only the "tip of the iceberg" has been investigated so far and investigation, replicability, and explanations are still required. This thesis investigated three HEAs derived from the CoCrFeNi family, one with an equiatomic composition, one with the addition of an interstitial element and a third one with a non-equiatomic composition. It was found that alloys produced by additive manufacturing techniques exhibited superior mechanical properties compared to alloys of the same composition produced by usual processes such as arc melting. Furthermore, the addition of the interstitial element suggested a dual response in both strength and ductility. The non-equiatomic alloy, named CNE, was investigated under quasi-static, dynamic, and ballistic conditions. Mechanical properties under quasi-static conditions were consistent with other alloys with similar composition and processing. On the other hand, the dynamic behavior of the alloy revealed a high strain rate sensitivity as well as promising resistance to ballistic impact.

Keywords: High entropy alloys. Medium entropy alloys. Microstructural characterization. Mechanical behavior. Dynamic behavior. Ballistic behavior.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Aumento da complexidade química nas ligas relacionado com o desenvolvimento de ligas metálicas ao longo dos tempos.	19
Figura 2 – Espaço de desenvolvimento de ligas metálicas. Nos vértices as ligas tradicionais e no centro o espaço onde habitam as LAEs.	21
Figura 3 – Publicação de artigos sobre LAEs desde seu descobrimento.	24
Figura 4 – Energia livre de Gibbs de mistura em uma solução A-B.	31
Figura 5 – Energia livre de Gibbs de uma solução ideal.	32
Figura 6 – Energia livre de Gibbs de uma solução regular em altas temperaturas.	34
Figura 7 – Energia livre de Gibbs de uma solução regular em baixas temperaturas para parâmetro de interação positiva.	35
Figura 8 – Energia livre de Gibbs de uma solução regular em baixas temperaturas para parâmetro de interação negativa.	36
Figura 9 – Energia livre de Gibbs de uma solução sub-regular.	37
Figura 10 – Entropia configuracional de um sistema em função do número de elementos e a faixa de classificação da entropia configuracional de ligas.	39
Figura 11 – Distribuição e frequência dos principais elementos empregados para a produção de LAEs.	41
Figura 12 – Possíveis reações de mistura considerando três elementos distintos.	44
Figura 13 – Solução gráfica para a equação de Boltzmann. Os pontos destacado em branco mostram o valor máximo e representam as proporções equiatômicas de elementos que formam a liga.	46
Figura 14 – Fracção de compostos intermetálicos binários que são desestabilizados em função da alta entropia.	48
Figura 15 – Distribuição atômica em um LAE hipotética, ilustrando o efeito da distorção de rede.	49
Figura 16 – Comparação entre átomos e seus vizinhos em ligas tradicionais versus aqueles nas LAEs.	50
Figura 17 – Efeito da distorção da rede na intensidade de raios X: (a) desenho esquemático comparado a estrutura de uma metal puro e outro formado por múltiplos elementos principais e (b) resultados experimentais dos padrões de DRX com o aumento do número de elementos principais.	51
Figura 18 – Representação esquemática da barreira de energia potencial que o átomo deve vencer para migrar de um sitio na rede cristalina para o outro. Considerando materiais com diferentes valores de entropia.	53
Figura 19 – Razão energia de ativação pela temperatura de fusão para Cr, Mn, Fe, Co, Ni e sua LAE.	54

Figura 20 – Efeito da adição de Al na liga de alta entropia CoCrCuFeNi.	57
Figura 21 – Limite de escoamento da LAEs em comparação com ligas usuais para altas temperaturas.	58
Figura 22 – Principais parâmetros para previsão de fases em ligas de alta entropia.	59
Figura 23 – Valores de entalpia de mistura para diferentes pares AB calculados pelo modelo de Miedema.	60
Figura 24 – Gráfico relacionando a entalpia de mistura e o efeito da diferença atômica delineando a seleção de fase em LAEs. As regiões pontilhadas destacam a região individual para formar soluções sólidas, compostos intermetálicos e fases amorfas.	61
Figura 25 – Parâmetro Ω na formação de fases em LAEs.	62
Figura 26 – Relação entre Ω e δ na previsão de fases de LAEs e vidros metálicos volumosos.	63
Figura 27 – Relação entre a concentração de elétrons de valência com a estrutura cristalina obtida em LAEs.	64
Figura 28 – Parâmetro adimensional para formação de uma única fase em solução sólida.	66
Figura 29 – Diagrama de Ashby relacionando densidade e resistência ao escoamento dos materiais.	67
Figura 30 – Diagrama de Ashby relacionando tenacidade à fratura e resistência ao escoamento dos materiais.	69
Figura 31 – Micrografia de MEV mostrando a banda de cisalhamento da liga CrMnFe-CoNi e “inset” imagem de MET mostrando microestrutura dentro da banda de cisalhamento.	70
Figura 32 – Fluxograma das atividades desenvolvidas ao longo dessa tese.	71
Figura 33 – Fabricação da liga $Co_{0,5}CrFeMn_{0,7}Ni$ pela técnica de fusão a arco elétrico.	72
Figura 34 – Ligas CoCrFeNi e CoCrFeNiN produzidas por SLM na forma de gravatina.	73
Figura 35 – CPs usinados a partir da liga $Co_{0,5}CrFeMn_{0,7}Ni$ para ensaios quase estáticos e dinâmicos.	76
Figura 36 – Aparato experimental para ensaio de compressão dinâmica na barra Hopkinson.	77
Figura 37 – Possíveis respostas da calibração da barra Hopkinson.	79
Figura 38 – Aparato experimental para ensaio de balístico preliminar.	80
Figura 39 – Difratoograma das ligas CoCrFeNi e CoCrFeNiN.	84
Figura 40 – Expansão relativa da constante cristalina da rede CFC para diferentes LAEs e aços inoxidáveis com a adição de elementos intersticiais.	86
Figura 41 – Mapeamento elementar por EDS da liga CoCrFeNi.	87
Figura 42 – Mapeamento elementar por EDS da liga CoCrFeNiN.	88
Figura 43 – Análise quantitativa de elementos obtida por EDS para ambas as ligas.	89
Figura 44 – Curvas de tensão-deformação de engenharia das ligas sem e com adição de N.	92
Figura 45 – Aspecto macroscópico de fratura após ensaio de tração das ligas investigadas.	94

Figura 46 – MEV da superfície de fratura dessas ligas: (a)-(c) liga CoCrFeNi; (d)-(f) liga CoCrFeNiN.	95
Figura 47 – Taxa de encruamento de ambas as ligas.	96
Figura 48 – Análise quantitativa de elementos obtida por EDS para liga CoCrFeMnNi.	97
Figura 49 – Padrão de difração da liga CNE.	99
Figura 50 – Mapeamento elementar pela análise de EDS da liga CNE.	100
Figura 51 – Curvas de (a) tensão- deformação e (b) taxa de encruamento para liga CNE.	101
Figura 52 – Curvas resultantes (a) ensaio de compressão quase estática e dinâmica, e (b) sensibilidade a taxa de deformação da liga CNE	105
Figura 53 – Aspecto do CP da liga CNE após o ensaio dinâmico	108
Figura 54 – Microestrutura da liga CNE após o ensaio dinâmico.	109
Figura 55 – Trincas e vazios observadas nas possíveis bandas de cisalhamento adiabático.	110
Figura 56 – Resultado do ensaio balístico de baixa energia.	112
Figura 57 – Análise de falha do aspecto macroscópico da chapa de CNE após os impactos balísticos de baixa energia.	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros empregados na SLM das ligas <i>CoCrFeNi</i> e <i>CoCrFeNiN</i> . . .	73
Tabela 2 – Composição %at. dos pós pré-ligados.	74
Tabela 3 – Parâmetros experimentais empregados na análise de DRX	75
Tabela 4 – Parâmetros empregados no ensaio balístico preliminar	81
Tabela 5 – Parâmetros termodinâmicos para formação de fases para as ligas <i>CoCrFeNi</i> e <i>CoCrFeNiN</i>	82
Tabela 6 – Parâmetros de rede cristalina (a) obtido experimentalmente e calculado para as ligas <i>CoCrFeNi</i> e <i>CoCrFeNiN</i>	85
Tabela 7 – Microdureza Vickers média e desvio padrão para as ligas <i>CoCrFeNi</i> e <i>CoCrFeNiN</i>	90
Tabela 8 – Comparação de microdureza Vickers da liga <i>CoCrFeNi</i> produzida por diferentes métodos.	91
Tabela 9 – Diferentes propriedades mecânicas derivadas das curvas de tensão- deformação para as ligas <i>CoCrFeNi</i> e <i>CoCrFeNiN</i>	93
Tabela 10 – Composição química média em função da percentagem atômica dos elementos principais da liga CNE.	98
Tabela 11 – Parâmetros termodinâmicos para formação de fases para as ligas CNE e <i>CoCrFeMnNi</i>	98
Tabela 12 – Propriedades mecânicas obtidas para a liga CNE em comparação com outras LAEs e aços inoxidáveis.	103
Tabela 13 – Sensibilidade a taxa de deformação de diversos materiais.	106
Tabela 14 – Parâmetros da ANOVA calculados para o ensaio balístico de baixa energia. .	112

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LAEs	Ligas de alta entropia
LMEs	Ligas de media entropia
LBEs	Ligas de baixa entropia
CFC	Cúbico de faces centradas
CCC	Cúbico de corpo centrado
HC	Hexagonal compacto
HEAs	High entropy alloys
CCAs	Complex concentrated alloys
MPEAs	Multiprincipal elements alloys
IME	Instituto Militar de Engenharia
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
UCSD	University of California San Diego
TMS	The Minerals, Metals and Materials Society
TWIP	Twinning induced plasticity
TRIP	Transformation induced plasticity
PROPMEC	Laboratório de Propriedades Mecânicas da UFRJ
NEMRC	Nano Engineering Materials Research Center
DRX	Difração de Raios X
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
SE	Elétrons Secundários
BSE	Elétrons Retroespalhados
MGLab	Meyers Group Laboratory
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
SS	Solução Sólida

SLM	Selective Laser Melting
VEC	Concentração de elétrons de valência
ANOVA	Análise da variância
LPE	Energia potencial de rede
<i>tcp</i>	Fases topologicamente fechadas
EFE	Energia de Falha de Empilhamento
WD	Distância de trabalho

LISTA DE SÍMBOLOS

$\%at.$	Porcentagem atômica
R	Constante universal dos gases perfeitos
H	Entalpia
ΔH	Varição da Entalpia
ΔH_{mix}	Varição da Entalpia de Mistura
ΔH_{mix}^{AB}	Varição da Entalpia de Mistura de sistema binário AB equiatômica
ΔH_f	Varição da Entalpia de Formação
S	Entropia
ΔS	Varição da Entropia
ΔS_{mix}	Varição da Entropia de Mistura
ΔS_f	Varição da Entropia de Formação
G	Energia livre de Gibbs
ΔG	Varição da Energia Livre de Gibbs
ΔG_{mix}	Varição da Energia Livre de Gibbs de Mistura
ΔG_{mix}	Varição da Energia Livre de Gibbs de Formação
U	Energia interna de uma material
q	Calor
w	Trabalho
T	Temperatura
T_m	Temperatura de fusão
k	Constante de Boltzmann
W	Número de estruturas atômicas ou moleculares equivalentes
x_i	Fração molar do elemento i
μ_i	Potencial químico do elemento i

ϵ_{ij}	Energia de ligação entre os átomos i e j
z	Número de coordenação da estrutura atômica ou molecular
ω	Energia de interação A-B
f	Graus de liberdade de um sistema em equilíbrio
p	Número de fases de um sistema em equilíbrio
c	Número de componentes de um sistema em equilíbrio
E_b	Barreira de energia potencial
Ω	Parâmetro termodinâmico
δ	Diferença de Tamanho atômico
$\Delta\chi$	Diferença de eletronegatividade
φ	Parâmetro termodinâmico
σ	Tensão
σ_e	Tensão limite de escoamento
σ_u	Limite de resistência a tração
ϵ	Deformação
ϵ_f	Deformação na fratura
a_0	Parâmetro de rede
C_p	Capacidade calorífica específica
ρ	Densidade do material
η	Coefficiente de Tailor - Quinney

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS	18
1.2	JUSTIFICATIVA DO TRABALHO	23
2	OBJETIVOS	26
2.1	OBJETIVO GERAL	26
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	26
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
3.1	CONCEITOS GERAIS	27
3.1.1	LEIS DA TERMODINÂMICA	27
3.1.1.1	PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA	28
3.1.1.2	TERCEIRA LEI DA TERMODINÂMICA	29
3.1.2	ENTROPIA, ENERGIA LIVRE DE GIBBS E SOLUÇÕES	29
3.1.2.1	ENTROPIA	29
3.1.2.2	ENERGIA LIVRE DE GIBBS	30
3.1.2.3	SOLUÇÕES IDEAIS	31
3.1.2.4	SOLUÇÕES REGULARES	33
3.2	LIGAS DE ALTA ENTROPIA	37
3.2.1	EFEITOS PRINCIPAIS DAS LAES	41
3.2.1.1	EFEITO DA ALTA ENTROPIA	42
3.2.1.2	EFEITO DA DISTORÇÃO SEVERA DA REDE	48
3.2.1.3	EFEITO DA DIFUSÃO LENTA	51
3.2.1.4	EFEITO COQUETEL	55
3.2.2	CRITÉRIOS EMPÍRICOS PARA FORMAÇÃO DE FASES NAS LAES	58
3.2.2.1	CRITÉRIO $\Delta H_{mix} - \delta$	60
3.2.2.2	CRITÉRIO Ω	61
3.2.2.3	CRITÉRIO CEV	63
3.2.2.4	OUTROS CRITÉRIOS	64
3.2.3	PROPRIEDADES DAS LAES	66
3.2.3.1	ALTA RESISTÊNCIA ESPECÍFICA	67
3.2.3.2	DUCTILIDADE E TENACIDADE À FRATURA	68
3.2.3.3	COMPORTAMENTO DINÂMICO	70
4	MATERIAIS E MÉTODOS	71
4.1	MATERIAIS	71

4.2	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MECÂNICA	74
4.2.1	PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA	74
4.2.2	ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X	74
4.2.3	ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	75
4.2.4	ENSAIOS MECÂNICOS	75
4.3	CARACTERIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO DINÂMICO	76
4.4	ENSAIO BALÍSTICO DE BAIXA ENERGIA	80
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	82
5.1	LIGAS <i>CoCrFeNi</i> E <i>CoCrFeNiN</i>	82
5.1.1	MICROESTRUTURA	82
5.1.1.1	CRITÉRIO DE FORMAÇÃO DE FASES	82
5.1.1.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	83
5.1.1.3	MICROSCOPIA	86
5.1.2	COMPORTAMENTO MECÂNICO	90
5.1.2.1	MICRODUREZA VICKERS	90
5.1.2.2	ENSAIO DE TRAÇÃO	91
5.2	LIGA $CO_{0,5}CRFEMN_{0,7}NI$	97
5.2.1	COMPOSIÇÃO	97
5.2.2	MICROESTRUTURA	98
5.2.3	COMPORTAMENTO MECÂNICO	100
5.2.4	COMPORTAMENTO DINÂMICO	104
5.2.5	COMPORTAMENTO BALÍSTICO	111
6	CONCLUSÕES	116
7	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	118
	REFERÊNCIAS	119

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações iniciais

O início do século XXI trouxe consigo uma mudança de estratégia para o desenvolvimento de novas ligas metálicas que convergiam em direção ao desconhecido espaço composicional de ligas multicomponentes. Historicamente, as ligas metálicas ditas clássicas foram desenvolvidas a partir de um ou dois elementos principais que combinados com vários elementos de liga em concentrações tão baixas quanto uma porcentagem atômica visavam melhorar as propriedades do material base sejam elas mecânicas, elétricas, térmicas e entre outras. Esse tipo de abordagem científica para o design de ligas metálicas é descrito por Mark Miodownik, conhecido professor de Ciência dos Materiais na University College London, em sua obra mais famosa “*Stuff Matters: Exploring the marvelous materials that shape our man-made world*”(1), apresentando como fora a descoberta dos aços inoxidáveis no início do século XX:

Em 1913, enquanto as potências europeias estavam ocupadas se armando para a Primeira Guerra Mundial, Harry Brearley foi incumbido de investigar diferentes ligas metálicas para criar canos de armas aprimorados. Ele estava trabalhando em um dos laboratórios de metalurgia de Sheffield, na Inglaterra, adicionando diferentes elementos de liga ao aço, fundindo espécimes e testando-os mecanicamente quanto à dureza. Brearley sabia que o aço era uma liga de ferro e carbono, e também sabia que muitos outros elementos poderiam ser adicionados ao aço para melhorar ou piorar suas propriedades. Ninguém na época sabia o porquê, então ele procedeu sua investigação com base em tentativa e erro, fundindo aços e adicionando diferentes elementos para descobrir seus efeitos. Um dia era alumínio, no outro era níquel.

Por um período, Brearley não fez progresso algum. Se um novo espécime não fosse duro o suficiente, ele o descartava em um canto do laboratório. Seu momento de gênio veio quando, depois de mais ou menos um mês, ele enquanto andava pelo laboratório, viu um brilho na pilha de espécimes descartado e enferrujados. Em vez de ignorá-lo e ir ao pub naquele fim de tarde, ele recuperou o espécime que não havia enferrujado e percebeu seu significado: ele estava segurando o primeiro pedaço de aço inoxidável que o mundo já conheceu.

Acidentalmente, ao acertar as proporções de dois ingredientes da liga, carbono e cromo, ele conseguiu criar uma estrutura cristalina muito especial na qual os átomos de cromo e carbono foram inseridos dentro dos cristais de ferro. A adição de cromo não tornou o aço mais duro, por isso ele rejeitou a amostra, mas fez algo muito mais interessante.

Como se pode verificar, esse tipo de estratégia básica persiste há muito tempo e foi responsável pelo desenvolvimento de uma ampla gama de materiais de engenharia bem conhecidos, como:

bronze, aços, ligas de alumínio, aços inoxidáveis, ligas de titânio, ligas de níquel e muitos outros. Além disso, essa estratégia estimulou ao longo do século XX o desenvolvimento do conhecimento fundamental de metalurgia física, diagramas de fases, comportamento mecânico e microestrutura de ligas metálicas, que são vistos como base da Ciência e engenharia dos materiais.

Em princípio, o desenvolvimento de ligas metálicas usando esta abordagem baseia-se na prevenção de microestruturas complexas e precipitação de compostos intermetálicos, que podem de alguma maneira comprometer o comportamento do material. De fato, geralmente quando a concentração de elementos de liga é aumentada, a ocorrência de compostos e fases intermetálicas é frequentemente observada. Favorecendo a formação de fases, como Laves, Sigma, ou Chi, que por via de regra tem sua presença como indesejável. No entanto, o desenvolvimento de materiais metálicos ao longo dos tempos segue uma tendência de aumento da complexidade química das ligas, o que em muitos casos acaba por resultar em melhoria de propriedades específicas ou na descoberta de fenômenos especiais conforme discutido por He e colaboradores (2) e ilustrado na FIG.1.

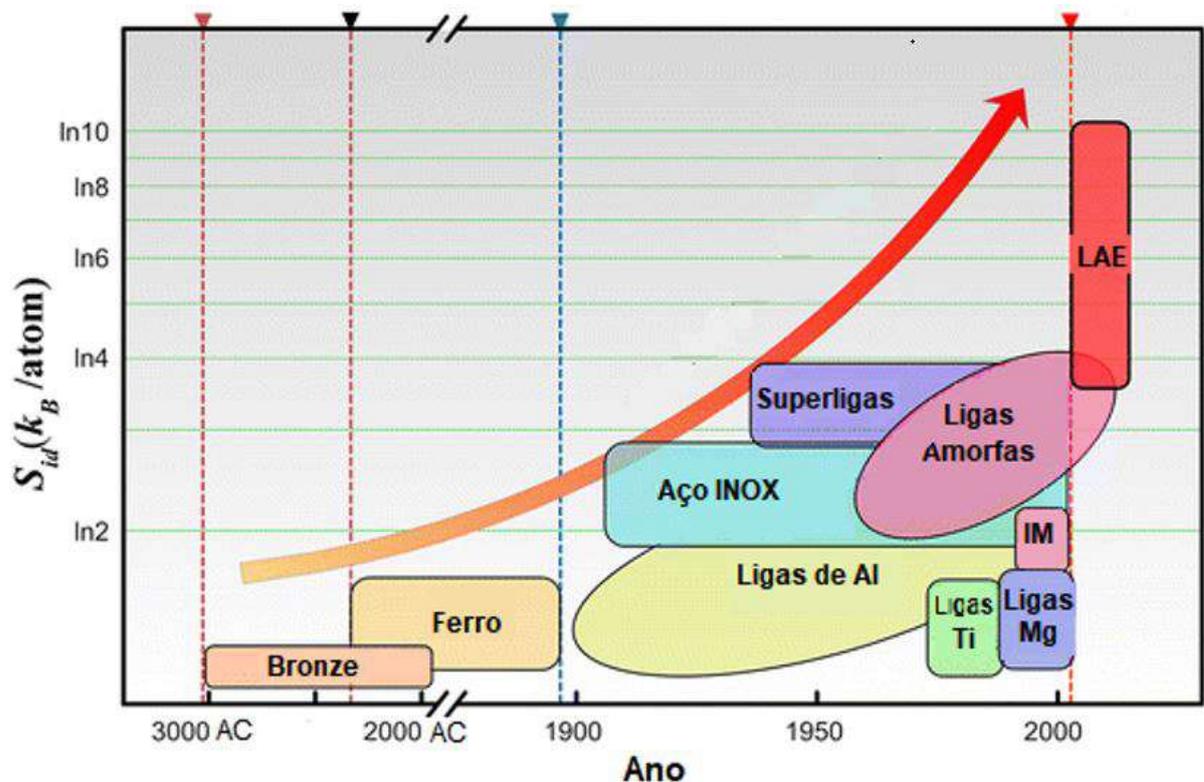


Figura 1 – Aumento da complexidade química nas ligas relacionado com o desenvolvimento de ligas metálicas ao longo dos tempos.

Fonte: Adaptado de (2)

Esta abordagem tradicional, no entanto, estava prestes a mudar quando dois grupos de

pesquisa, um da Inglaterra, e outro de Taiwan, propuseram de forma independente uma nova estratégia baseada na incorporação de múltiplos elementos principais para o desenvolvimento de novas ligas metálicas. Brian Cantor, professor da University of Bradford, revelou em uma palestra[1] realizada na Ahmedabad University, na Índia, em 2017 que o rascunho daquele que seria o principal artigo de sua carreira e o ponto de partida para o desenvolvimento das ligas multicomponentes estava guardado em sua gaveta esperando melhores condições tecnológicas há mais de duas décadas. Sabe-se também que Jien-Wei Yeh, professor da National Tsing Hua University, já havia se perguntado sobre essa possibilidade no final da década de 1990, mas foi uma série de teses que resultaram em suas primeiras publicações sobre as chamadas Ligas de Alta Entropia (LAE). Curiosamente, os artigos pioneiros sobre essa classe de ligas foram publicados tanto por Cantor e colaboradores (3), quanto por Yeh e colaboradores (4) (5) em 2004[2]. Esses trabalhos iniciaram oficialmente uma nova era na estratégia de desenvolvimento de novas ligas metálicas. Um dos objetivos desses trabalhos foi investigar a região central inexplorada do espaço composicional de ligas multicomponente, já que de forma efetiva, todos os nossos materiais conhecidos estão nos cantos e bordas de um diagrama de fases multicomponente que consiste em todos os componentes possíveis, como ilustrado na FIG.2.

¹ A palestra do Prof. Cantor denominada: “*Multicomponent and high entropy alloys*” está disponível e pode ser assistida na íntegra no YouTube pelo link: <https://www.youtube.com/watch?v=L7BfDma85HI>

² Embora seja importante mencionar o trabalho do Prof. S. Ranganathan “*Alloyed Pleasures: Multimetalllic Cocktails*”, publicado em 2003, em que se discutiu a ideia de coquetel de materiais, que apresenta conceitos intimamente relacionados e semelhantes às ideias das LAE.(6)

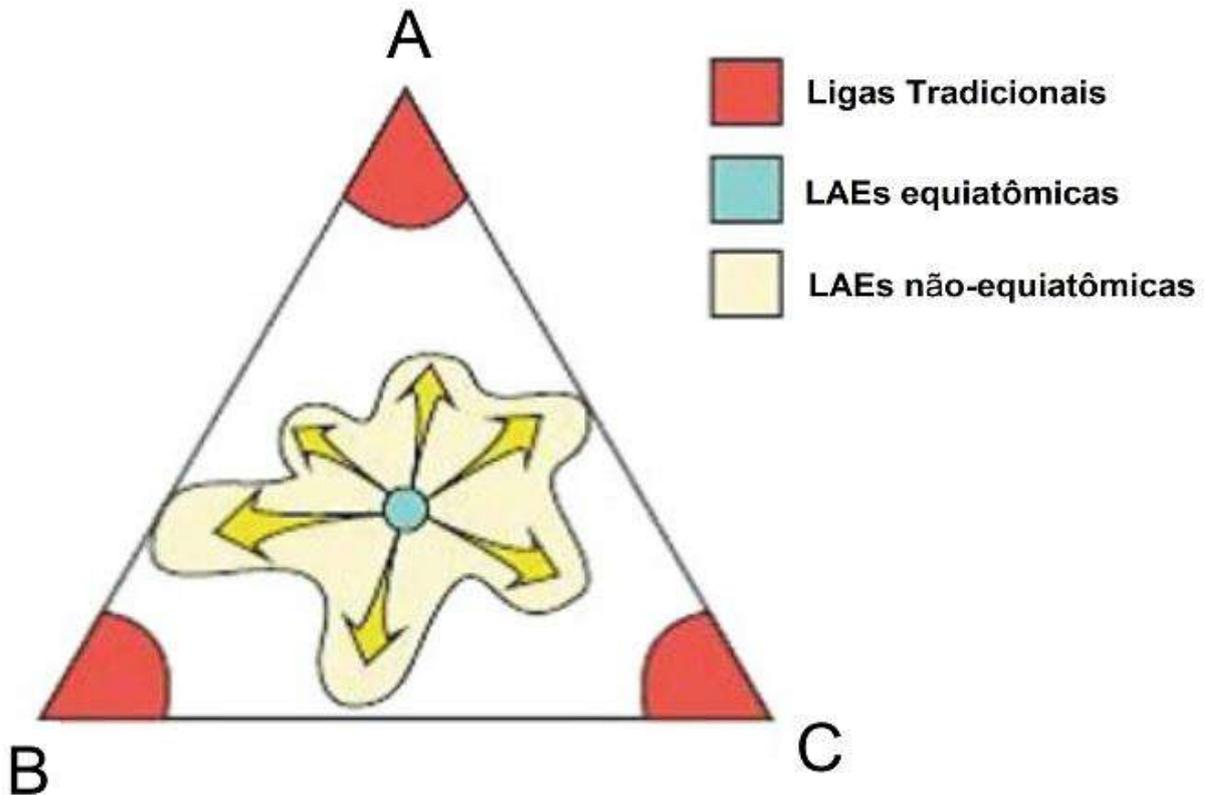


Figura 2 – Espaço de desenvolvimento de ligas metálicas. Nos vértices as ligas tradicionais e no centro o espaço onde habitam as LAEs.

Fonte: Adaptado de Zhang, Y.; et al., 2019

Isso significa que há um grande número de materiais possíveis no meio desse diagrama de fases que nunca foram investigados. Acontece que esse campo desconhecido de materiais é realmente enorme, e o número estimado de materiais inexplorados é muitas vezes maior que o número de átomos no Universo observável. O número total de possíveis ligas (N) que podem ser formadas com C números de componentes, quando a composição de cada liga se diferencie em $x\%$, pode ser dado por:

$$N = (100/x)^{(c-1)} \quad (1.1)$$

Considerando 40 elementos que poderiam ser combinados para produzir ligas, i.e., excluindo elementos que fossem radioativos, tóxicos, raros e/ou difíceis de serem utilizados, e considerando que composição entre as ligas difira em 1% entre si, resulta que 10^{78} ligas possíveis poderiam ser produzidas. É interessante notar que se trata de uma projeção muito conservadora, já que o espaço amostral de elementos possíveis pode ser maior[3] e a diferença de composição pode ser tão pequena quanto 0,1%. Ainda assim, o resultado é substancialmente maior do que os 10^{66} átomos na galáxia.

³ A tabela periódica apresenta os 118 elementos conhecidos pela humanidade. Ainda que por questões práticas

Cantor e colaboradores (3) investigaram inicialmente ligas com 16 e 20 elementos principais, mas ambas as ligas se mostraram multifásicas e com comportamento frágil. No entanto, em ambos os casos uma fase especialmente rica em Co, Cr, Fe, Mn e Ni e apresentando uma única estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), chamou a atenção dos pesquisadores. Assim, eles decidiram investigar a liga equiatômica com cinco elementos principais $CoCrFeMnNi$, esta liga que se mostrou monofásica CFC exibindo propriedades mecânicas promissoras, mais tarde, acabou sendo batizada como liga de Cantor. A inesperada fase única formada nesta liga multicomponente em vez de várias fases intermetálicas, como se poderia antecipar, rapidamente despertou uma grande atenção da comunidade científica. Por sua vez, o famoso nome que de fato ajudou para que essa nova estratégia para o desenvolvimento ligas metálicas se tornasse um sucesso na área da Ciência e engenharia dos materiais foi proposto por Yeh e seus colaboradores (4). Ele sugeriu que ligas com número maior de elementos principais tenderiam a formar soluções sólidas aleatórias mais facilmente do que compostos intermetálicos durante a solidificação devido a uma entropia configuracional mais alta[4]. E assim essa classe de ligas foi nomeada: Ligas de Alta Entropia. Diversas questões relevantes foram levantadas nos anos seguintes, tais como: “O que exatamente são LAEs? Como defini-las?”. As duas principais maneiras de responder a essas perguntas são as definições baseadas em composição e entropia. A definição baseada em composição foi proposta por Yeh e colaboradores (4), que definiram que as LAEs deveriam ter pelo menos cinco elementos principais e que esses elementos só seriam considerados principais se a porcentagem atômica estivesse entre 5 e 35 %. Tal definição também ditava que nenhum elemento deveria exceder 35 at.% e, desta forma, três tipos diferentes de sistemas seriam possíveis: (i) uma composição equiatômica; (ii) várias composições não- equiatômicas; e (iii) outras composições com menor adição de outros elementos de liga. Por outro lado, a definição com base na entropia configuracional sugeria que as LAEs têm entropia configuracional maior que $1,5 R$, onde R é a constante universal dos gases perfeitos. Ao mesmo tempo, aquelas ligas que apresentam valores entre $1 R$ e $1,5 R$ deveriam ser enxergadas como ligas de média entropia, enquanto àquelas com valores inferiores a $1 R$ como ligas de baixa entropia. No entanto, essas definições que deveriam esclarecer alguns aspectos relativos às LAEs, provocaram mais debates sobre a natureza dessas ligas que perduram até hoje. Miracle e Senkov (8) abordaram esta questão como uma “controvérsia improdutiva”, uma vez que esta discussão pode desviar a atenção dos pesquisadores dos potenciais benefícios científicos e práticos escondidos na vastidão de possibilidades das LAEs. Um possível fim a essa controvérsia foi proposto por Yeh (9), que sugeriu: “mesmo aquelas ligas próximas a qualquer uma das duas definições deveria ser considerada como LAE”. Com isso, é possível encontrar trabalhos em que a quantidade de um dos elementos é superior a 35 at.% ou onde as ligas possuem menos de cinco elementos principais, mas que ainda são apresentados e investigados como LAE.

muitos desses elementos não possam ser aplicados, há pelo menos 60 elementos ainda poderiam ser facilmente considerados.

⁴ Otto e colaboradores (7) apontaram que o papel da entropia configuracional não é predominante na formação de uma liga de solução sólida monofásica termodinamicamente estável.

O amadurecimento do conhecimento sobre as LAEs, alcançado após quase duas décadas desde sua primeira aparição, revela que apenas algumas LAEs realmente exibem microestruturas monofásicas. $CrCoFeMnNi$ (10), $HfNbTaTiZr$ (11) e $DyGdHoTbY$ (12) são clássicas LAEs monofásicas CFC, cúbico de corpo centrado (CCC) e hexagonal compacto (HC), respectivamente. Zhang e colaboradores (13) discutiram que, devido à raridade dos LAEs monofásicos, o foco de pesquisas vem mudando nos últimos anos. Eles sugerem que expandir o escopo de pesquisa contemplando fases complexas não equiatômicas afetará a definição já clássica das LAEs, mas também facilitará uma nova onda de desenvolvimento desses materiais. Esta mudança de abordagem é agora referida como a segunda geração de LAEs, onde a liga deve ser baseada em pelo menos quatro elementos principais e múltiplas fases ou complexas também são aceitas. De fato, essa mudança de percepção reforça o desenvolvimento de novas ligas. Elementos intersticiais como carbono, oxigênio, nitrogênio e boro começaram a ser introduzidos em LAEs para melhorar suas propriedades mecânicas (14) (15) (16) (17). A precipitação de fases intermetálicas duras, como μ , σ e Laves, também se torna uma possibilidade para esta nova geração de LAEs (18) (19) (20). Além disso, efeitos de plasticidade induzida por maclagem (TWIP) e plasticidade induzida por transformação (TRIP) foram relatados em LAEs não equiatômicas (21) (22) (23) (24).

Apesar da mudança no direcionamento da pesquisa nos últimos anos com a segunda geração de LAEs, diversos aspectos referentes ainda carecem de explicações e contínuas investigações em relação a essas ligas. Neste contexto, as ligas que são derivadas da clássica liga Cantor emergem com um grande potencial associado às características excepcionais, facilidade de fabricação e custos mais baixos do que LAEs ou várias ligas tradicionais.

1.2 Justificativa do trabalho

Conforme mencionado anteriormente, o conceito de ligas metálicas com múltiplos elementos principais surge nos primeiros anos do século XXI. Nessas quase duas décadas, a pesquisa e desenvolvimento das chamadas LAEs vem se consolidando como um dos principais assuntos dentro da Ciência e engenharia dos materiais. As excepcionais propriedades já reportadas, bem como as possibilidades quase infinitas no desenvolvimento desses materiais, estimulam ano após ano a publicação e debate assíduo de pesquisadores ao redor do mundo inteiro acerca das características, perspectivas e aplicabilidade dessas ligas. Buscando as palavras-chave “*High Entropy alloys - HEAs*”, “*Multiprincipal elements alloys - MPEAs*” e “*Complex concentrated alloys - CCAs*” na base de dados da Scopus, é possível verificar a evolução do número de publicações sobre o assunto ao longo dos anos desde seu surgimento, conforme apresentado na FIG.3. Esse incrível número de publicações inclui estudos que investigam metalurgia física, desenvolvimento de novas composições, bem como propriedades físicas, comportamento mecânico e muitas outras características das LAEs. Além disso, vários artigos de revisão foram publicados ao longo dos anos para acompanhar e reportar novos resultados publicados periodicamente, mas também para

apresentar alguns esclarecimentos sobre os principais conceitos da área (25) (26) (27) (28) (13) (29) (30) (31) (8) (32) (33).

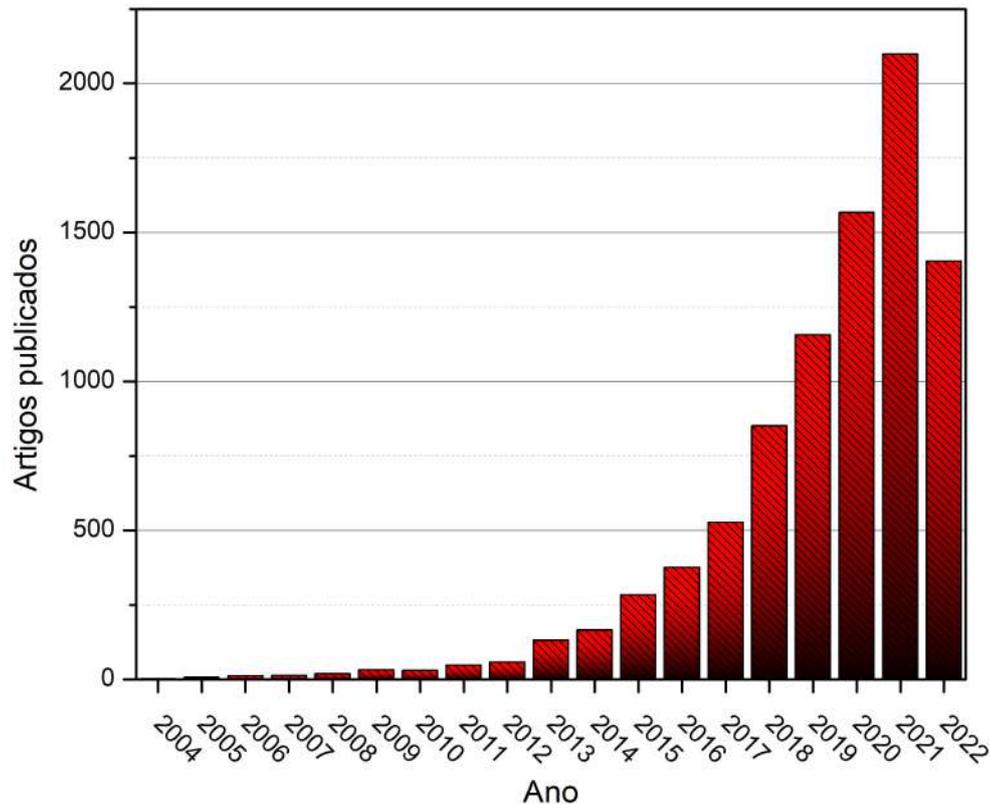


Figura 3 – Publicação de artigos sobre LAEs desde seu descobrimento.

Fonte: Autoria própria. Base de dado Scopus, pesquisa realizada em 10 de junho de 2022

Aliado a essa enorme quantidade de artigos produzidos nos últimos anos, diversos livros têm sido editorados e conferências internacionais organizadas periodicamente a cerca desses materiais. A título de ilustração, uma das principais sociedades da área de materiais, o “*The Mineral Metals and Material Society - TMS*” em seus últimos três congressos anuais sobre Ciência e engenharia de materiais exibiu mais de 45 diferentes sessões abordando diferentes aspectos das LAEs. O interesse global e crescente pelo assunto motivou a criação de um congresso específico sobre o assunto pela TMS, que em dezembro de 2021 teve sua segunda edição realizada com sucesso. O congresso, “*The 2nd World Congress on High Entropy Alloys – HEA 2021*”, realizado na Carolina do Norte / EUA, reuniu durante 4 dias uma programação com mais de 170 diferentes trabalhos que se debruçaram sobre temas instigantes, desafiadores e atuais sobre o assunto.

O claro interesse despertado na comunidade científica global sobre o assunto vai na

contramão do que se é praticado, em via de regra, em terras brasileiras. Um levantamento feito junto ao catálogo de teses e dissertações da CAPES mostrou que apenas 3 teses de doutorado que foram produzidas e catalogadas abordam algum aspecto do desenvolvimento dessa classe de ligas[5]. Expandindo essa pesquisa para dissertações de mestrado, o resultado é um pouco melhor, mas muito longe de ser animador com 16 dissertações sobre o assunto. Ou seja, desde o surgimento dessa classe de ligas metálicas em 2004, apenas 19 documentos de nível de pós-graduação *stricto sensu* foram produzidos no país, o que demonstra uma clara defasagem do que é praticado em todo o mundo. É obvio, também, que a quantidade de teses ou dissertações produzidas não é o único indicador para determinar a participação brasileira neste “mercado”, no entanto, essas produções de nível superior, normalmente, são uma porta de entrada para a consolidação de determinado assunto como prioritário dentro dos grupos de pesquisa nas universidades brasileiras.

Hoje, o IME ocupa um lugar de destaque no cenário nacional dos cursos de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Por conta deste destaque, é de vital importância que assuntos na fronteira do conhecimento continuem sendo foco das investigações das teses e dissertações produzidas no instituto. Neste contexto, vários assuntos “quentes” tem sido investigados no IME que incluem: desenvolvimento de materiais com adição de óxido de grafeno, ligas com efeito de memória de forma, compósitos e cerâmicas avançados, biomateriais e entre outros. No entanto, até hoje, as teses ou dissertações produzidas no IME ainda não abordaram aspectos, características, propriedades e aplicação das LAEs. Assim, a tese de doutorado aqui apresentada além de investigar propriedades e aplicações de algumas LAEs, que no conhecimento do autor, são inéditas do ponto de vista de propriedades dinâmicas e aplicação balística, espera servir como ponto de partida para a consolidação de uma linha de pesquisa que aborde o desenvolvimento das LAEs neste instituto.

⁵ Pesquisa realizada em março de 2022.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este estudo tem como objetivo principal produzir e analisar diferentes LAE da família *CoCrFeNi*.

2.2 Objetivos Específicos

De maneira específica, essa tese:

- Produziu 3 diferentes composições de liga de alta entropia tendo como base *CoCrFeNi* e variando sua composição. Sendo produzidas as ligas: a liga *CoCrFeNi* como base; a liga *CoCrFeNiN* que conta com a adição de N como elemento minoritário; e uma liga com adicao de Mn e em proporcoes nao-equiatomicas $Co_{0,5}CrFeMn_{0,7}Ni$, não-equiatomica (nomeada CNE);
- Avaliou a microestrutura das ligas produzidas;
- Avaliou o comportamento mecânico das ligas produzidas;
- Avaliou o comportamento dinâmico da liga CNE;
- Avaliou o comportamento balístico da liga CNE.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Conceitos Gerais

Conforme pode ser visto na seção anterior, fica claro que os conceitos a serem discutidos a respeito das ligas de alta entropia (LAEs) principalmente no que tange sua definição estão intimamente conectados aos conceitos de entropia, entalpia, critério de formação de fases, soluções, diagramas de fases e entre outros. Desta forma, antes de adentrar na descoberta das LAEs, suas implicações e propriedades propriamente ditas, uma breve revisão desses conceitos é apresentada. É importante destacar que diversas fontes que abordam esses temas podem ser encontradas, no entanto três livros clássicos serviram de base para essa seção (34) (35) (36).

3.1.1 Leis da termodinâmica

Termodinâmica é a ciência que busca compreender como o calor e movimento interagem. O estudo da termodinâmica tem seu início durante a Primeira Revolução Industrial no século XIX quando os seus conceitos começaram a ser empregados para explicar o funcionamento e ajudar no desenvolvimento e aperfeiçoamento de motores e máquinas térmicas. Posteriormente, esses conceitos foram expandidos para o desenvolvimento de materiais buscando explicar as interações entre os átomos bem como as implicações das movimentações individuais ou coletivas desses átomos. R.A. Swalin (36) afirma que a aplicação da termodinâmica ao estudo de cristais oferece uma poderosa ferramenta quantitativa para a investigação de propriedades importantes. Uma das principais razões para esse poder está relacionado a não necessidade de postular nenhum modelo específico do cristal. Em vez disso, aplicando as três leis da termodinâmica em conjunto com técnicas matemáticas, muitas propriedades macroscópicas ou fenomenológicas podem ser obtidas.

Na sua forma mais simples e geral as leis da termodinâmica se aplicam ao universo como um todo e podem ser resumidos nos seguintes enunciados (37).

1. Existe uma propriedade do universo, chamada energia, que não pode mudar, independentemente de quais processos nele venham a ocorrer;
2. Existe uma propriedade do universo, chamada entropia, que somente pode variar em uma direção, não importa quais processos que nele venham a ocorrer;
3. Existe uma escala de temperatura absoluta universal e esta tem um valor mínimo, definido como zero absoluto, e nesta temperatura a entropia de todas as substâncias é a mesma.

Antes de examinar as implicações de cada uma dessas leis, deve-se destacar a existência de mais uma lei da termodinâmica, também chamada de lei zero, que define a noção de equilíbrio termodinâmico. Nesta condição, um material é estável e nada acontece, porque todas as forças que atuam sobre ele ou no seu interior estão em balanço. Isto implica em três condições simultâneas:

1. equilíbrio térmico – o calor não flui entre diferentes partes do material;
2. equilíbrio mecânico – a pressão não varia, ou seja, diferentes partes do material não podem expandir ou contrair;
3. equilíbrio químico – a composição do sistema não varia com o tempo.

3.1.1.1 Primeira lei da termodinâmica

A primeira lei da termodinâmica diz que a energia interna (U) de um material aumenta se ele é aquecido, e diminui se realiza trabalho. A primeira lei da termodinâmica pode ser expressa de maneira diferencial como:

$$dU = \delta q + \delta w \quad (3.1)$$

É possível verificar que as noções de calor (q), trabalho (w) e, conseqüentemente, movimento estão intimamente interligados. Um material é aquecido ou resfriado quando é movido de um lugar para outro com uma temperatura mais alta ou mais baixa. Da mesma forma, realiza trabalho quando é movido de um lugar para outro em resposta a uma força externa aplicada, que pode ser, por exemplo, gravitacional, alterando seu volume, ou movendo-o em um campo elétrico ou magnético. Diz que a energia interna de um material varia apenas quando recebe energia na forma de calor ou quando realiza trabalho em resposta a uma força externa aplicada. Em última análise a primeira lei da termodinâmica é uma expressão particular de uma lei mais geral, a lei da conservação da energia.

3.1.1.1.1 Segunda lei da termodinâmica

Calor ou energia térmica é diferente de outras formas de energia. O calor é absorvido em um material aumentando os movimentos aleatórios dos átomos ou moléculas que o compõe. Esses movimentos são predominantemente translacionais quando livres no estado gasoso; e predominantemente vibracionais e rotacionais, se estiverem confinados em um estado líquido ou sólido. Desta forma, quando um material absorve calor, seus átomos ou moléculas componentes tendem a se tornar mais desordenados por causa do aumento desses movimentos aleatórios. É conveniente, portanto, definir uma quantidade chamada entropia (S), que mede a desordem em um material. A desordem em um material é proporcional ao calor absorvido, mas inversamente proporcional à temperatura em que é absorvido. Desta forma, a segunda lei da termodinâmica na forma diferencial é dada por:

$$dS = \delta q/T \quad (3.2)$$

Assim como a primeira lei da termodinâmica é uma definição da energia interna de um material, a segunda lei é uma definição de sua entropia. Um ponto que vale destacar é que a primeira e a segunda leis da termodinâmica são rigorosamente precisas apenas para mudanças reversíveis, ou seja, quando as trocas de calor e trabalho são feitas com muito cuidado e lentamente de modo que não existam perdas relacionadas ao processo. Na verdade, métodos realistas de transferência de calor e trabalho nunca são totalmente eficientes, e sempre há perdas. Essa ineficiência cria desordem adicional, então a entropia aumenta mais rapidamente para mudanças irreversíveis.

3.1.1.2 Terceira lei da termodinâmica

A primeira e a segunda leis da termodinâmica definem a energia interna e a entropia de um material por meio de mudanças causadas pelo aquecimento e/ou trabalho realizado ou sofrido. É natural tomar o ponto zero para energia interna na temperatura do zero absoluto, pois neste ponto não há nenhum movimento atômico ou molecular e, conseqüentemente, sem energia interna: $U = 0$ em $T = 0$. A terceira lei da termodinâmica, também conhecida como teorema de calor de Nerst⁶, define o mesmo ponto zero para a entropia: $S = 0$ em $T = 0$. Desta forma, no zero absoluto os átomos ou moléculas de um material não têm energia ou entropia e são estacionários, fixados no lugar em uma matriz perfeitamente ordenada. Esta seria a definição de um cristal perfeito e todos os materiais formam um cristal perfeito no zero absoluto.

3.1.2 Entropia, Energia livre de Gibbs e Soluções

3.1.2.1 Entropia

As leis da termodinâmica foram desenvolvidas para materiais macroscópicos (máquinas térmicas). O conceito de desordem atômica e molecular é, no entanto, essencialmente microscópico. Desta forma, o entendimento do conceito de entropia para o desenvolvimento de materiais fica mais claro através da termodinâmica estatística, onde a relação entre entropia e desordem é expressa pela equação de Boltzmann.

$$S = k \ln(\omega) \quad (3.3)$$

Onde k é a constante de Boltzmann⁷ e ω é o número de estruturas atômicas ou moleculares equivalentes. A probabilidade de um determinado átomo ou molécula estrutura em um material é o inverso do número de estruturas equivalentes, ou seja, $p = 1/\omega$. Se houver apenas uma

⁶ Walther Nerst, em 1906, foi o primeiro a postular que a variação de entropia de uma reação no zero absoluto seria igual a zero. Por esse trabalho, foi premiado com o Nobel de Química de 1920.

estrutura possível, sua probabilidade é $p = 1$, o número de estruturas equivalentes é $\omega = 1$ e a entropia é $S = 0$ esse seria o caso do cristal perfeito. Por outro lado, quando os átomos ou moléculas são desordenados existem muitas equivalentes estruturas, $\omega > 1$, e a entropia é maior, $S > 0$. Quando os átomos ou moléculas de um material vibram, giram ou transladam, a estrutura do material varia de momento a momento, o material está acessando uma série de diferentes estruturas, a probabilidade de cada uma é baixa e, portanto, a entropia do material alta. Da maneira análoga, defeitos na estrutura cristalina, como vacâncias, átomos intersticiais, átomos solutos, discordâncias e contornos de grão, podem existir em uma variedade de posições no cristal, o material pode acessar novamente uma série de estruturas equivalentes, a probabilidade de cada uma é novamente baixa, e a entropia do material é novamente alta. Quando o material é aquecido, a energia térmica é absorvida aumentando a vibração atômica ou molecular, a rotação e translação, e aumentando o número de defeitos, ou seja, aumentando o número de estruturas equivalentes, reduzindo a probabilidade de cada uma e, portanto, aumentando a desordem e entropia.

3.1.2.2 Energia Livre de Gibbs

A energia livre de Gibbs (G) de um determinado material pode ser descrito pela seguinte equação:

$$G = U + PV = H - TS \quad (3.4)$$

Um material está em equilíbrio, ou seja, nenhuma mudança ocorre, quando sua energia livre de Gibbs atinge um mínimo $dG = 0$. Quando um material não está em equilíbrio, seus átomos ou moléculas vão buscar reduzir a energia livre até que um mínimo seja alcançado. Os átomos ou moléculas estão sujeitos a duas energias básicas e por vezes concorrentes: a entalpia relacionada com a energia interna e a entropia com a desordem do sistema. Ambos contribuem para energia livre de Gibbs. Em qualquer temperatura, o resultado é que o equilíbrio corresponde a um equilíbrio entre os átomos ou moléculas em um material com menor energia e maior entropia.

3.1.2.2.1 Soluções

Seja 1 mol de uma solução sólida ou líquida A–B de dois componentes, com uma fração molar x_A do elemento A e $x_B = (1 - x_A)$ do elemento B, como mostrado na FIG.4.

⁷ A constante de Boltzmann, homenageia Ludwig Boltzmann, professor austríaco de física teórica na Universidade de Viena. Essa constante física relaciona temperatura e energia de moléculas e tem valor exato de: $k = 1,380649 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

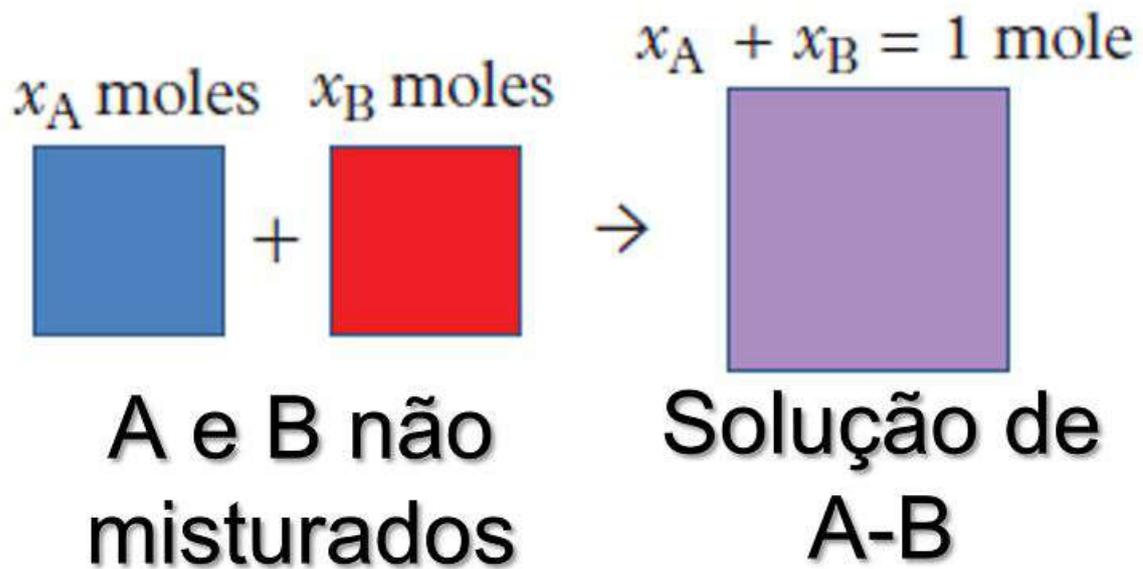


Figura 4 – Energia livre de Gibbs de mistura em uma solução A-B.

Fonte: Autoria própria

A energia livre de Gibbs da solução é dada por

$$G = x_A \mu_A + x_B \mu_B + \Delta G_{mix} \quad (3.5)$$

onde μ_A e μ_B são os potenciais químicos de A e B respectivamente, e ΔG_{mix} é chamado de energia livre de mistura, que é dada por

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T \Delta S_{mix} \quad (3.6)$$

onde ΔH_{mix} e ΔS_{mix} são a entalpia da mistura e a entropia da mistura, respectivamente.

3.1.2.3 Soluções ideais

Quando não há interação entre os átomos ou moléculas A e B, a solução é chamada de solução ideal. Isso é o mesmo que ter uma mistura aleatória de A e B. Não há entalpia de mistura entre A e B, logo $\Delta H_{mix} = 0$. A entropia de mistura ideal é correspondente à desordem associada a uma distribuição aleatória de x_A moles de A e x_B moles de B em 1 mol de sítios atômicos de uma rede cristalina em um sólido. Isso é chamado de entropia configuracional da solução (ΔS_{conf}). O número de maneiras de colocar o primeiro átomo A em 1 mol de sítios, vai determinar a e pode ser determinado pela já citada equação de Boltzmann.

$$\Delta S_{mix}^{ideal} = k \ln(\omega) = k \ln(N! / (x_A N)! (x_B N)!) \quad (3.7)$$

Através da aproximação de Stirling é possível verificar que:

$$\Delta S_{mix}^{ideal} = -kN(x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B)) = -R(x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B)) \quad (3.8)$$

Onde R é a constante universal dos gases perfeitos. Conseqüentemente, o total de energia livre de Gibbs de uma solução ideal é, portanto,

$$\Delta G^{ideal} = x_A \mu_A + x_B \mu_B + RT(x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B)) \quad (3.9)$$

A FIG.5 apresenta a energia livre de Gibbs de uma solução ideal em função da composição. É válido verificar que como x_A e x_B são menores que a unidade, os logaritmos neperianos desses valores serão ambos negativos. Assim, a entropia ideal de mistura é sempre positiva, e a energia livre de Gibbs de mistura é sempre negativa, o que significa que uma solução ideal é sempre preferida sobre A e B não misturados.

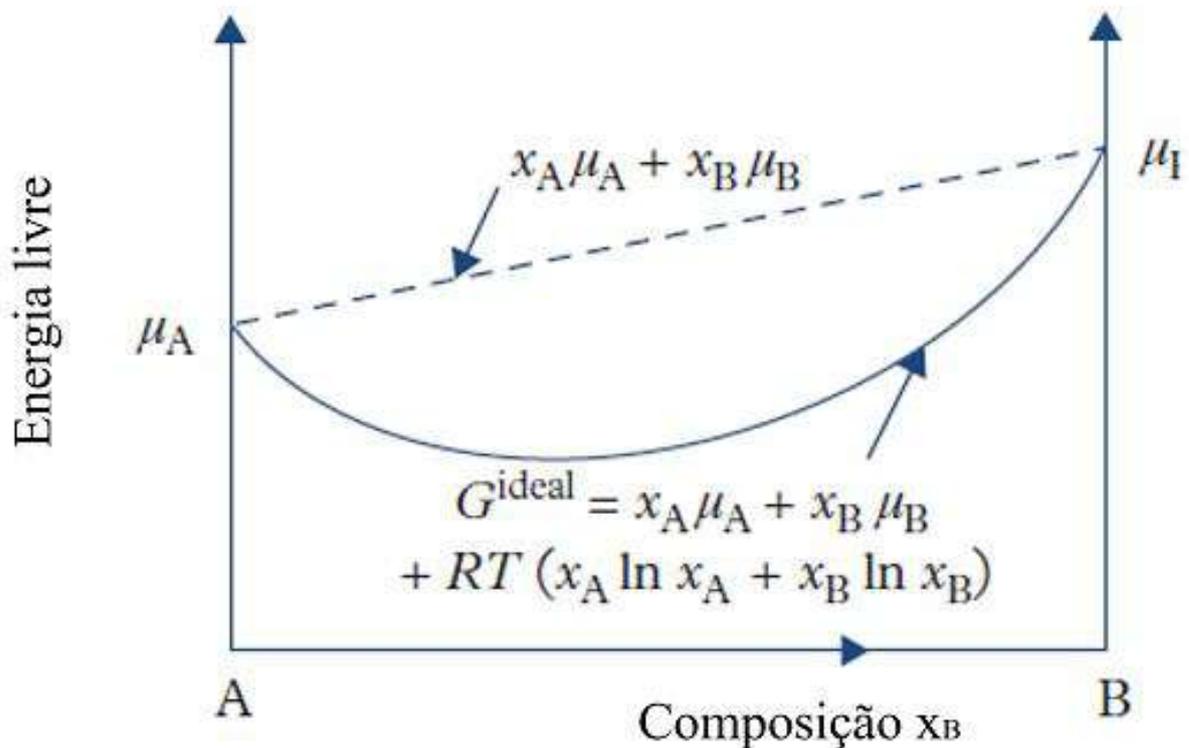


Figura 5 – Energia livre de Gibbs de uma solução ideal.

Fonte: Adaptado de (38)

3.1.2.4 Soluções regulares

A maioria das soluções não são ideais e, portanto, existem interações positivas ou negativas entre átomos ou moléculas A e B, então a entalpia da mistura não é zero. Em uma solução regular, as interações são consideradas suficientemente pequenas para que A e B ainda sejam dispostos aleatoriamente. Assim como numa solução ideal, a entropia da mistura ainda é a desordem associada a distribuição de x_A moles de A e x_B moles de B em 1 mol de sítios atômicos ou moleculares, quer sítios desordenados num líquido ou sítios de rede cristalina num sólido. Desta forma, basta determinar a entalpia de mistura da solução regular. Sendo assim, considerando uma distribuição aleatória das ligações A-A, B-B e A-B, o número dessas ligações será dado, respectivamente, por:

$$n_{AA} = 0,5Nzx_A^2 \quad (3.10)$$

$$n_{BB} = 0,5Nzx_B^2 \quad (3.11)$$

$$n_{AB} = Nzx_Ax_B \quad (3.12)$$

onde z é o número de coordenação da estrutura atômica ou molecular. Comparando a solução com A e B não misturados, cada duas ligações A–B substituíram uma A–A e uma ligação B–B. Seja ϵ_{AA} a energia de ligação entre dois átomos A, ϵ_{BB} é a energia de ligação entre dois átomos B e ϵ_{AB} é a energia de ligação entre um átomo A e um átomo B. Desta forma, a entalpia de mistura de uma solução regular é dada por

$$\Delta H_{mix}^{regular} = -n_{AB}(2\epsilon_{AB} - \epsilon_{AA} - \epsilon_{BB}) = -Nzx_Ax_B\omega \quad (3.13)$$

onde $\omega = 2AB - AA - BB$ é chamada de energia de interação A–B. Quando $\omega > 0$, as ligações A–B são preferidas, e há uma entalpia de mistura negativa, que favorece a formação de uma solução; por outro lado, quando $\omega < 0$, as ligações A-A e B-B são preferidas, a entalpia de mistura é positiva, que favorece a separação de A e B. A energia livre de Gibbs total de uma solução regular de mistura é, portanto:

$$\Delta G^{regular} = x_A\mu_A + x_B\mu_B + Nzx_Ax_B\omega + RT(x_A\ln(x_A) + x_B\ln(x_B)) \quad (3.14)$$

A energia livre de Gibbs de uma solução regular é mostrada na FIG.6 para o caso de alta temperatura, e nas FIG.7 e FIG.8 a uma temperatura baixa para $\omega > 0$ e $\omega < 0$, respectivamente.

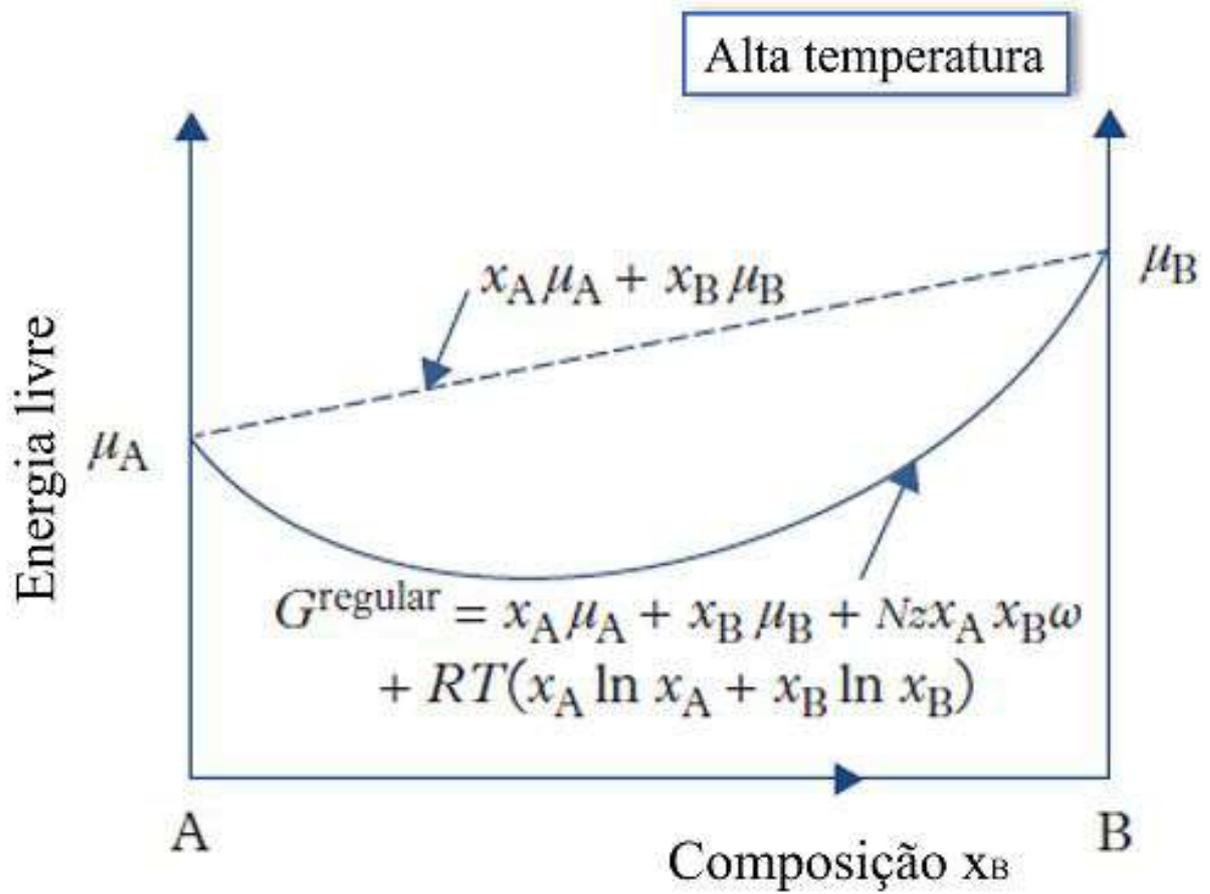


Figura 6 – Energia livre de Gibbs de uma solução regular em altas temperaturas.

Fonte: Adaptado de (38)

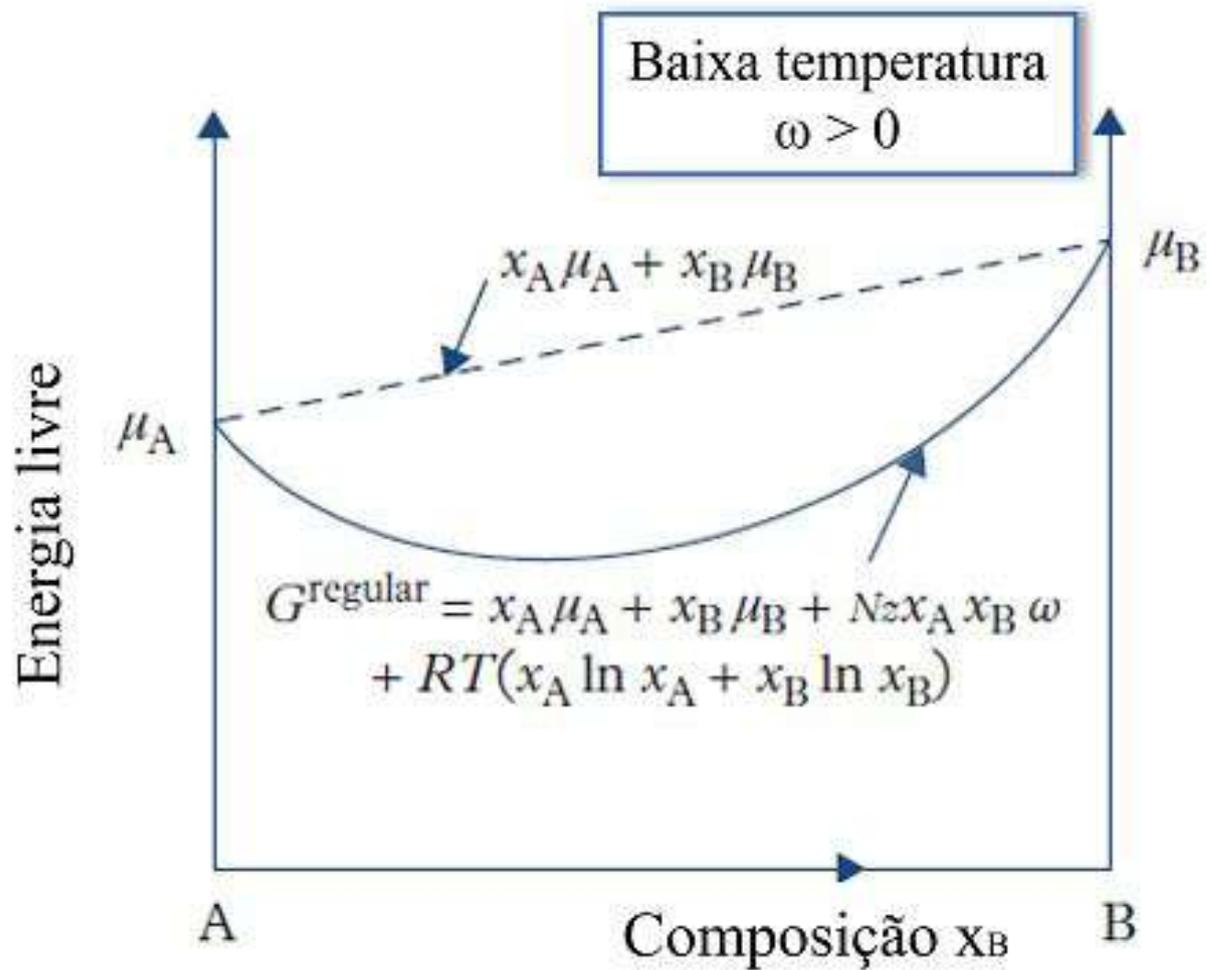


Figura 7 – Energia livre de Gibbs de uma solução regular em baixas temperaturas para parâmetro de interação positiva.

Fonte: Adaptado de (38)

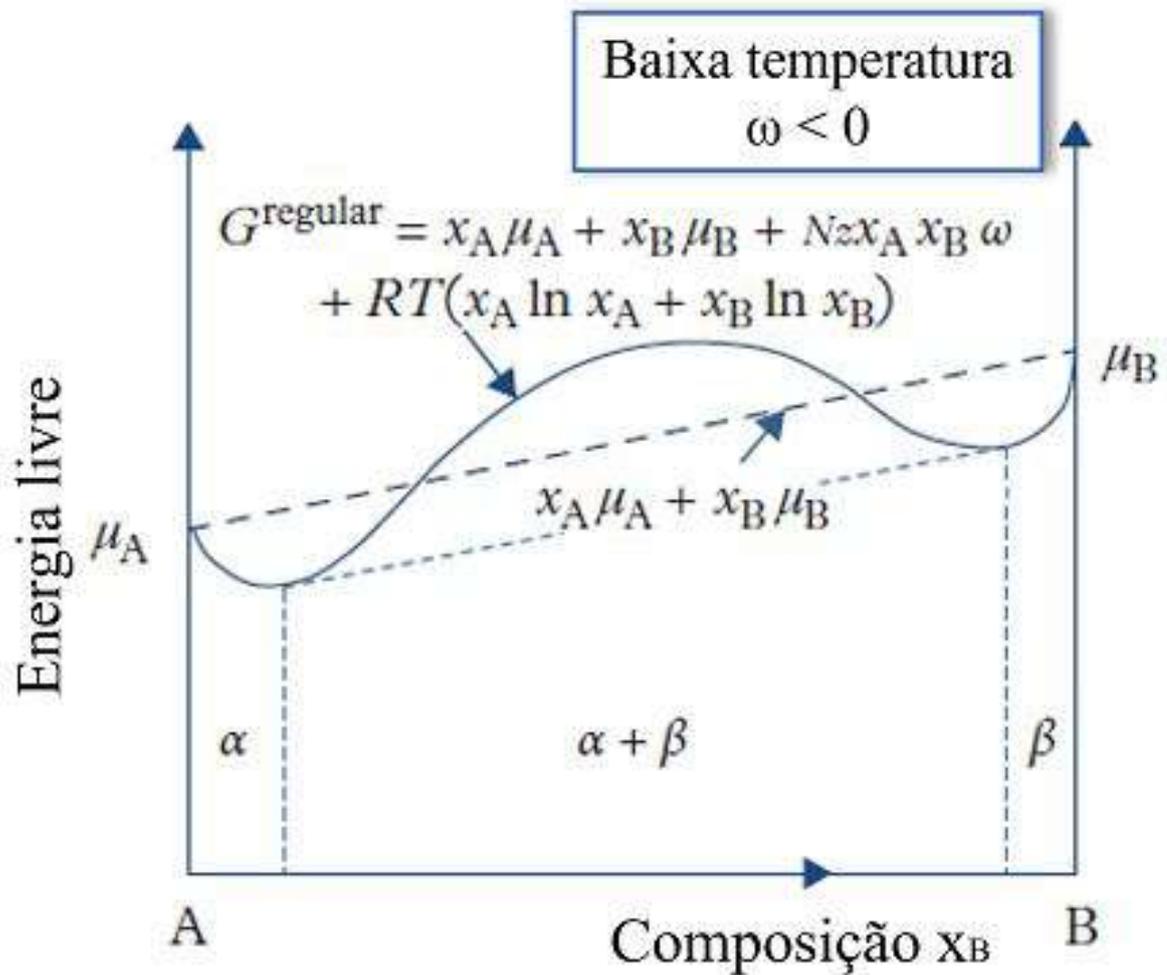


Figura 8 – Energia livre de Gibbs de uma solução regular em baixas temperaturas para parâmetro de interação negativa.

Fonte: Adaptado de (38)

Em alta temperatura, o termo de entrópico domina, isso significa que em alta temperatura, uma solução regular é sempre preferida sobre A e B não misturados. Por outro lado, em baixas temperaturas, o termo de interação interatômica é dominante. Para $\omega > 0$, as ligações A–B são preferidas e uma solução regular é novamente preferida sobre A e B não misturados. Mas para ligações $\omega < 0$, A–A e B–B são preferidas, e a solução separa em uma mistura de duas fases: rica em A e β rica em B com o Gibbs livre energia da mistura dada pela linha tangente comum às duas soluções regulares.

Porter, Easterling e Sherif (34) discutem que os modelos apresentados para soluções ideais e regulares apresentam uma importante descrição dos efeitos da entropia configuracional e da ligação interatômica na energia livre de soluções binárias, no entanto o seu uso prático é

limitado visto que soluções reais raramente se comportam como ideais ou regulares. Miracle e Senkov (8) analisaram a 1176 sistemas binários metálicos e verificaram que soluções ideais e regulares são incomuns representando apenas 4% e 11%, respectivamente. De fato, soluções sub-regulares são aquelas tem ocorrência mais frequente, cerca de 85%, mas a modelagem desse comportamento é mais difícil visto que a distribuição atômica é não randômica, não existe modelo simples para o cálculo da entropia e o formato da curva é assimétrico, conforme ilustrado na FIG.9.

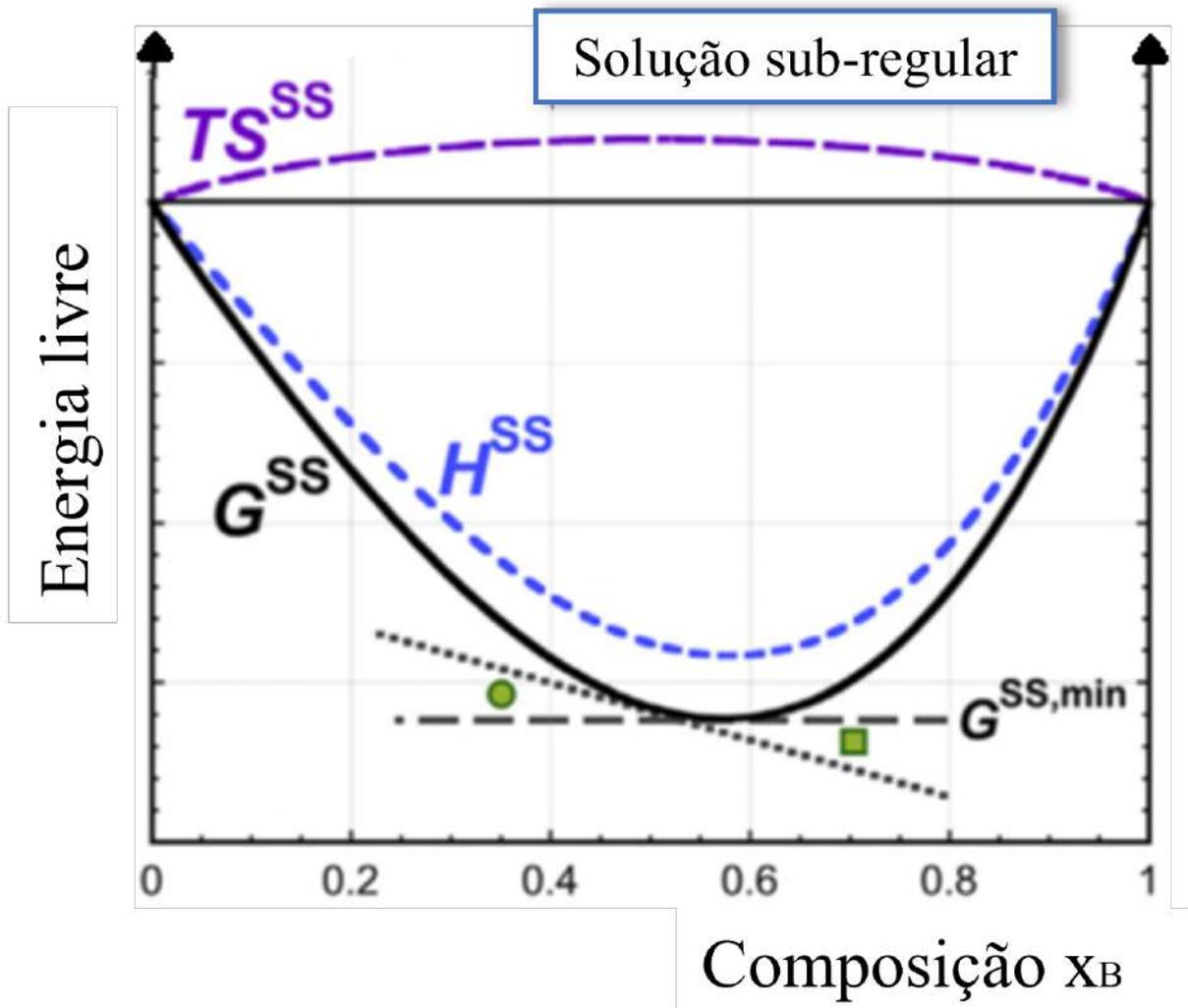


Figura 9 – Energia livre de Gibbs de uma solução sub-regular.

Fonte: Adaptado de (8)

3.2 Ligas de Alta Entropia

Existem poucas ligas de engenharia binária comercialmente em uso e a maioria das ligas são, na verdade, ligas multicomponentes. No entanto, a maioria dessas ligas multicomponentes

ainda são baseadas em um elemento principal e são nomeadas após os elementos principais, como ligas à base de Fe, Al, Cu, Ni e Ti. Estas ligas podem ser constituídas por soluções sólidas e/ou compostos intermetálicos, além de elementos e compostos intersticiais. Essas ligas são ditas soluções terminais dos diagramas de fases. Embora tais soluções terminais sejam bem conhecidas em sistemas de ligas binárias, ternárias e quaternárias, é curioso saber se podemos obter fases de solução sólida no centro de diagramas de fase de ordem superior ou não. De fato, a formação de tais soluções sólidas no centro do diagrama de fases não foi muito explorada. Em um desvio significativo das formas tradicionais de fazer ligas, (3) e (4) independentemente surgiram com a ideia de preparar ligas multicomponentes equiatômicas ou quase equiatômicas. Yeh e colaboradores (4) foram quem popularizaram essas ligas como Ligas de Alta Entropia (LAEs) ao apontar o fato termodinâmico conhecido de que a entropia configuracional de uma liga é máxima quando os elementos estão em proporções equiatômicas e que a entropia configuracional máxima em qualquer sistema aumenta com o aumento do número de elementos no sistema. Yeh (39) acreditava que a alta entropia de mistura teria um efeito primordial nessas ligas no que diz respeito as fases constituintes, cinética de formação de fase, tensão de rede e, portanto, propriedades. Em particular, o aumento da solubilidade mútua entre os componentes constituintes levaria a fases e microestruturas mais simples do que o previsto pela regra da Gibbs. E assim, considerando essas ligas multicomponente de alta entropia, muitos novos materiais são possíveis, assim como fenômenos, teorias e aplicações (27).

Obviamente, durante muito tempo diversas dúvidas cercaram a definição exata do que são as LAEs (8). No entanto, as duas definições mais aceitas são baseadas no valor de entropia configuracional de determinado sistema e na composição da liga. A expressão “alta entropia” motivou uma definição que é baseada na magnitude da entropia. Conforme apresentado anteriormente, a entropia configuracional de uma liga pode ser determinada pela equação de Boltzmann. Assim, tal definição prevê que a entropia configuracional molar cresce com o aumento de elementos que formam essa liga. A FIG.10 apresenta o valor entropia configuracional considerando o número de elementos que compõe essas ligas, bem como a faixa de classificação da entropia configuracional de ligas.

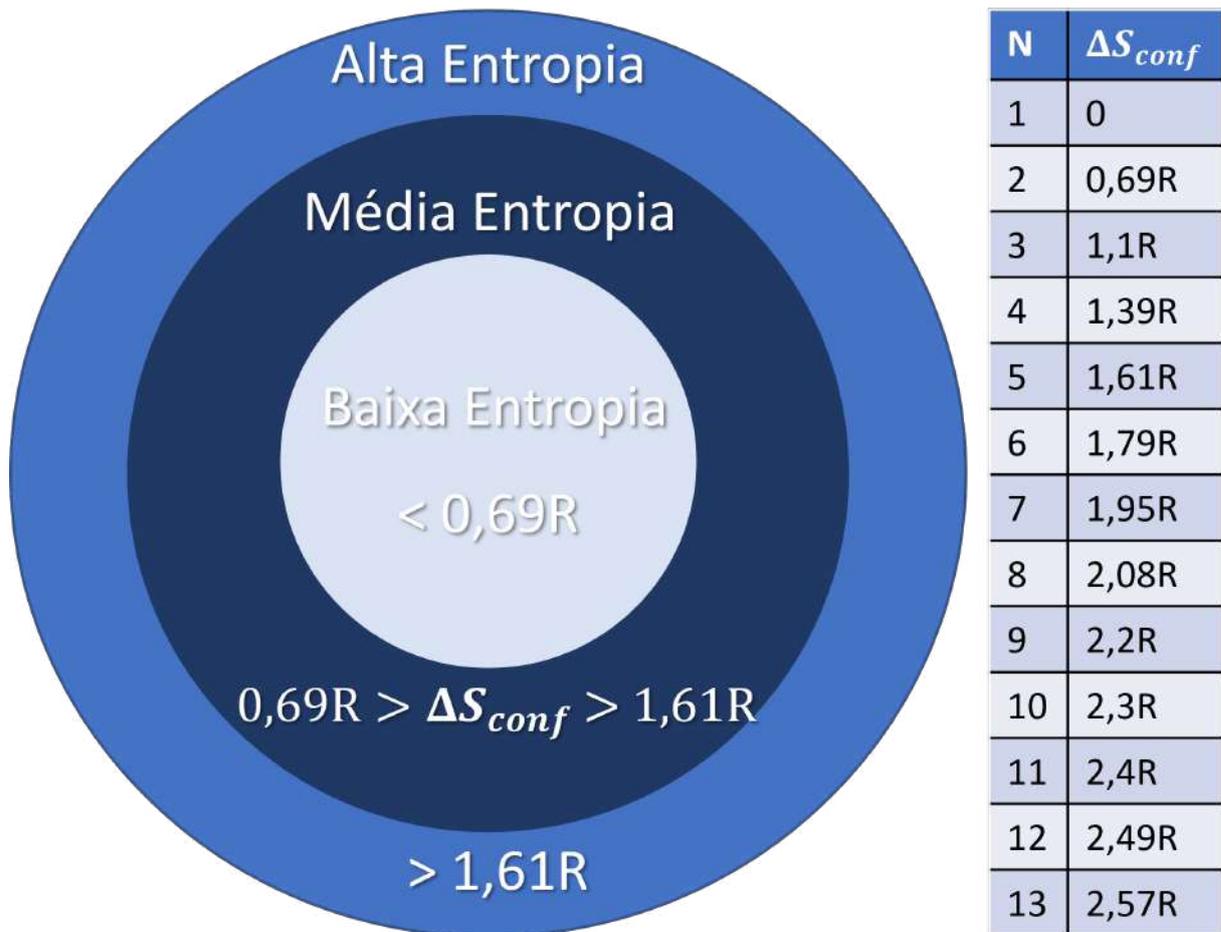


Figura 10 – Entropia configuracional de um sistema em função do número de elementos e a faixa de classificação da entropia configuracional de ligas.

Fonte: Adaptado de (40)

A equação de Boltzmann, em que se baseia tal definição, fornece uma simples abordagem para estimar a entropia configuracional molar total a partir da composição de uma liga. Por outro lado, requer que os átomos ocupem posições aleatórias na rede cristalina, o que raramente ocorre em soluções metálicas. Essa definição também implica que uma liga possui um valor único de entropia. No entanto, a entropia de uma liga pode ser modificada, por exemplo, com a mudança de temperatura. Por outro lado, a definição baseada na composição afirmava que as ligas de alta entropia seriam aquelas compostas de cinco ou mais elementos principais em razões equiatômicas. É fácil imaginar que o requisito de concentrações equiatômicas é extremamente restritivo e limitante. Desta forma, outra definição expandida foi proposta: “são ligas que apresentem cinco ou mais elementos principais com a concentração de cada elemento entre 5 – 35 %at.” Sendo assim, tais ligas não precisariam ter composições equiatômicas, aumentando significativamente o número de LAEs. Mais ainda, o fato dessas ligas apresentarem elementos minoritários para modificar as propriedades da LAEs base, expandiria ainda mais o número possível de LAEs. É

fácil verificar que essas definições podem ser conflitantes em certas condições, por exemplo, combinando definições baseadas em composição e baseadas em entropia. Especificamente, a entropia configuracional máxima de um elemento de 5 elementos é $1,61R$ (para a liga equimolar), mas um valor mínimo de $1,36R$ é obtido para uma liga com 5% A, 5% B, 20% C, 35% D e 35% E. Esta última liga seria considerada uma LAE com base na definição de composição, mas não pela definição baseada em entropia. Por outro lado, ligas quaternárias equimolares exibem entropia configuracional de $1,39R$, o que é superior ao valor mínimo oferecido pela definição baseada em entropia, embora sejam excluídos pela definição baseada em composição.

De fato, não há uma questão fundamental acerca da definição baseada em composição, ao contrário do que se observa na definição baseada em entropia que apresenta desafios conceituais, e confusão resultante da mistura das duas definições (8). Alguns estudos reforçam que a definição deve ser mais estreita, i.e. LAEs deveriam ser apenas aquelas ligas monofásicas e com elementos principais em proporções equimolar, no entanto, em outros a definição é ampliada para incluir sistemas de 4 componentes e ligas com entropia de mistura $> 1,5R$. Yeh (9), em seu livro dedicado a metalurgia física das LAEs, sugeriu que “mesmo aquelas ligas próximas a qualquer uma das duas definições deveriam ser consideradas como LAEs.”

O fato é que esse conceito abriu as portas da atividade de pesquisa e, nas últimas décadas, diversos aspectos a cerca dessa classe de materiais tem sido investigada. Há um grande número de elementos metálicos e não metálicos envolvidos nas ligas de alta entropia, incluindo alguns elementos do grupo principal do grupo IIA, IIIA, IVA (como B, Al, Si, Mg...), todos os elementos do subgrupo no quarto período (como Ti, Cr, Fe, Mn, Co, Ni...), e alguns elementos do subgrupo no quinto período (como Zr, Mo, Nb...). Em seu artigo de revisão, Miracle e Senkov (8) fizeram um extenso levantamento sobre os principais elementos utilizados na produção das LAEs, a FIG.11 apresenta o resultado dessa investigação.

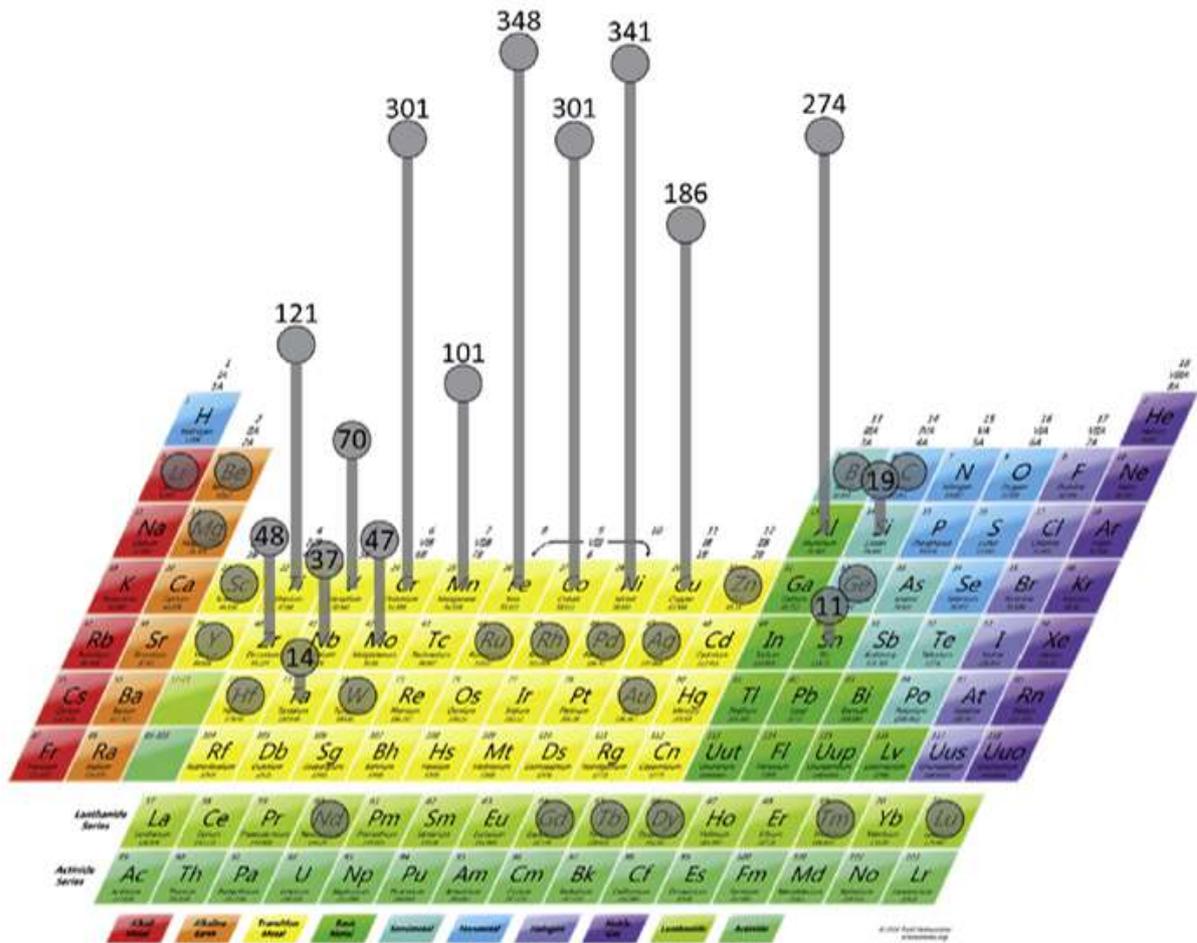


Figura 11 – Distribuição e frequência dos principais elementos empregados para a produção de LAEs.

Fonte: Adaptado de (8)

Se por um lado, essa variedade de elementos e o conceito estendido de ligas de alta entropia tornam a seleção composicional de ligas de alta entropia mais flexível. Por outro as propriedades exibidas por essas ligas poderão ser muito amplas, por isso, Miracle e Sonkov sugeriram que as LAE fossem classificadas em 7 diferentes famílias de acordo com os elementos principais que formam a liga, são elas: metais de transição (3d), metais refratários, metais leves, metais de transição lantanídeo (4f), bronzes e latões, metais preciosos e compostos intersticiais (carbeto, nitreto e boretos). Embora, do ponto de vista de propriedades mecânicas, usualmente, as ligas são classificadas no que diz respeito a microestrutura apresentada pela solução sólida, i.e. CFC (32), CCC (41) ou HC (42).

3.2.1 Efeitos principais das LAEs

Existem muitos fatores que afetam a microestrutura e as propriedades das LAEs. Conforme visto nas seções anteriores, o alto número de elementos principais nessas ligas, faz com

que diferenças primordiais sejam encontradas no que diz respeito ao comportamento das LAEs frente a ligas convencionais que são baseadas em apenas um ou dois elementos principais. Entre estas, quatro efeitos são considerados como principais e, frequentemente, usados para descrever as LAEs. Os quatro efeitos principais são alta entropia, distorção severa da rede, difusão lenta e efeitos de coquetel. Os três primeiros efeitos são hipóteses que foram propostas baseadas nas informações disponíveis desde as primeiras publicações sobre LAEs (8). Para a termodinâmica, o efeito de alta entropia pode interferir na formação de fases complexas. Para a cinética, o efeito de difusão lento pode retardar a transformação de fase. Para a estrutura, o efeito de distorção severa da rede pode provocar alterações nas propriedades. Para propriedades, um efeito coquetel traz excesso para as quantidades previstas pela regra de mistura devido a interações mútuas de átomos diferentes e distorção severa da rede.

3.2.1.1 Efeito da Alta Entropia

O efeito de alta entropia foi inicialmente proposto como o efeito mais importante por ser considerado como responsável por favorecer a formação de soluções sólidas e tornar a microestrutura muito mais simples do que o esperado. Com base nos conceitos de metalurgia física, era esperado que tais ligas apresentem muitas interações diferentes entre os elementos e, assim, formem diversos tipos diferentes de compostos binários, ternários, quaternários e/ou fases segregadas. Assim, tais ligas tenderiam a apresentar uma microestrutura complicada não apenas difícil de analisar, mas também frágil por natureza. O número máximo de fases possíveis de um sistema de componentes em equilíbrio a uma pressão constante pode ser determinado pela regra de fases de Gibbs.

$$p + f = c + 1 \quad (3.15)$$

Onde f representa os graus de liberdade que um sistema tem enquanto mantém o equilíbrio entre um número de fases, p , contendo um certo número de componentes, c . A regra de fase de Gibbs, portanto, fornece o número máximo de fases possível em um sistema de c componentes em equilíbrio. A regra das fases mostra que para sistemas condensados não podem existir mais do que $c + 1$ fases em equilíbrio. Assim, sistemas binários, ternários, quaternários e quinários não podem exibir mais do que três, quatro, cinco e seis fases em equilíbrio, respectivamente (43). A condição de encontrar o número máximo de fases é observada em qualquer sistema sob a condição específica em que os graus de liberdade são zero, também conhecida como condição invariante. No entanto, isso não quer dizer que menos fases possam ser observadas. De fato, isso é verificado nas LAEs e foi o que inicialmente chamou atenção de Cantor e colaboradores (3). Pela regra de fases de Gibbs, o sistema condensado da liga quinária $CoCrFeMnNi$ poderia exibir até seis fases em equilíbrio em diferentes composições e temperaturas, no entanto, apenas uma única fase CFC foi observada para esse sistema, ou seja, um número de fases significativamente menor do que o número máximo esperado da regra de fases de Gibbs. Tais observações têm

sido encaradas como um indicativo do efeito da alta entropia na supressão de formação de fases complexas nessas ligas multicomponentes (44) (45) (46) (47).

A hipótese da alta entropia configuracional pode ser explicada de maneira análoga à discutida por George, Raabe e Ritchie (25). Uma liga criada pela combinação de dois elementos puros A e B pode formar uma solução sólida ou uma ou mais fases intermetálicas, dependendo das energias livres relativas das seguintes reações, respectivamente:

$$A + B = AB_{(solidsolution)} : \Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (3.16)$$

$$A + B = AB_{(intermetallic)} : \Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S_f \quad (3.17)$$

onde ΔG_{mix} , ΔH_{mix} e ΔS_{mix} são a energia livre de Gibbs, entalpia e entropia de mistura, respectivamente; ΔG_f , ΔH_f e ΔS_f são os valores correspondentes para a formação de um composto intermetálico com estequiometria AB; e T é a temperatura absoluta. Se, em vez disso, dois compostos intermetálicos com estequiometrias diferentes se formarem (como AB_2 ou A_2B), expressões adicionais semelhantes às apresentadas acima são necessárias para cada composto. No equilíbrio termodinâmico, as fases presentes na liga vão ser determinadas a partir da energia livre de Gibbs de mistura e se ela é mais ou menos negativa do que as energias livres de formação de todos os compostos intermetálicos possíveis que compreendem os elementos A e B (ou seja, A_iB_j , onde $i, j = 1, 2, 3$, e etc. . .) presentes individualmente ou como misturas. Não é necessário que $A + B$ se transforme inteiramente em intermetálicos do tipo A_iB_j ; em vez disso, os intermetálicos podem precipitar dentro de uma solução sólida rica em A ou rica em B, caso em que a mudança de energia livre relevante envolve a soma da energia livre de mistura da solução sólida terminal e a energia livre de formação do intermetálico. Além disso, se os compostos intermetálicos não são favorecidos e apenas uma solução sólida se forma, a solução sólida não precisa ser aleatória porque as diferentes espécies atômicas podem se agrupar ou ordenar na rede, dependendo se ΔH_{mix} é positivo ou negativo, respectivamente. Outra possibilidade é que, ao invés de formar uma única solução sólida, a mistura se decomponha em duas soluções sólidas com diferentes composições, estruturas cristalinas e/ou parâmetros de rede. Algumas das possíveis reações de mistura de três elementos distintos (A, B e C) são mostradas na FIG.12.

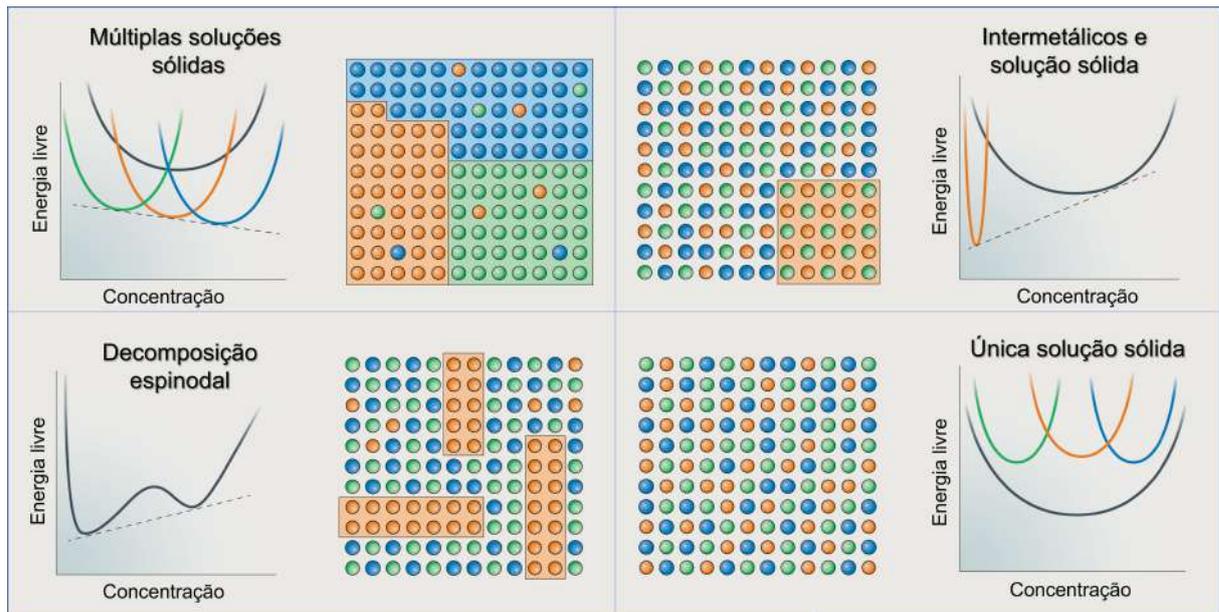


Figura 12 – Possíveis reações de mistura considerando três elementos distintos.

Fonte: Adaptado de (25)

A situação torna-se cada vez mais complexa à medida que mais elementos de liga são adicionados ($A + B + C + \dots$) porque o número de fases possíveis que podem coexistir aumenta correspondentemente, de acordo com a já mencionada regra de fase de Gibbs. Se algumas dessas fases são compostos intermetálicos, elas podem ser de vários tipos diferentes, mesmo se considerarmos apenas os pares binários ($A-B$, $B-C$, $A-C$, \dots). Na realidade, intermetálicos ternários e de ordem superior, que não precisam ser todos compostos de linha, também podem se formar, aumentando rapidamente o número de possibilidades. Mesmo em ligas simples do tipo $A-B$, raramente há miscibilidade completa em toda a faixa de composição (de A puro a B puro). Em vez disso, diagramas de fase binária normalmente exibem soluções sólidas perto das extremidades dos elementos puros e uma variedade de compostos intermetálicos entre eles, muitos dos quais são frágeis. O problema é agravado em ligas multicomponentes, nas quais há muito mais pares de elementos que podem se atrair e, portanto, um número maior de intermetálicos potencialmente frágeis. Neste contexto, Yeh e colaboradores (4) foram os primeiros a sugerir que a entropia configuracional nessas ligas deveria aumentar a solubilidade mútua para formação de fases em solução sólida e, desta forma, restringindo a formação de muitas possíveis fases como previsto na regra de fases de Gibbs. Eles propuseram que adicionando mais e mais elementos em concentrações quase equiatômicas, seria possível estabilizar soluções sólidas às custas de intermetálicos.

Apesar da entropia de mistura total apresentar quatro contribuições distintas (configuracional, vibracional, dipolo magnético e aleatoriedade eletrônica), a entropia configuracional é dominante sobre as outras contribuições (34). E, portanto, a entropia de mistura pode ser

aproximada por, $\Delta S_{mix} \approx \Delta S_{conf}$. A entropia configuracional de um determinado sistema pode ser calculado utilizando a equação de Boltzmann. Logo, a variação de entropia configuracional por mol para a formação de uma solução sólida a partir de n elementos com fração molar x_i pode ser calculado por:

$$\Delta S_{conf} = -R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i \quad (3.18)$$

A FIG.13 apresenta a solução gráfica para a equação de Boltzmann, considerando desde 2 até 7 elementos em uma liga. Fica claro, que a entropia configuracional em qualquer sistema aumenta com o número elementos. É possível verificar ainda que os máximos são obtidos quando os elementos estão em proporções equiatômicas⁸.

⁸ Daí a justificativa para que as primeiras definições de LAEs apenas considerasse composições equiatômicas.

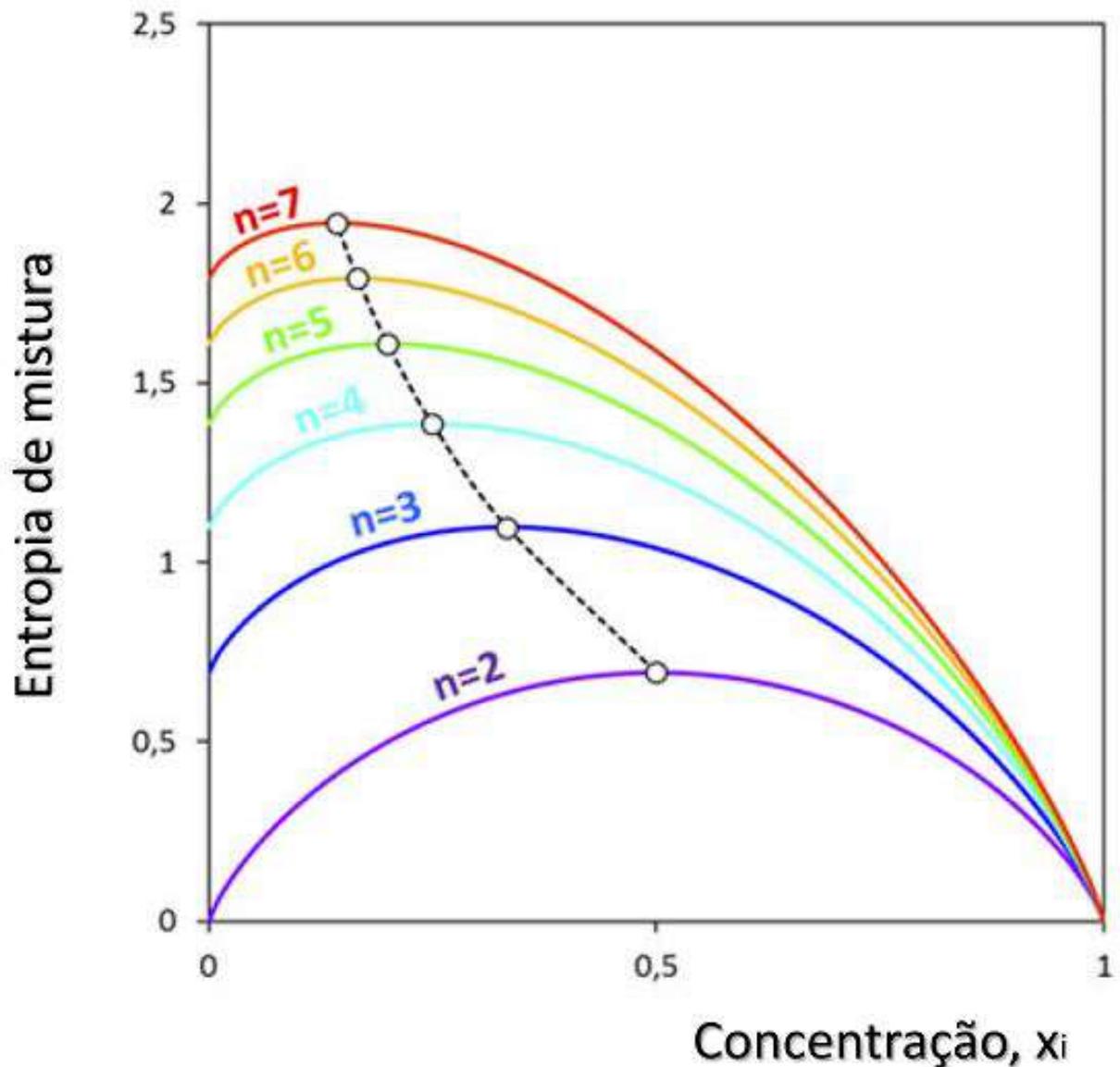


Figura 13 – Solução gráfica para a equação de Boltzmann. Os pontos destacado em branco mostram o valor máximo e representam as proporções equiatômicas de elementos que formam a liga.

Fonte: Adaptado de Gorsse, S.; et al., 2018

Em uma liga equiatômica, ou seja, $x_1 = x_2 = \dots = x_i$, e a entropia de mistura se torna:

$$\Delta S_{conf} = R \ln(n) \quad (3.19)$$

onde n é o número de elementos na liga. Para hipótese do efeito da alta entropia, Yeh e colaboradores (4) simplificaram o problema assumindo que a solução sólida considerada é ideal, e desta forma o ΔH_{mix} é zero, e que o composto intermetálico concorrente é perfeitamente ordenado, conseqüentemente ΔS_f é zero. Desta forma, em última análise, eles propuseram

que existe uma competição envolvendo a variação da entropia de mistura da solução sólida e a entalpia de formação das fases intermetálicas. As estabilidades relativas da solução sólida e do composto intermetálico dependem então se o termo $T\Delta S_{mix}$ é mais negativo do que ΔH_f . Com base nessa simplificação, eles concluíram que, em ligas com um alto número de elementos principais (por exemplo, $n \geq 5$), a contribuição entrópica para a energia livre na temperatura de fusão ($T = T_m$) é comparável às entalpias de formação (ΔH_f) de compostos intermetálicos fortes, como $NiAl$ e $TiAl$, e desta forma, a obtenção de uma soluções sólidas poderia ser preferencial frente a formação de compostos intermetálicos durante a solidificação (43). Miracle e colaboradores (26) fizeram uma análise termodinâmica de ordem de magnitude para demonstrar esse efeito comparando o termo entrópico com entalpia de formação de 1000 compostos binários. A análise sugeriu que a ΔS_{conf} das LAEs poderia ser suficiente para desestabilizar aproximadamente 10-15% dos compostos intermetálicos (aqueles com as menores entalpias de formação) à temperatura ambiente. Mais ainda, elevando a temperatura para 1227 °C, cerca de 40-60% dos compostos ordenados poderiam ser suprimidos por esse termo entrópico. A FIG.14 ilustra o resultado apresentado pelos pesquisadores.

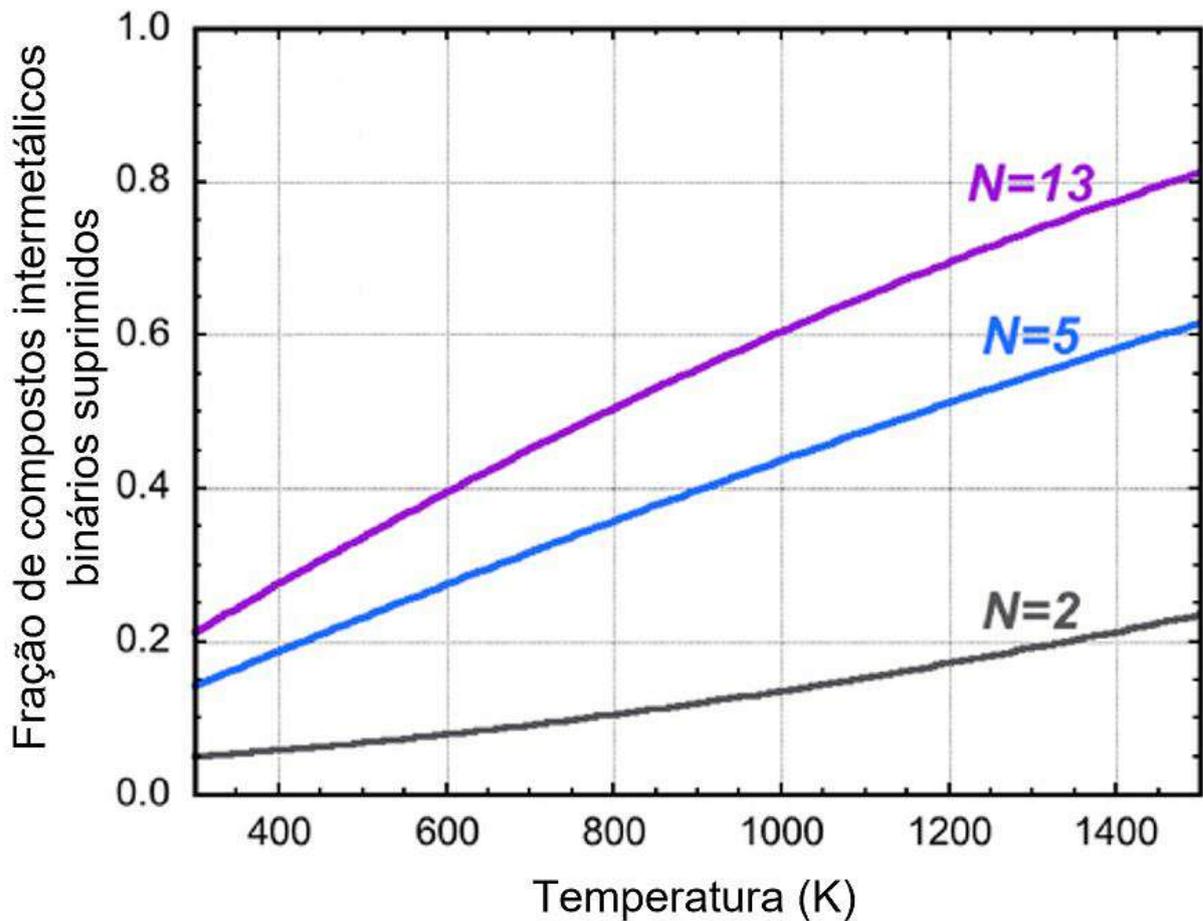


Figura 14 – Fração de compostos intermetálicos binários que são desestabilizados em função da alta entropia.

Fonte: Adaptado de (26)

Posteriormente, Otto e colaboradores (7) discutiram o efeito da alta entropia para a formação de únicas soluções sólidas. Eles verificaram que a alta entropia não é o parâmetro primordial para a formação de fases e que outros parâmetros são mais determinantes na obtenção ou não de uma única solução sólida nessas ligas, conforme será discutido mais adiante.

3.2.1.2 Efeito da distorção severa da rede

Em uma rede cristalina de LAEs é possível imaginar que dado átomo estará cercado por outros átomos aleatoriamente distribuídos, de modo que, cada átomo pode estar cercado por outros diferentes átomos. Desta forma, acredita-se que a diferença de tamanho atômico dos elementos constituintes de dada LAEs terá um papel fundamental nas suas propriedades, através do tensionamento da rede cristalina e, conseqüentemente, distorção severa da rede conforme ilustrado na FIG.15.

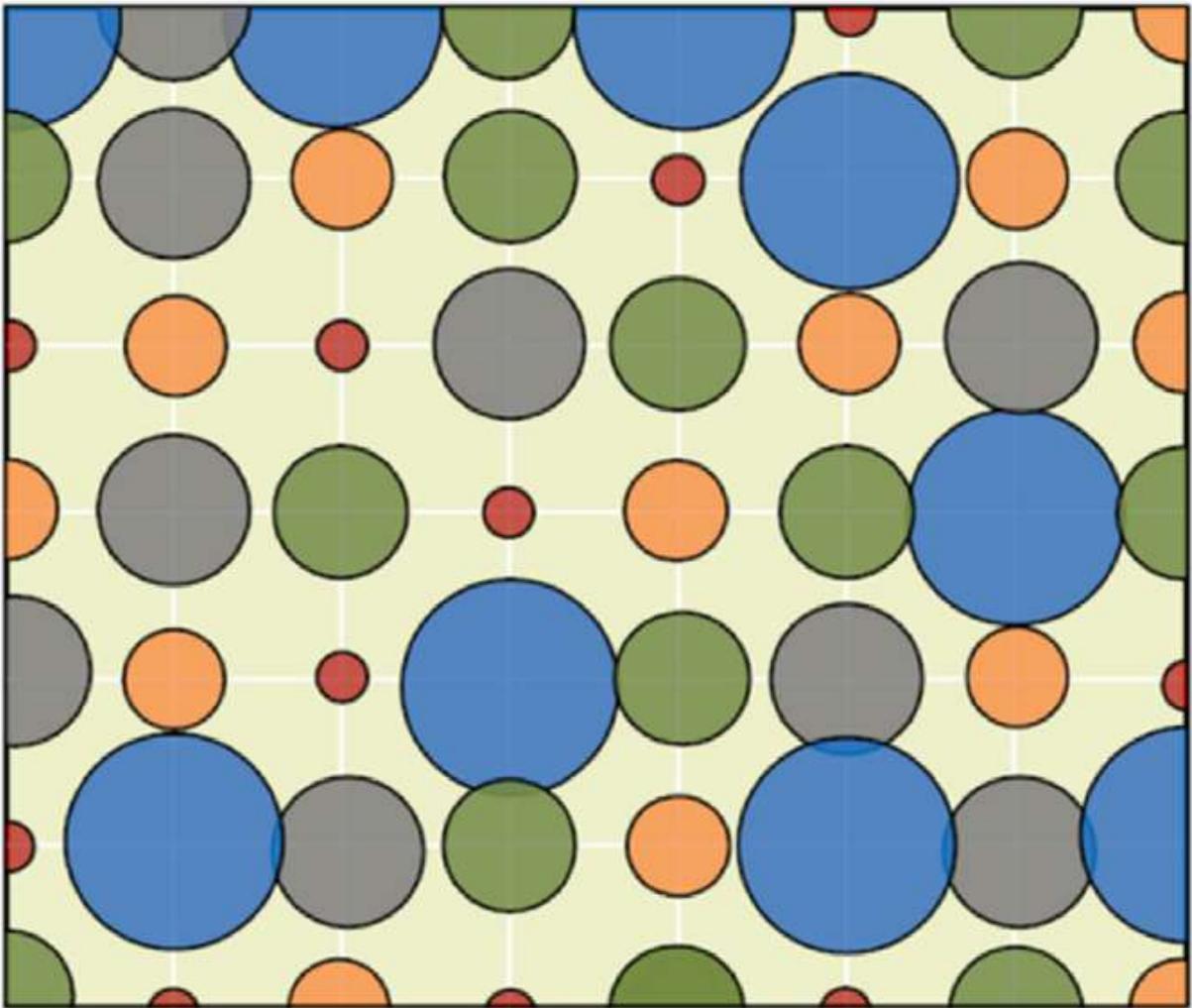


Figura 15 – Distribuição atômica em um LAE hipotética, ilustrando o efeito da distorção de rede.

Fonte: Adaptado de (27)

Além da diferença de tamanho atômico, diferentes energias de ligação e estrutura cristalina entre os elementos constituintes também podem levar a uma distorção de rede ainda maior em consideração aos átomos vizinhos não simétricos, ou seja, ligações não simétricas e estrutura eletrônica, ao redor de um átomo, e a variação dessa não simetria de local para local (48). Desta forma, a maioria dos sítios da rede e a distorção geral da rede seriam mais severas do que em ligas convencionais nas quais a maioria dos átomos da matriz tem o mesmo tipo de átomos como vizinhos. A FIG.16 ilustra a comparação entre átomos e seus vizinhos em ligas tradicionais versus aqueles nas LAEs.

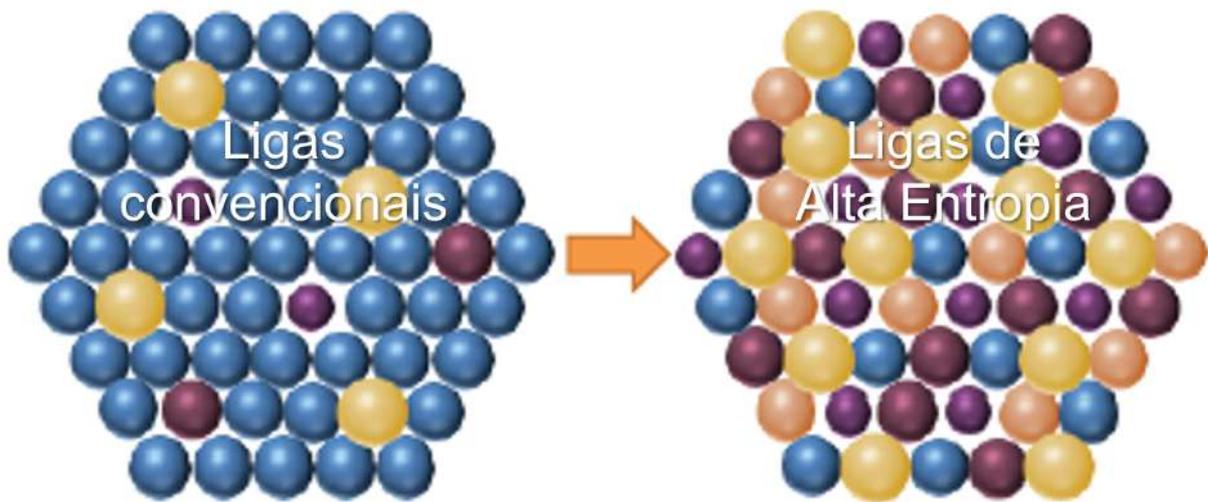


Figura 16 – Comparação entre átomos e seus vizinhos em ligas tradicionais versus aqueles nas LAEs.

Fonte: Autoria própria

A célula unitária tridimensional é altamente distorcida e, por conta disso, a dureza e resistência da liga aumentam efetivamente devido ao potente efeito endurecimento de solução sólida da rede fortemente distorcida. Esse efeito foi observado por Senkov e colaboradores (49), onde a dureza da LAE investigada se mostrou, no estado homogeneizado, como quase três vezes o valor previsto pela regra das misturas. Yeh e colaboradores (50) estudaram o efeito da adição de diferentes elementos em frações equiatômicas ao cobre puro por difração de raios X. Foi demonstrado uma significativa diminuição na intensidade dos picos de DRX com o aumento do número de elementos que formavam a liga, uma vez que os planos atômicos distorcidos aumentam o efeito de espalhamento difuso de raios X e resultam em uma menor intensidade de pico. A FIG.17 (a) apresenta esquematicamente a comparação do espalhamento de raios X em um metal puro com estrutura cristalina perfeita e em outra liga que apresente distorção severa da rede cristalina. A adição de múltiplos elementos principais na liga poderia ser relacionada com irregularidades nos planos difratados e desta forma suprimir a intensidade dos picos de raios X, como mostrado na FIG.17 (b).

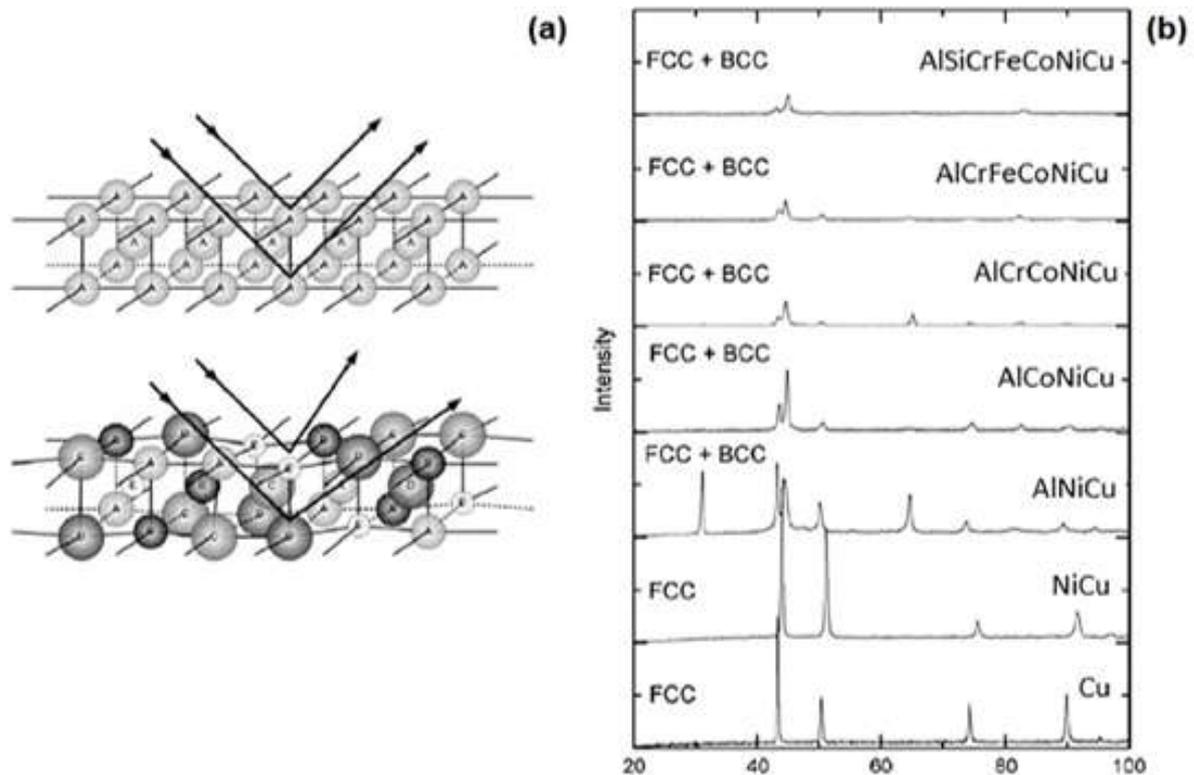


Figura 17 – Efeito da distorção da rede na intensidade de raios X: (a) desenho esquemático comparado a estrutura de uma metal puro e outro formado por múltiplos elementos principais e (b) resultados experimentais dos padrões de DRX com o aumento do número de elementos principais.

Fonte: Adaptado de (50)

Miracle e colaboradores (26) destacam que a distorção da rede também causa dispersão de elétrons e diminuição significativa na condutividade elétrica. Isso, por sua vez, reduz a contribuição de elétrons para a condutividade térmica por condução de elétrons. O espalhamento de fônons também se torna maior na rede distorcida e diminui a condutividade térmica (51). Desta forma, acredita-se que as propriedades das LAEs sejam relativamente insensíveis à temperatura.

3.2.1.3 Efeito da difusão lenta

Nos processos de transformação de fase controlada por difusão, para que haja a formação de novas fases é necessária a difusão cooperativa de muitos tipos diferentes de átomos (34). De fato, as LAEs por apresentarem uma solução sólida podem ser vistas como matrizes inteiras de soluto e, obviamente, a difusão de um átomo por uma matriz inteira de soluto seria muito diferente do observado em ligas convencionais.

Tsai e colaboradores (48) propuseram a hipótese do efeito de difusão lenta dos elementos nas LAEs quando comparado com metais puros e aços. Eles sugeriram que a maior flutuação da energia potencial de rede (LPE) entre os locais da rede resultariam em abundantes locais de baixa

LPE que serviriam como “armadilhas”, dificultando a difusão de átomos. Essa alegação é baseada em observações que incluem a formação de nanocristais e fases amorfas após a solidificação e em interpretações qualitativas da estabilidade microestrutural após o resfriamento (39)(8). A FIG.18 apresenta o resultado de estudo em que foi analisada a difusão de átomos de Ni quando migra em um metal puro, em uma liga de média entropia e em uma liga de alta entropia. É evidente que para se movimentar na rede cristalina o átomo precisa vencer uma barreira de energia potencial (E_b). Quando o átomo de Ni está se movimentando em um metal puro, a energia necessária para ir da posição L para M é a mesma que para ir de M para L. Por outro lado, com o aumento da complexidade da liga a energia necessária para se migrar de L para M será diferente do que de M para L. Com isso, os átomos tendem a manter uma posição de menor energia potencial da rede, desta forma a difusão é dificultada em LAEs devido a esta redução na frequência de salto.

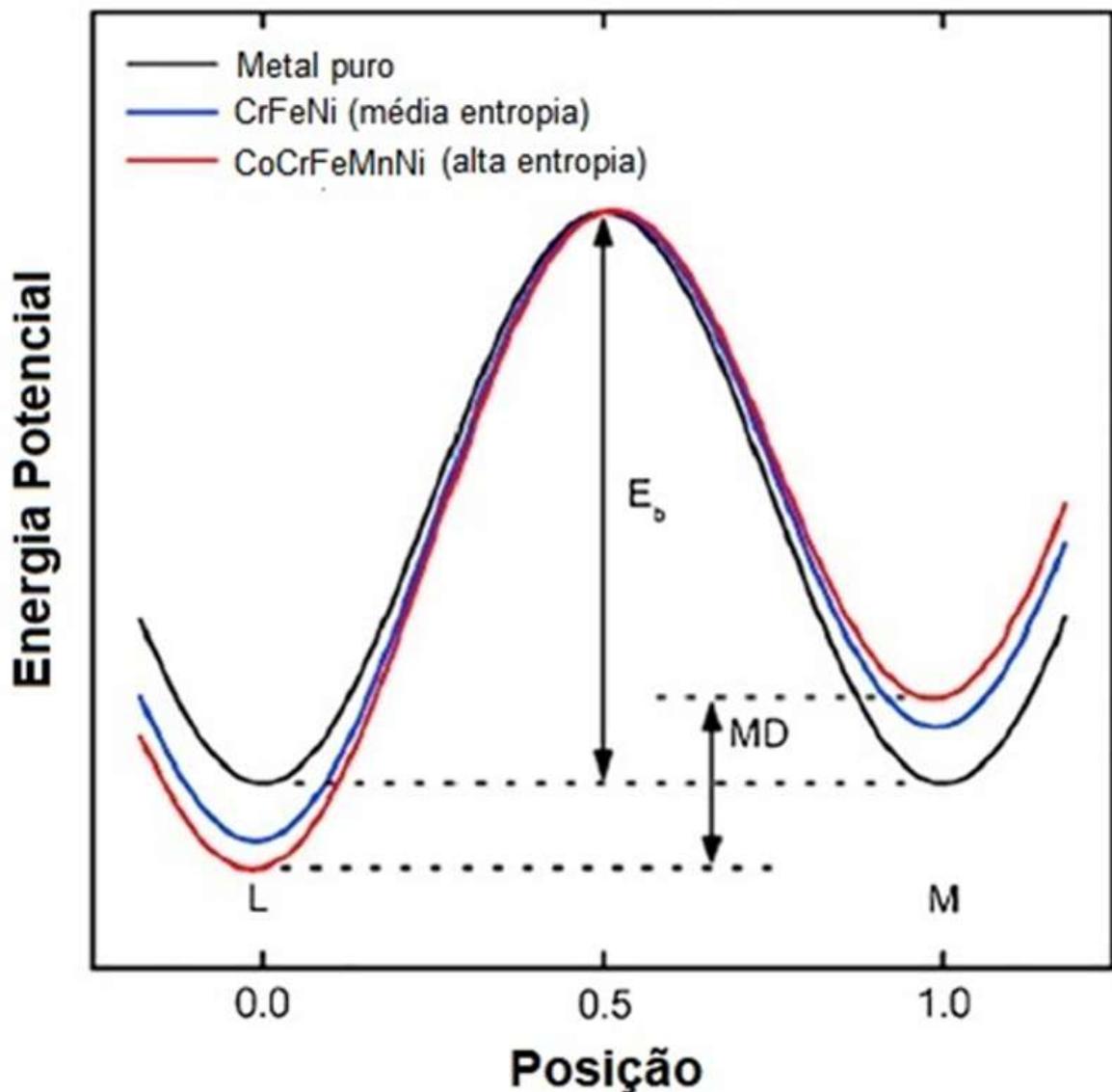


Figura 18 – Representação esquemática da barreira de energia potencial que o átomo deve vencer para migrar de um sítio na rede cristalina para o outro. Considerando materiais com diferentes valores de entropia.

Fonte: Adaptado de (48)

Tsai e colaboradores (48) fizeram experimentos de pares difusores de cada elemento da liga *CoCrFeMnNi* e verificaram que a sequência na ordem decrescente da taxa de difusão foi Mn, Cr, Fe, Co e Ni. Os coeficientes de difusão de cada elemento na liga *CoCrFeMnNi* foram os menores em comparação com matrizes CFC semelhantes, incluindo ligas *FeCrNiSi* e metais puro como Fe, Co e Ni. Além disso, é importante destacar que as energias de ativação normalizadas do ponto de fusão foram maiores para as LAEs, o que sugere que quanto maior o número de elementos, mais lenta é a taxa de difusão, conforme pode ser observado na FIG.19.

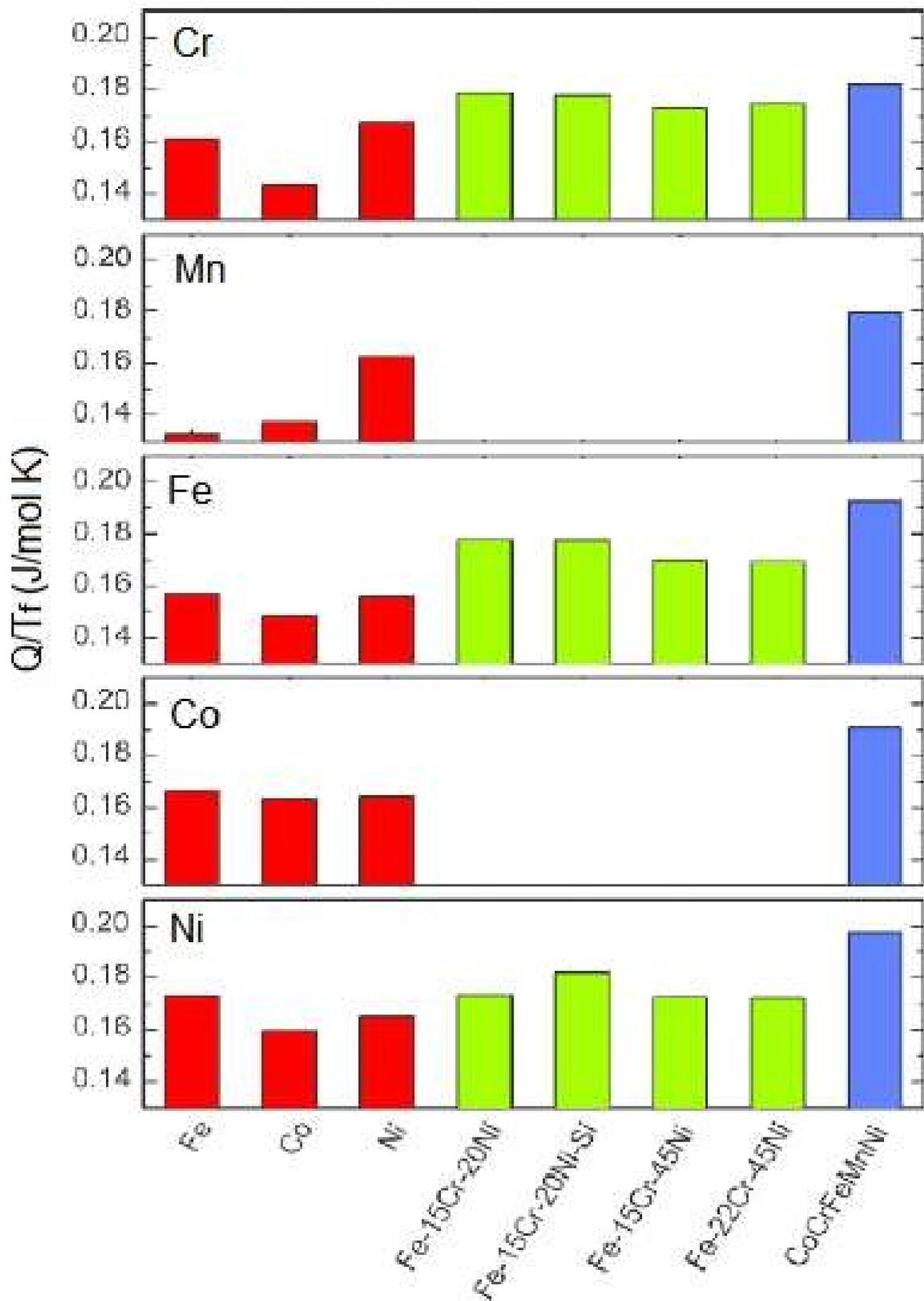


Figura 19 – Razão energia de ativação pela temperatura de fusão para Cr, Mn, Fe, Co, Ni e sua LAE.

Fonte: Adaptado de (48)

Em um recente artigo de revisão, Divinski e colaboradores (52) analisaram resultados em medições de traçador e interdifusão e concluíram que a ideia de difusão lenta em LAEs pode ser vista como ambígua, pois o comportamento da difusão seria fortemente dependente do elemento, matriz e concentração do elemento. As informações experimentais bastante limitadas sobre o transporte de difusão em tais ligas, especialmente para difusão ao longo de grãos e/ou limites de fase e/ou para aquelas ligas que não cristalizam como uma única solução sólida CFC, também seriam relevantes. Sendo assim, a determinação dos coeficientes de difusão nessas ligas pode ser considerada uma tarefa complexa devido ao grande número de componentes e número limitado de sistemas que são estáveis o suficiente para permitir o recozimento por longos períodos necessários para conduzir experimentos de difusão. Até agora, três métodos têm sido utilizados para avaliar a difusividade em LAEs: experimentos com isótopos radioativos (53) (54) (55) (56), uma abordagem quase binária (57) (58) (59) (60) e métodos combinatórios (61).

Vaidya e colaboradores (62) foram os primeiros a medir a difusão ao longo dos contornos de grão de Ni nas ligas CoCrFeNi e CoCrFeMnNi por análise de usando o isótopo ^{63}Ni . A liga CoCrFeMnNi exibiu uma difusividade de contorno de grão menor do que os da liga CoCrFeNi, mas apenas abaixo de 1073 °C; esta tendência, no entanto, foi revertida com o aumento da temperatura. Os efeitos na entalpia e no ponto de fusão pela adição de Mn corroboram com a hipótese de que o aumento do número de elementos por si só não diminui as taxas de difusão da liga. Em vez disso, a natureza dos constituintes do elemento desempenha um papel primordial. Investigações semelhantes foram realizadas por Gaertner e colaboradores (63) para ambas as ligas CoCrFeNi e CoCrFeMnNi para determinar o traço difusor de todos os elementos constituintes a 1100 °C. Os componentes exibiram taxas de difusão significativamente diferentes, sendo o Mn o elemento mais rápido e o Ni e o Co os mais lentos. Kucza e colaboradores (61) usaram uma abordagem combinatória para determinar a difusividade em uma liga CoFeMnNi. A partir dos resultados experimentais da liga Cantor a 1077 °C, eles foram capazes de prever o perfil de difusão na liga quaternária, o que indicou que as diferenças na cinética de difusão entre um sistema de cinco e quatro componentes eram praticamente desprezíveis.

De qualquer forma, apesar das diversas questões que tangem o efeito da difusão lenta em LAEs e ainda carecerem de explicações e comprovações, acredita-se que a difusão lenta possa afetar a nucleação da fase, crescimento e distribuição, e morfologia de fases que sejam controladas por difusão. Ele também oferece várias vantagens no controle da microestrutura e propriedades: facilidade de obter estado supersaturado e precipitados finos, temperatura de recristalização aumentada, crescimento de grão mais lento e maior resistência à fluência (43).

3.2.1.4 Efeito Coquetel

O conceito de efeito coquetel foi introduzida pela primeira vez por Ranganathan em seu artigo “*Alloyed pleasures: multimetallic cocktails*” (6). O objetivo inicial do autor era capturar a imaginação de pesquisadores ao descrever uma “agradável mistura” em ligas metálicas que

apresentem composições complexas, tais como os vidros metálicos volumosos (“*bulk metallic glasses*”), metais super-elásticos e super-plásticos (“*gum metals*”) e as LAEs. Diferentemente dos outros três efeitos principais das LAEs, o efeito coquetel não é uma hipótese e, portanto, não requer provas, esse conceito descreve uma mistura sinérgica onde o resultado é imprevisível e maior do que a soma das partes (64). Esse conceito é uma lembrança que as propriedades excepcionais dos materiais geralmente resultam de sinergias inesperadas, que podem vir de combinações incomuns de elementos e microestruturas no vasto espaço de composição possíveis das LAEs. Murty e colaboradores (43) sugerem que as propriedades das LAEs são da contribuição geral das fases constituintes. Assim, cada fase é uma solução sólida multicomponente e pode ser considerada como um compósito em escala atômica. Em que suas propriedades não são apenas determinadas pela regra da mistura das propriedades de cada elemento, mas também das interações mútuas entre todos os elementos, distorção severa da rede e entre outros efeitos.

Um exemplo de resultado inesperado em LAEs, foi reportado por Yeh e colaboradores (39). Os pesquisadores investigaram a estrutura cristalina da liga $Al_xCoCrCuFeNi$, a liga que exibira uma estrutura CFC para $x=0$ foi se transformando à medida que maiores quantidades de Al foram adicionadas a liga. A estrutura CFC deu lugar à uma única estrutura de solução sólida CCC estável extremamente dura, cerca de 700 HV, para proporções de Al acima de 35 at.%. Esse resultado pode ser associado ao inesperado efeito coquetel. Vale destacar que em proporções equiatômicas a liga exibira uma estrutura CFC + CCC. A FIG.20 apresenta o resultado obtido pelos pesquisadores.

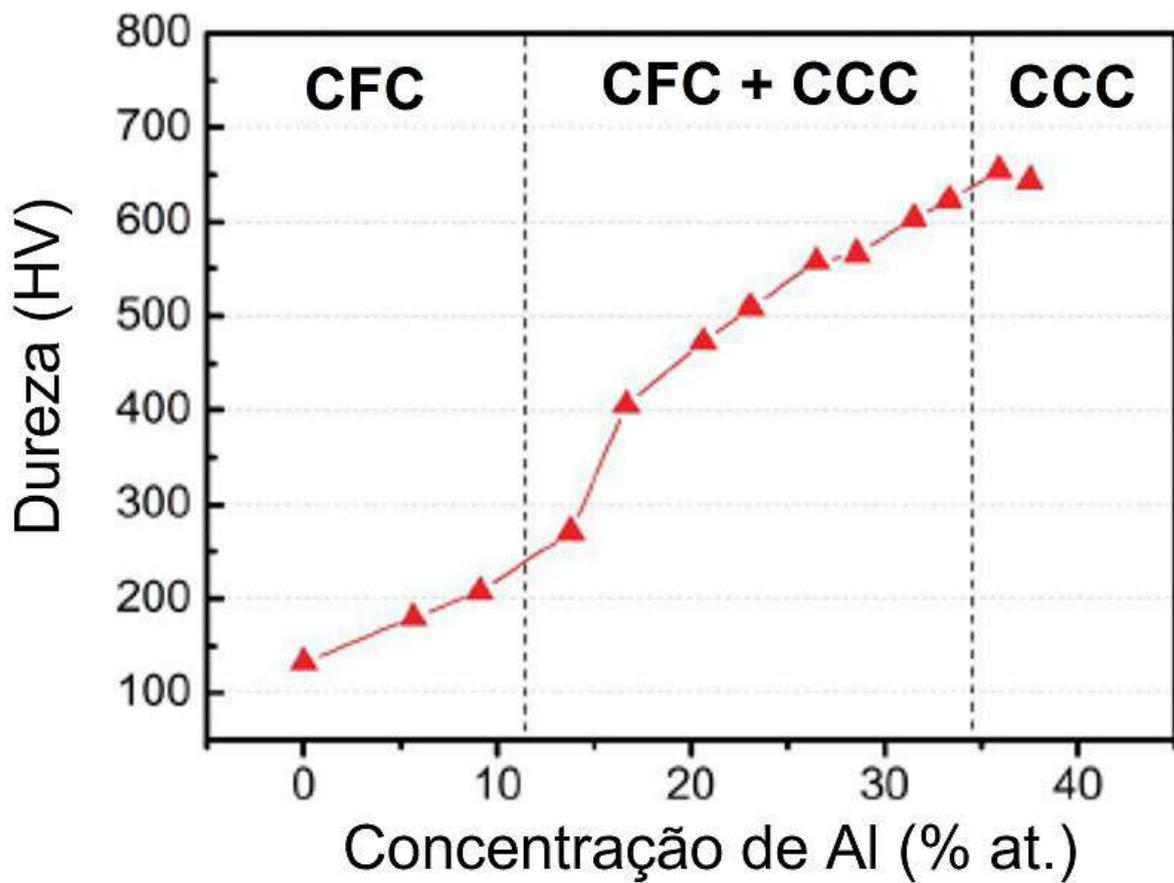


Figura 20 – Efeito da adição de Al na liga de alta entropia CoCrCuFeNi.

Fonte: Adaptado de (44)

Um outro exemplo de inesperadas propriedades apresentadas em LAEs foi relatado por Senkov e colaboradores (65)(49), eles investigaram as ligas MoNbTaW e MoNbTaVW, ambas de estrutura única CCC, para aplicação em altas temperaturas. Os pesquisadores descobriram que ambas as ligas exibem uma resistência ao amolecimento muito maior do que as superligas, Inconel 718 e Haynes 230 usualmente projetadas para aplicações em alta temperatura, mantendo o limite de escoamento acima de 400 MPa a 1600 °C, a FIG.21 ilustra os resultados desta descoberta. Fica claro que a superliga Inconel 718 tem uma resistência comparável aos refratários de LAEs a baixas temperaturas. No entanto, essa resistência diminui significativamente para temperaturas acima de 600 °C. Por outro lado, as LAEs refratárias são capazes de exibir alta resistência mesmo em temperaturas mais elevadas, sem apresentar grandes variações do limite de escoamento mesmo nessas temperaturas.

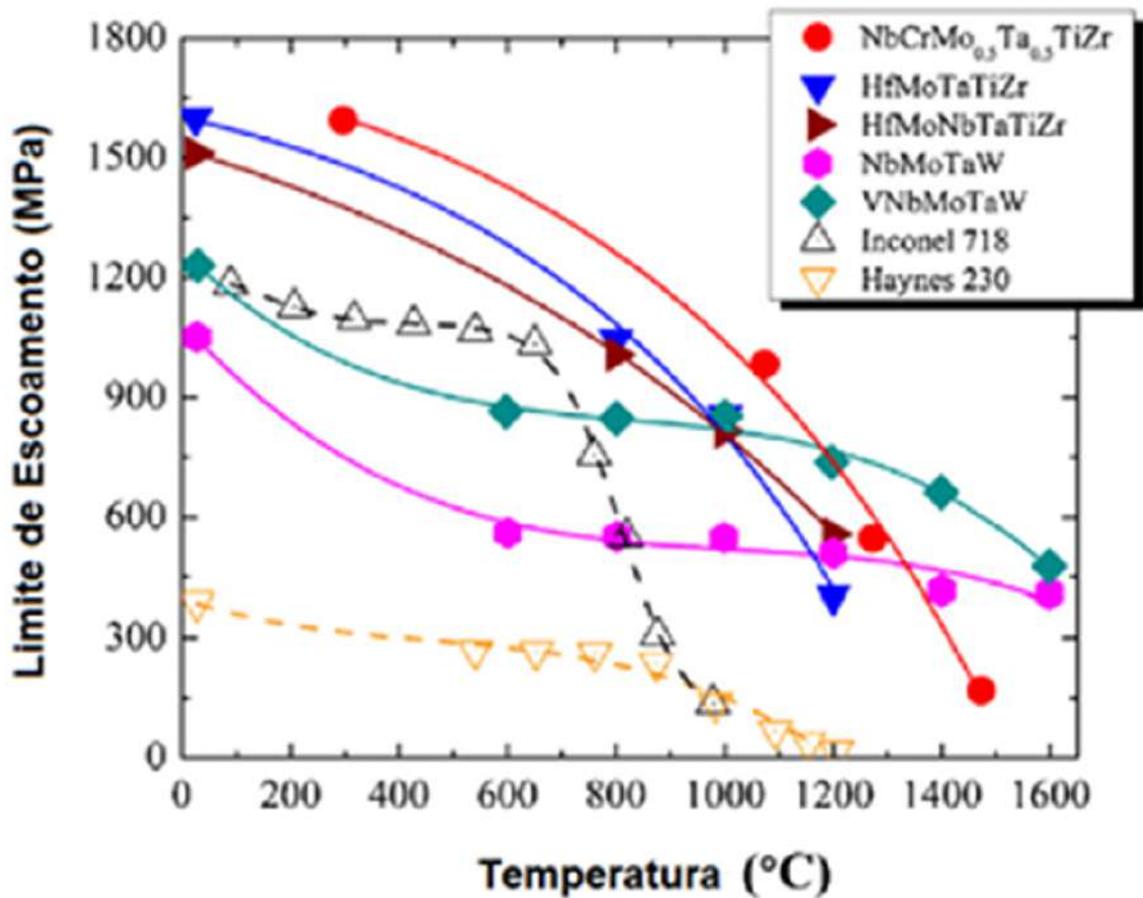


Figura 21 – Limite de escoamento da LAEs em comparação com ligas usuais para altas temperaturas.

Fonte: Adaptado de (27)

3.2.2 Critérios empíricos para formação de fases nas LAEs

A estrutura cristalina de uma liga metálica é vista como um dos principais fatores que afetam as propriedades em temperatura ambiente (10). As LAEs exibem propriedades muito atrativas devido a formação de uma fase de solução sólida estabilizada pela alta entropia configuracional devido aos múltiplos elementos principais que compõe a liga, conforme discutido em seções prévias. No entanto, em muitas LAEs além da formação de uma fase de solução sólida, outras fases também acabam se formando tais como compostos intermetálicos, nanofases e/ou fases amorfas. Isso, obviamente, vai gerar um efeito diferente nas propriedades das LAEs. Além disso, verifica-se que as propriedades, em particular mecânicas, das fases de solução sólida de diferentes estruturas também são diferentes, enquanto as LAEs CFC exibem notáveis ductilidade e tenacidade a fratura, as LAEs CCC apresentam alta resistência (14). Neste contexto, o desenvolvimento de critérios para a formação de fases tem sido desenvolvido considerando

desde fatores termodinâmicos e efeitos geométricos até métodos de parametrização. A FIG.22 apresenta os principais parâmetros para previsão de fases em ligas de alta entropia.

Parâmetro	Equação	Condição
Entropia de mistura	$\Delta S_{mix} = -R \sum c_i \ln c_i$	LAE $\geq 1,5R$ $1 \leq LME < 1,5R$ LBE $< 1R$
Entalpia de mistura	$\Delta H_{mix} = \sum 4H_{AB}^{mix} c_i c_j$	SS se $-15 < \Delta H_{mix} < 5$ (KJ/mol)
Ω	$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{ \Delta H_{mix} }$	SS se $\Omega \geq 1,1$
Diferença de Tamanho atômico (δ)	$\delta = 100\% \sqrt{\sum c_i (1 - r/\bar{r})^2}$	SS se $\delta \leq 6,6\%$
Elétron de valência (CEV)	$CEV = \sum c_i CEV_i$	$< 6,87$ fases CCC ; ≥ 8 fases CFC
Diferença de eletronegatividade de Pauling	$\Delta \chi_{Pauling} = \sqrt{\sum c_i (\chi_i^{Pauling} - \bar{\chi})^2}$	$> 0,133$ fases <i>tcp</i>

Figura 22 – Principais parâmetros para previsão de fases em ligas de alta entropia.

Fonte: Autoria própria

Zhang e colaboradores (66) foram os primeiros a proporem a expansão dos critérios de Hume-Rothery⁹ para o campo de LAEs. As condições para a formação da fase de solução sólida nas LAEs foram determinadas ajustando δ e Ω ($\Omega \geq 1,1$ e $\delta \leq 6,6\%$). Comparativamente, a formação de compostos intermetálicos requer um maior δ e um Ω menor na maioria dos casos. A diferença de eletronegatividade ($\Delta\chi$) tem pouco efeito na formação da solução sólida, fase ou fase amorfa, sendo mais eficaz na previsão de fases topologicamente fechadas (67) (64). A regra de formação da estrutura cristalina em LAEs foi relatado por Guo e colaboradores (68), e se tornou um método conveniente para projetar LAEs com estrutura CFC ou CCC. A fase CFC é estável para maiores concentrações de elétron de valência (CEV), enquanto a fase CCC é estável em um CEV mais baixo. É importante destacar que cada um desses parâmetros será discutido individualmente nas seções subsequentes.

⁹ O critério de Hume-Rothery é, na metalurgia física, uma importante base teórica na seleção de fases que

3.2.2.1 Critério $\Delta H_{mix} - \delta$

Zhang e colaboradores (66) sugeriram que os fatores que afetam a formação de fases de LAEs seriam atribuídos, principalmente, à diferença de raio atômico e entalpia de mistura. O grau de distorção atômica também pode ser determinado a partir do valor de δ . Quanto maior for o δ , maior será a distorção de rede da liga. Por outro lado, a entalpia de mistura pode ser determinada a partir da entalpia de mistura da liga binária constituída pelos componentes i e j em uma solução regular, cujo valor é calculado pelo modelo de Miedema (69). A FIG.23 apresenta os valores de entalpia de mistura para diferentes pares AB calculados pelo modelo de Miedema.

(b)	(a)	1	3	4	5	6	7	11	12	13	14	15	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	37	38	39	40	41	42	43	44	45	(a)						
(b)	(a)	H	Li	Be	B	C	N	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Sc	Ti	Y	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	Ge	As	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	(a)						
47	Ag																																										
48	Cd	-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
49	In	-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
50	Sn	-3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
51	Sb	-4	-2	-4	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
55	Cs	8	1	-4	-7	-25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
56	Ba	-28	-36	42	-51	-72	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
57	La	-30	-36	-39	-53	-71	57	16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
58	Ce	-30	-36	-38	-52	-70	55	17	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
59	Pr	-30	-36	-37	-52	-69	60	18	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
60	Nd	-29	-35	-37	-51	-69	60	18	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
61	Pm	-30	-36	-37	-52	-69	63	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
62	Sm	-30	-36	-36	-51	-68	62	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0			
63	Eu	-27	-32	-35	-44	-63	16	0	11	12	13	13	14	14	Eu																												
64	Gd	-29	-35	-36	-51	-68	62	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
65	Tb	-29	-34	-35	-50	-67	64	21	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
66	Dy	-29	-34	-35	-50	-67	63	21	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
67	Ho	-29	-33	-35	-49	-66	62	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0			
68	Er	-29	-33	-34	-49	-66	65	22	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
69	Tm	-29	-33	-34	-49	-66	65	22	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
70	Yb	-28	-31	-34	-43	-61	19	1	8	8	9	9	11	10	0	10	11	11	11	12	12	Yb																					
71	Lu	-30	-33	-34	-49	-66	67	24	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
72	Hf	-13	-19	-18	-35	-50	104	54	15	14	13	13	11	11	44	11	10	10	9	9	30	Hf																					
73	Ta	15	9	13	-3	-13	130	77	33	31	29	29	27	27	66	27	25	26	23	23	58	21	3	Ta																			
74	W	43	33	38	27	25	132	74	32	29	26	26	23	24	64	24	21	21	22	19	19	56	16	-6	-7	W																	
75	Re	38	25	29	20	23	101	42	3	0	-2	-2	-5	-4	34	-4	-7	-7	-5	-9	9	28	12	30	-24	-4	Re																
76	Os	28	14	16	9	14	74	15	-21	-24	-26	-26	-29	-28	9	-28	-30	-29	-28	-31	-31	4	-34	-48	-38	-10	-1	Os															
77	Ir	16	0	0	-5	1	45	-14	-48	-50	-52	-51	-55	-53	-18	-53	-55	-55	-53	-56	-56	-22	-59	-68	-52	-16	-3	-1	Ir														
78	Pt	-1	-18	-21	-25	-17	10	-60	-80	-81	-82	-82	-85	-84	-51	-83	-85	-84	-83	-86	-85	54	88	90	-86	-20	4	0	0	Pt													
79	Au	-6	-11	-11	-10	-4	-9	-60	-73	-73	-73	-73	-75	-74	-56	-74	-74	-74	-72	-74	-74	-59	-75	-63	-32	12	20	18	13	4	Au												
80	Hg	-1	0	-1	0	-1	-11	-49	-45	-44	-43	-43	-43	-43	-43	-42	-42	-41	-41	-41	-41	41	41	23	9	36	33	23	9	-9	-4	Hg											
81	Tl	3	2	0	2	-1	-15	-49	-38	-37	-36	-36	-35	-35	41	-35	-34	-34	-33	-33	-32	-39	-32	-11	24	52	44	30	14	-8	-2	1	Tl										
82	Pb	3	2	-1	2	1	-26	-62	-61	-60	-60	-60	-60	-60	-60	-60	-60	-60	-60	-60	-60	-60	-60	-60	-60	-60	-60	-60	-60	-60	-60	-60	-60	-60	-60	-60	-60	-60	-60	-60	-60		
83	Bi	2	1	-1	1	1	-27	-68	-68	-67	-66	-66	-66	-66	-66	-66	-66	-66	-66	-66	-66	-66	-66	-66	-66	-66	-66	-66	-66	-66	-66	-66	-66	-66	-66	-66	-66	-66	-66	-66	-66		
90	Th	-29	-32	31	-48	-65	76	30	3	2	2	2	1	1	23	1	1	1	1	1	1	18	0	6	18	12	-16	-39	-84	-94	-78	-39	-28	-41	-48	Th							
92	U	0	-8	-7	-23	-34	104	52	15	14	12	12	10	11	43	11	10	9	10	8	36	7	-2	3	1	-17	-33	-50	-68	-43	-10	1	-9	-15	4	U							
94	Pu	-6	-16	-16	-30	-42	81	36	7	6	5	5	4	4	20	4	3	3	2	2	24	1	-1	8	8	-10	-26	-44	-63	-46	-18	-10	-20	-26	0	1	Pu						
(b)	(a)	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Ce	Ba	La	Co	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Th	U	Pu	(a)				
(b)	(a)	47	48	49	50	51	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	90	92	94	(b)				

Figura 23 – Valores de entalpia de mistura para diferentes pares AB calculados pelo modelo de Miedema.

Fonte: Adaptado de (70)

Ao calcular e analisar estatisticamente a diferença do raio atômico e entalpia de mistura de diversas ligas multicomponentes, Guo e colaboradores (71) verificaram a relação entre a diferença do raio atômico e a entropia de mistura, como mostrado na FIG.24. Desta maneira, ficou determinado que a faixa de formação da fase de solução sólida ocorre para diferença do raio atômico menor que 6,6% e a entalpia de mistura entre -15 e 5 kJ/mol.

que descreve os efeitos de tamanho atômico, estrutura cristalina, concentração de elétrons de valência e eletronegatividade na formação de solução sólida.

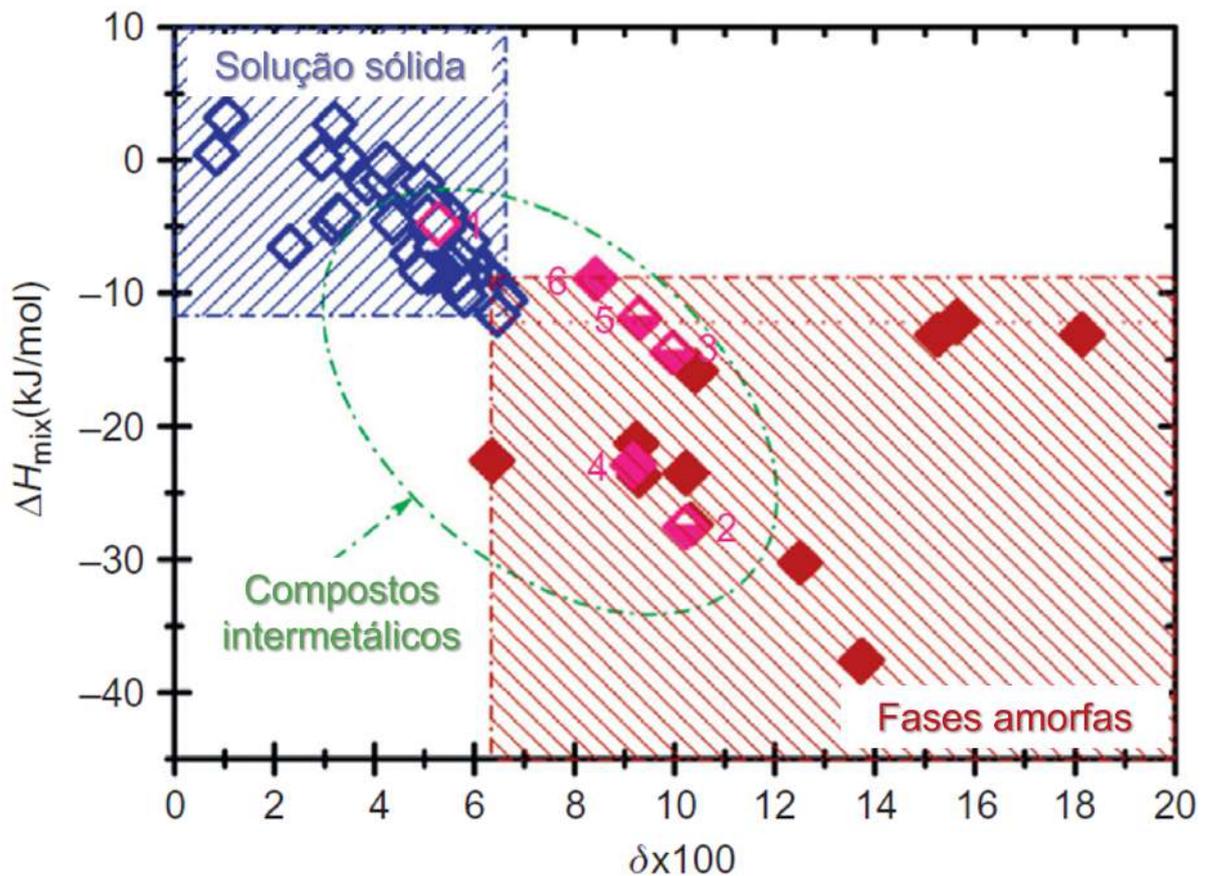


Figura 24 – Gráfico relacionando a entalpia de mistura e o efeito da diferença atômica delineando a seleção de fase em LAEs. As regiões pontilhadas destacam a região individual para formar soluções sólidas, compostos intermetálicos e fases amorfas.

Fonte: Adaptado de (71)

As liga que formam compostos intermetálicos e fases amorfas estão distribuídos nas demais regiões da figura.

3.2.2.2 Critério Ω

Embora a influência da diferença do tamanho atômico e a entropia de formação sejam consideradas pelo parâmetro $\Delta H_{mix} - \delta$, é óbvio que a influência do parâmetro de alta entropia de mistura da liga na formação ou não de uma única solução sólida acaba sendo negligenciado. O que acaba por se tornar um certo “contrassenso” visto que Yeh e colaboradores destacaram que o efeito da alta entropia seria determinante para a formação de solução sólida em uma liga multicomponentes. Uma maneira de contornar esse fato foi proposto por Yang e Zhang (72) em que o parâmetro Ω foi introduzido. Esse parâmetro em última análise representa a competição entre a ΔH_{mix} e ΔS_{mix} , ou seja, a estabilização de fases intermetálicas ou de solução sólida. Assim, o valor de Ω é positivo, e o valor da unidade foi considerado como crítico para formação

de solução sólida. Se $\Omega > 1$, a contribuição de $T\Delta S_{mix}$ excederá a de ΔH_{mix} para formação de solução sólida, e as LAEs serão predominantemente soluções sólidas; se $\Omega \leq 1$, ΔH_{mix} é a parte predominante da energia livre de Gibbs, e compostos intermetálicos e segregações são favorecidas frente soluções sólidas nas ligas multicomponentes. Assim, o valor de Ω pode ser usado para estimar a capacidade de formação de solução sólida. Ye e colaboradores (27) discutem que o parâmetro adimensional Ω , de fato, mede o ganho de energia à medida que a entropia de mistura é aumentada em relação à da entalpia. Assim, o critério sugere que quanto maior Ω , maior a probabilidade de formar uma solução sólida aleatória monofásica em LAEs e vice-versa. No entanto, eles observaram que os valores de Ω calculados para LAEs com diferentes fases se sobrepõem significativamente, conforme FIG.25.

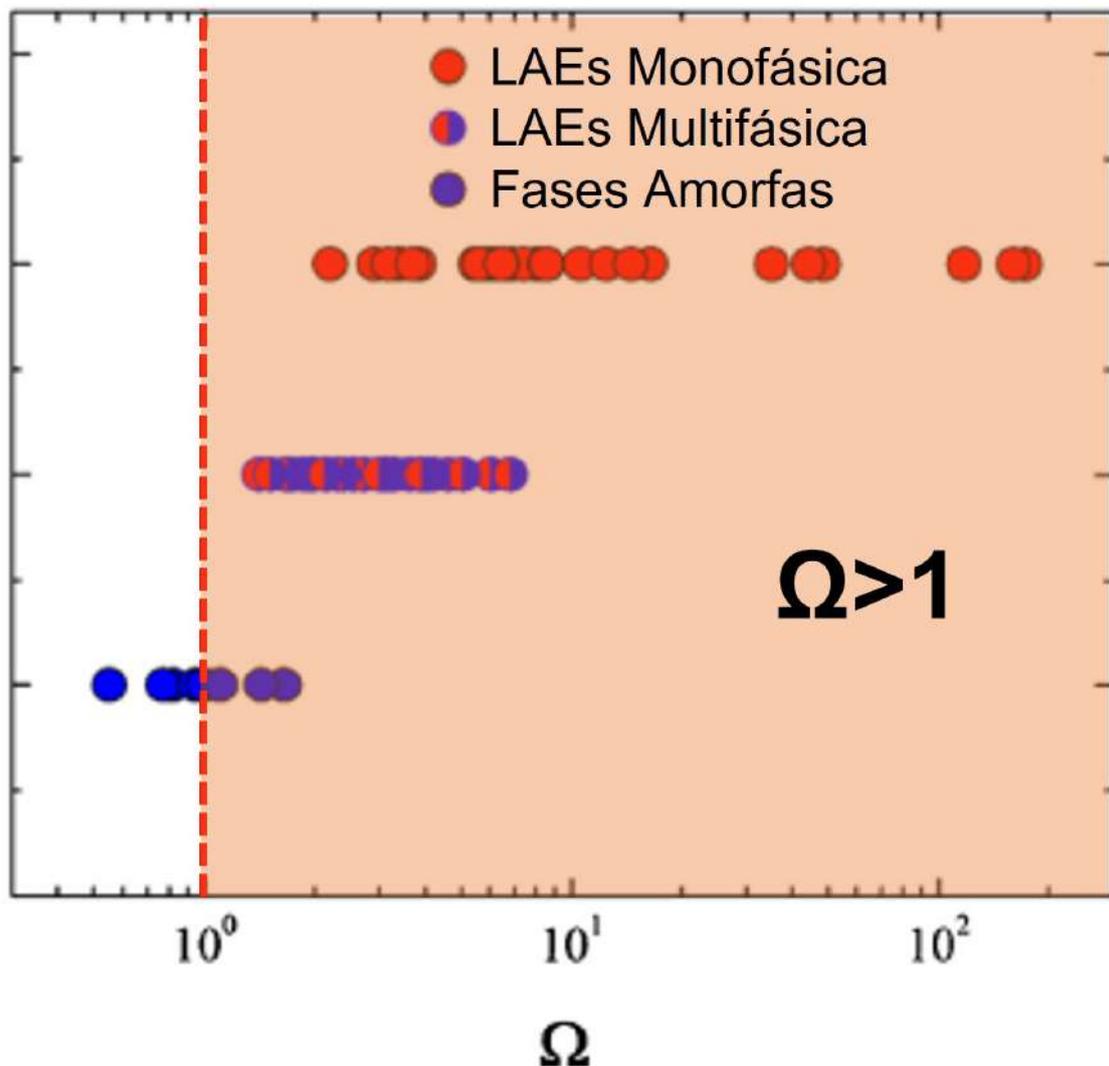


Figura 25 – Parâmetro Ω na formação de fases em LAEs.

Fonte: Adaptado de (27)

Esse comportamento sugere que Ω não pode ser usado como o único descritor de seleção de fase em LAEs, em vez disso, a combinação com outros parâmetros termodinâmicos e topológicos relacionados aos elementos constituintes deve ser empregado, por exemplo δ . A FIG.26 apresenta a relação entre Ω e δ na previsão de fases de LAEs e vidros metálicos volumosos.

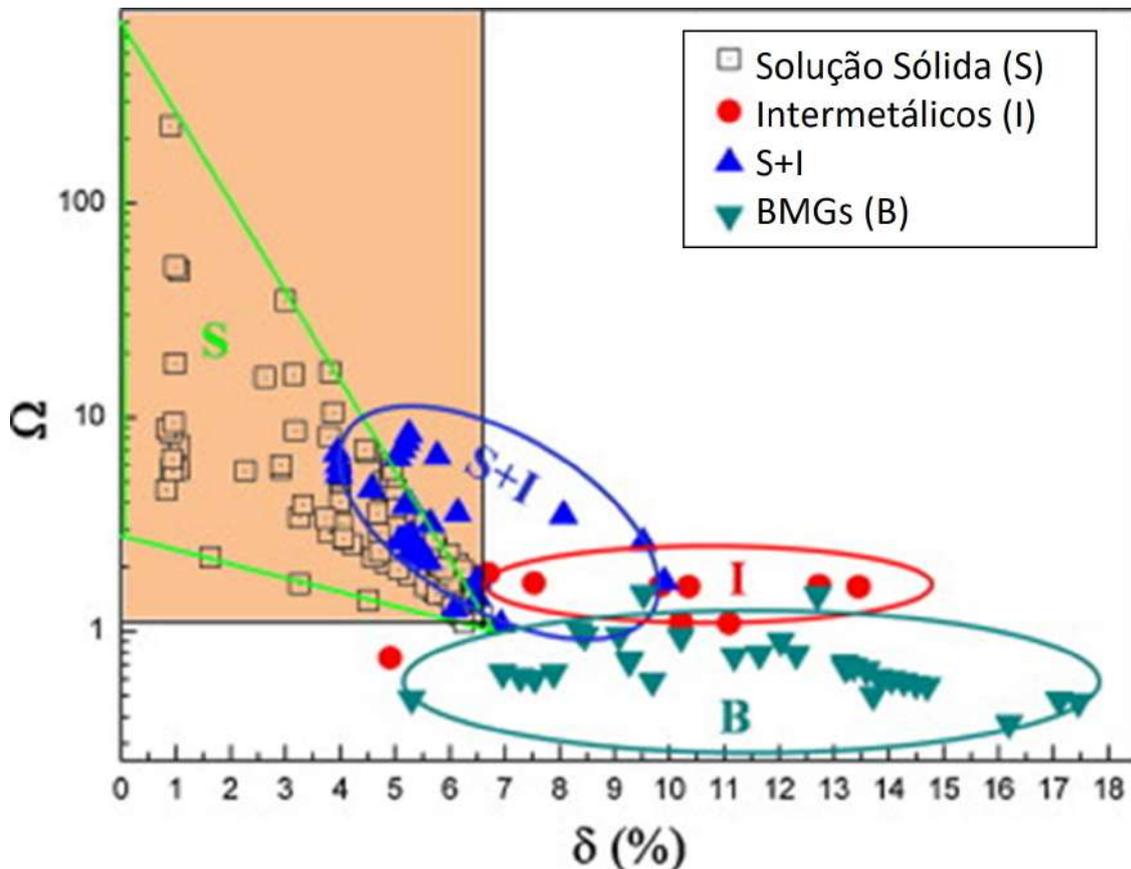


Figura 26 – Relação entre Ω e δ na previsão de fases de LAEs e vidros metálicos volumosos.

Fonte: Adaptado de (27)

3.2.2.3 Critério CEV

As regras termodinâmicas mencionadas acima são diretrizes úteis na seleção de fases em LAEs, ou seja, elas indicam se a liga tenderá a se formar em uma única fase ou em múltiplas fases. No entanto, uma regra ou parâmetro adicional é necessário para determinar o tipo de fase, CFC, CCC ou HCP, que é formado em uma LAEs. De acordo com a regra de Hume-Rothery (73), a concentração eletrônica de valência (CEV) de uma liga constitui outro parâmetro crítico que pode influenciar a cristalinidade de uma fase de solução sólida na ausência de um forte efeito de tamanho atômico (74). Quando a valência atômica entre os componentes é próxima, a solubilidade sólida do componente é maior e a solução sólida na liga é relativamente estável. Por outro lado, quando a concentração de elétrons de valência ultrapassa um certo limite, a ligação

entre os componentes será desordenada, de modo que a estabilidade da solução sólida é reduzida, favorecendo a formação de compostos intermetálicos (68).

Para as LAEs, Guo e colaboradores foram os primeiros a investigar a relação entre a VEC e a estabilidade de soluções sólida CFC e CCC (68). Eles verificaram que para valores de CEV iguais ou superiores a 8,0 a fase de solução sólida CFC é estável; já para valores de CEV inferiores a 6,87 a fase de solução sólida CCC é relativamente estável. Por sua vez, os valores de CEV entre as faixas preferenciais CFC e CCC, i.e. $6,87 \leq \text{CEV} < 8,0$, fases CCC + CFC podem ser apreciadas, conforme mostrado na FIG.27. LAEs que preferencialmente exibam uma estrutura HCP foram relatadas exibindo valores de CEV entre 2,6 e 3,0 (75).

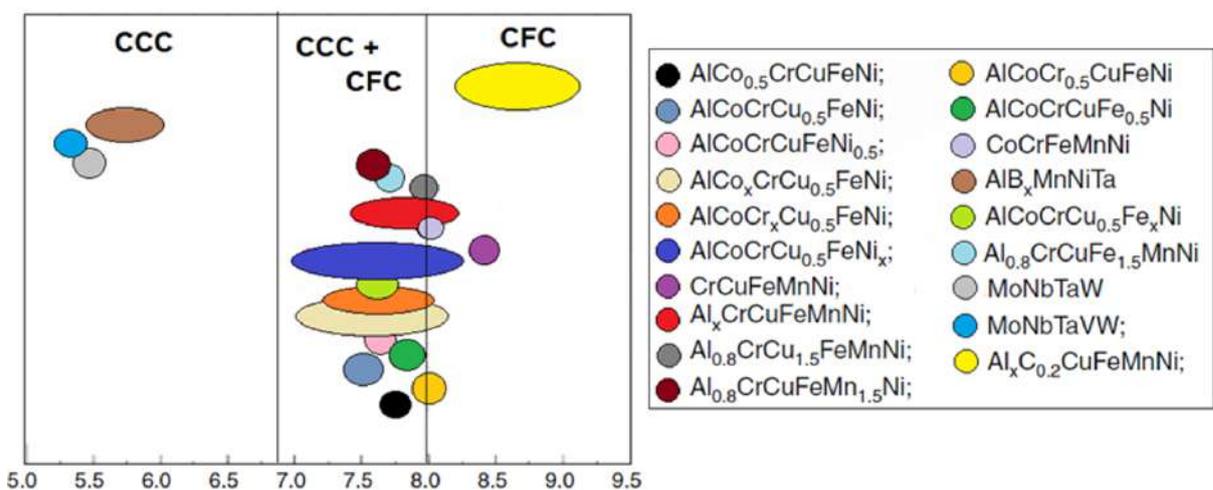


Figura 27 – Relação entre a concentração de elétrons de valência com a estrutura cristalina obtida em LAEs.

Fonte: Adaptado de (76)

3.2.2.4 Outros Critérios

Diversos outros critérios empíricos têm sido desenvolvidos ao longo dos anos, no entanto existe pouca generalização, o que faz com que sejam válidos apenas para sistemas específicos. Por exemplo, tentando prever a formação de fases topologicamente fechadas (*tcp*) nas LAEs Dong e colaboradores (77) propuseram um critério alternativo sugerindo que se a diferença de eletronegatividade de Pauling fosse maior que 0,133, as fases *tcp* seriam estáveis. Com base em um estudo desse critério para cerca de 70 LAEs, eles observaram que apenas ligas com quantidades apreciáveis de elementos que facilmente formam fases *tcp* estariam de acordo com seu critério e ligas que contivessem Al como elemento principal não estava em conformidade. Ainda que a liga não apresentasse Al, foi possível verificar inconsistência com resultados experimentais. Vaidya e colaboradores (78) verificaram que a liga CoFeMnNi apresenta valor de eletronegatividade de Pauling de 0,1429, isso que implicaria que ele deveria formar algumas

fases *tcp*, mas está em desacordo com observações experimentais que mostram que se trata de uma única solução sólida CFC.

Ye e colaboradores (27) propuseram avaliar a dominância da entropia no controle da estabilidade de fase usando parâmetros termodinâmicos. No entanto, seu modelo vai além da entropia configuracional de mistura e também considera o excesso de entropia de mistura causado pela diferença de tamanho atômico entre os constituintes da liga. Os autores propuseram um parâmetro adimensional (φ) e ao comparar dados experimentais da literatura, eles descobriram que uma solução sólida monofásica é encontrada quando o parâmetro φ é maximizado como pode ser visto na FIG.28. Foi determinado um valor crítico de 20, onde acima deste valor antecipa a formação de uma única fase em solução sólida. Para valores de φ abaixo do crítico múltiplas fases ou, ainda, fases amorfas podem ser apreciadas. Troparevsky e colaboradores realizaram experimentos sobre os valores de entalpia de formação em LAEs e sugeriram que o parâmetro φ poderia ser mais bem refinado, embora essa sugestão ainda careça de comprovação (79).

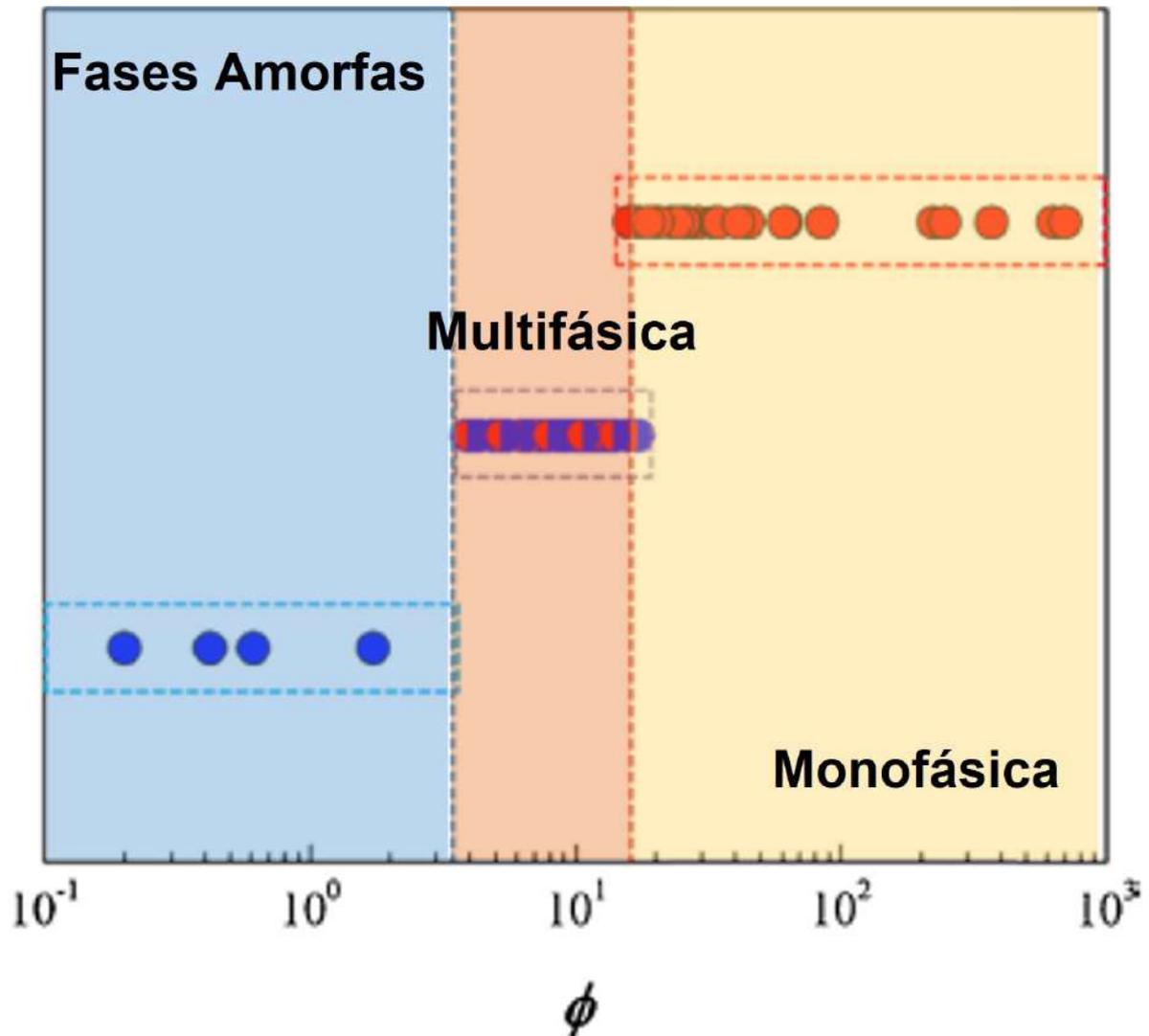


Figura 28 – Parâmetro adimensional para formação de uma única fase em solução sólida.

Fonte: Adaptado de (27)

3.2.3 Propriedades das LAEs

Entre as propriedades exibidas pelas LAEs destacam-se a boa estabilidade térmica, alta dureza e resistência, excelente resistência ao desgaste, características elétricas, magnéticas e excelente resistência à corrosão. Também é relatado que as LAEs possuem dureza elevada e alta resistência à compressão tanto à temperatura ambiente quanto a temperaturas elevadas; e grandes propriedades de tração e ductilidade razoável. Algumas dessas propriedades são raramente observadas em ligas convencionais, tornando as LAEs atrativas para diversas aplicações diferentes (80) (81) (82) (83) (84) (85).

A seguir será discutido um pouco dessas propriedades notáveis exibidas por diversas LAEs.

3.2.3.1 Alta resistência específica

Alguns resultados promissores têm sido relatados no desenvolvimento de LAEs com baixa densidade e alta resistência. O diagrama de Ashby, FIG.29, permite um vislumbre de onde as LAEs se localizam em comparação com outros materiais, em particular com ligas estruturais.

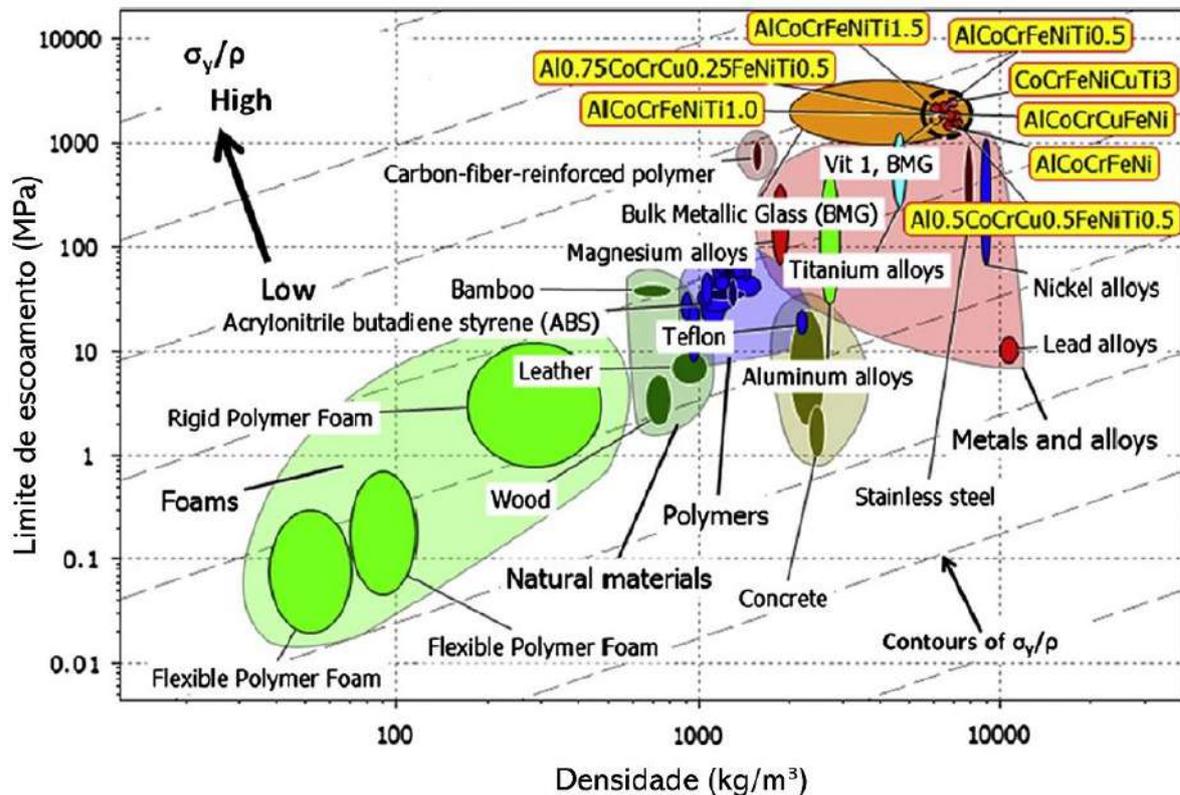


Figura 29 – Diagrama de Ashby relacionando densidade e resistência ao escoamento dos materiais.

Fonte: Adaptado de (32)

Senkov e colaboradores (86) mostraram que LAE refratárias com alta dureza e baixa densidade podem ser fabricados misturando elementos como V, Zr, Cr, Ni e Ti para formar o sistema Cr-Nb-Ti-V-Zr, em diferentes composições. Tais ligas apresentam resistência extremamente elevada entre 2,99 e 4,72 GPa e densidades entre 6,34 e 6,67 g/cm³. O incrível valor de resistência alcançado pode ser explicado pela estrutura CCC desordenada apresentada por essas LAE refratárias. Eles ainda mostraram que a densidade dessas ligas pode ser significativamente reduzida pela substituição de elementos pesados, por elementos leves, como Ti e Al. Ao substituir completamente o Cr por Al em uma liga $CrMo_{0,5}NbTa_{0,5}TiZr$, a densidade pode ser reduzida em até 10,1%, mas mantendo uma resistência de até 2 GPa a 298 K e 0,74 GPa a 1273 K.

Por sua vez, Stepanov e colaboradores produziram ligas $AlNbTiV$, a utilização de Al na composição dessas LAE resultou em uma considerável redução da densidade, 5,59 g/cm³, e uma

resistência a compressão de 1,02 GPa em temperatura ambiente (87). Já Youssef e colaboradores (88) desenvolveram uma LAE nanocristalina, $Al_{20}Li_{20}Mg_{10}Sc_{20}Ti_{30}$ através de metalurgia do pó, com uma densidade de $2,67 \text{ g/cm}^3$ e com resistência estimada em 2 GPa. Os resultados obtidos indicam que tal liga exibe uma excelente resistência específica, da ordem de $0,75 \text{ GPa.cm}^3/\text{g}$, que é comparável à cerâmica de SiC e várias vezes superior às ligas convencionais de Al ou Ti.

3.2.3.2 Ductilidade e tenacidade à fratura

Há muito tempo se considera que aumentar a resistência das ligas convencionais resultaria na perda de ductilidade e vice-versa. Isto é conhecido como o “paradoxo resistência-ductilidade” e foi observado em muitos tipos de ligas. Portanto, esforços têm sido empregados para desenvolver ligas com alta resistência e alta ductilidade. O diagrama de Ashby, FIG.30, apresenta a relação entre resistência ao escoamento e tenacidade a fratura de diversos materiais. É importante destacar a posição das LAEs que apresentam uma notável combinação de tolerância ao dano e propriedades mecânicas comparado com outros materiais.

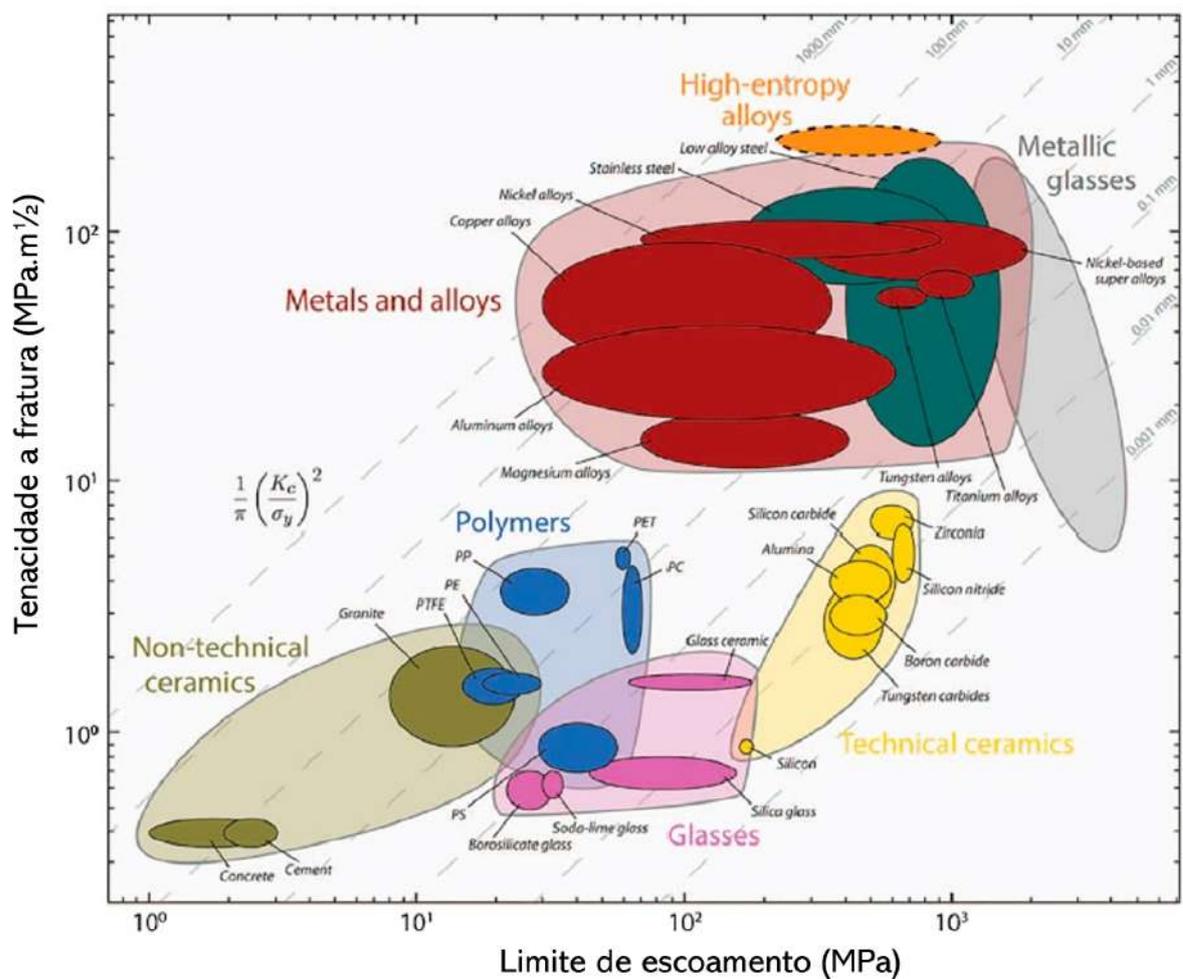


Figura 30 – Diagrama de Ashby relacionando tenacidade à fratura e resistência ao escoamento dos materiais.

Fonte: Adaptado de (89)

Para essa característica do material, a energia de falha de empilhamento (EFE) pode ser fundamental no processo de absorção de energia, promovendo a deformação por maclagem do material. Em geral, quanto menor o EFE, mais fácil será a geração de maclas.

Zaddach e colaboradores (90) relataram que a liga CrMnFeCoNi possui um EFE extremamente baixa, da ordem de $3,5 \text{ mJ/m}^2$, muito menor do que as relatadas para o aço inoxidável 304L (18 mJ/m^2) ou para as ligas de Cu-Al-Zn (7 mJ/m^2).

Gludovatz e colaboradores (89) investigaram uma liga *CrMnFeCoNi* com uma estrutura CFC monofásica e uma EFE de 25 mJ/m^2 . Interessantemente, foi observado o mecanismo de nanomaclagem com a diminuição da temperatura. Desta forma, tal liga apresenta alta resistência a tração e tenacidade a fratura, de aproximadamente 1 GPa e $200 \text{ MPa.m}^{1/2}$ respectivamente, mesmo à uma temperatura criogênica de 77 K. Tais valores são consideravelmente superiores à

maioria das ligas metálicas.

Fica claro que a tendência de maior resistência e maior ductilidade exibida por essas LAEs, é contrária ao comportamento da maioria das ligas convencionais. É importante ressaltar que a nanomaclagem pode não ser o único mecanismo responsável por esse comportamento mecânico incomum e outros mecanismos, como endurecimento por solução sólida, devem ser considerados por desempenhar um papel importante.

3.2.3.3 Comportamento dinâmico

Recentemente, o comportamento das LAE tem sido estudado em condições dinâmicas. Foi observado que a liga $Al_{0,3}CoCrFeNi$ exibe uma significativa resistência à formação de bandas de cisalhamento. Esse mecanismo é reconhecido como um importante modo de falha em materiais e é produzido pelo aumento da temperatura em uma pequena região, especialmente formada sob uma alta taxa de deformação. Isto é, quando o tempo de deformação é menor do que o tempo de difusão do calor. Por outro lado, Li e colaboradores (91) estudaram o comportamento dinâmico de uma liga $CrMnFeCoNi$ através de uma série de experimentos de barra Hopkinson. Foi observado a recristalização de grãos ultra-finos, com maclagem dentro da banda de cisalhamento, apresentado na FIG.31.

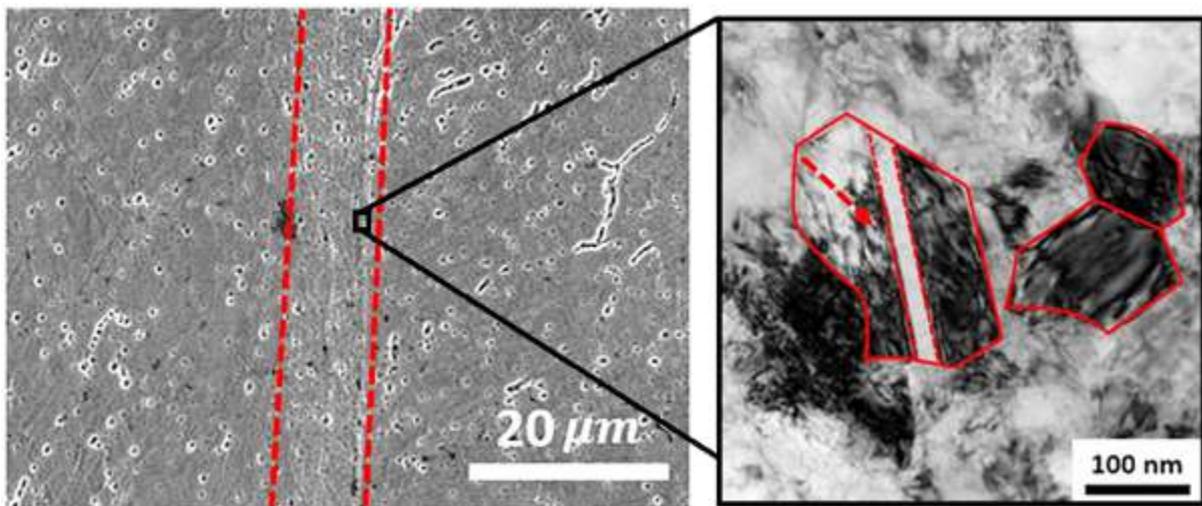


Figura 31 – Micrografia de MEV mostrando a banda de cisalhamento da liga $CrMnFeCoNi$ e “inset” imagem de MET mostrando microestrutura dentro da banda de cisalhamento.

Fonte: Adaptado de (91)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O fluxograma apresentado na FIG.32 ilustra as etapas de desenvolvimento dessa tese.

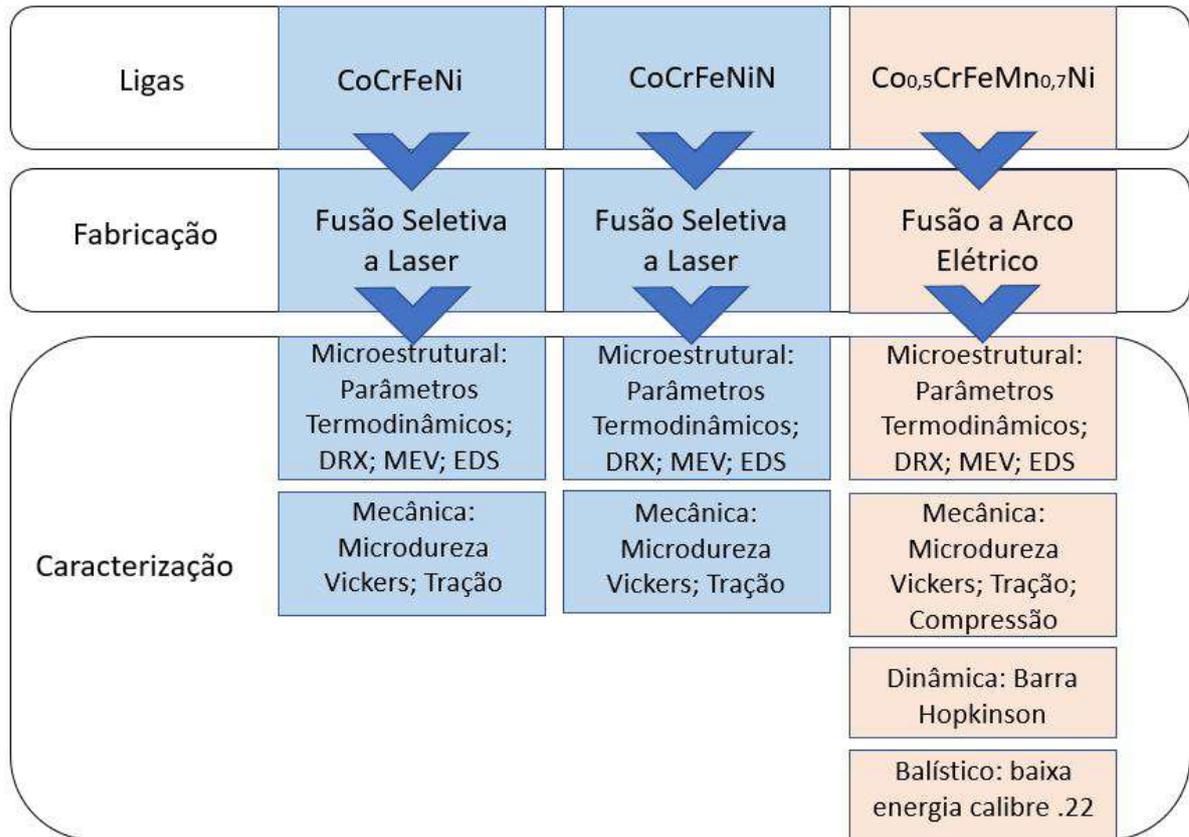


Figura 32 – Fluxograma das atividades desenvolvidas ao longo dessa tese.

Fonte: Autoria própria

4.1 Materiais

Para o desenvolvimento deste trabalho foram produzidas três diferentes LAEs. A liga $Co_{0,5}CrFeMn_{0,7}Ni$ foi fundida em forno de fusão a arco elétrico, localizado no Laboratório de Propriedades Mecânicas – PROPMEC, na Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, usando como matéria prima elementos com alta pureza, $\geq 99,8\%$. Antes da fusão do material, uma pastilha de zircônio é fundida para capturar oxigênio que ainda esteja presente na atmosfera do forno e, conseqüentemente, minimizar efeitos de oxidação durante a fusão da liga. O lingote foi refundido pelo menos 5 vezes, sendo girado o lado entre cada fusão para garantir uma maior homogeneidade química. A liga $Co_{0,5}CrFeMn_{0,7}Ni$ foi produzida em atmosfera inerte de

argônio (pureza Ar: 99,995%; PT \approx 800 mbar). A FIG.33 apresenta o forno de fusão a arco elétrico utilizados, bem como a liga durante fusão e como fundida.

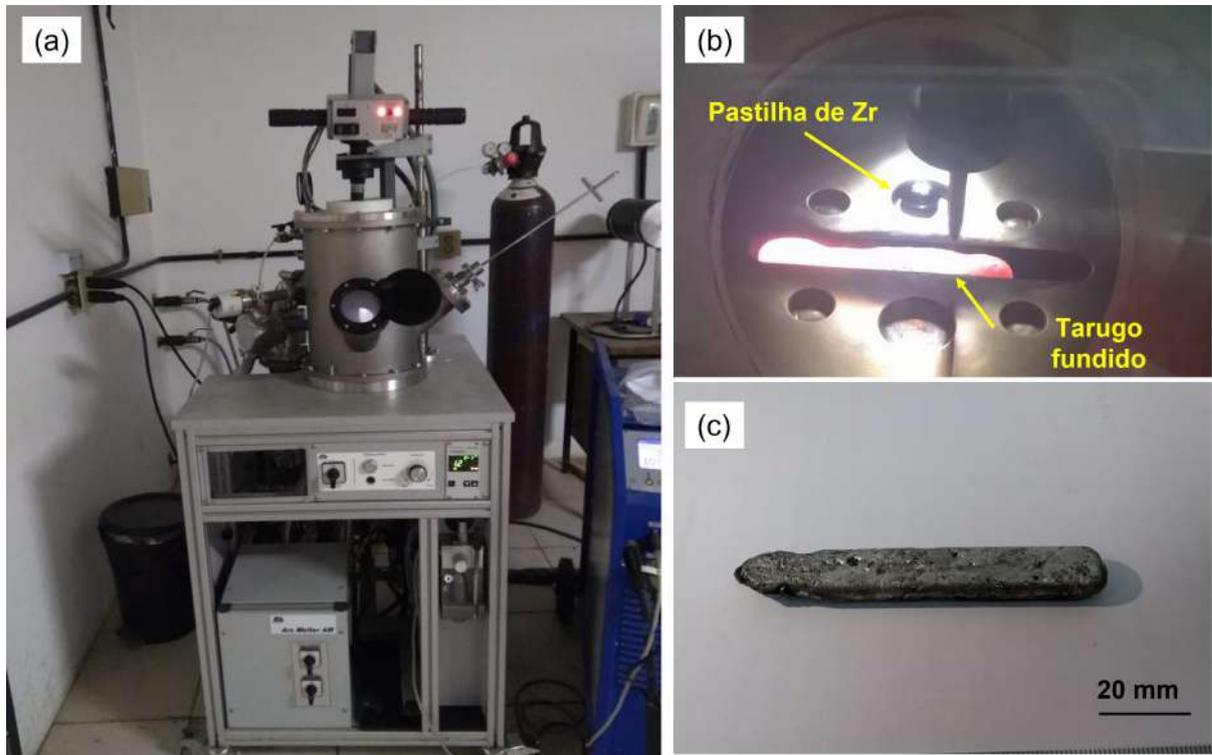


Figura 33 – Fabricação da liga $Co_{0,5}CrFeMn_{0,7}Ni$ pela técnica de fusão a arco elétrico.

Fonte: Autoria própria

Por sua vez, as ligas CoCrFeNi e CoCrFeNiN foram produzidas utilizando a estrutura do Nano Engineering Materials Research Center – NEMRC, na University of California San Diego – UCSD. Ambas as ligas foram produzidas usando a técnica de fusão em leito de pó, em um equipamento de fusão seletiva a laser (FSL). Pós pré-ligados, esféricos e com tamanho médio de partícula de aproximadamente $18 \mu m$, das ligas CoCrFeNi e CoCrFeNiN foram utilizados como matéria prima e foram fundidos em atmosfera rica em Ar + N₂ para evitar a oxidação das ligas. As ligas foram produzidas na forma de gravatinha, conforme mostrado na FIG.34, e, posteriormente, passaram por um tratamento térmico de alívio de tensões a 450 °C por 2 h. A TAB.1 apresenta os parâmetros empregados na técnica de FSL e a TAB.2 apresenta a composição, em percentagem atômica, dos pós pré-ligados utilizados.

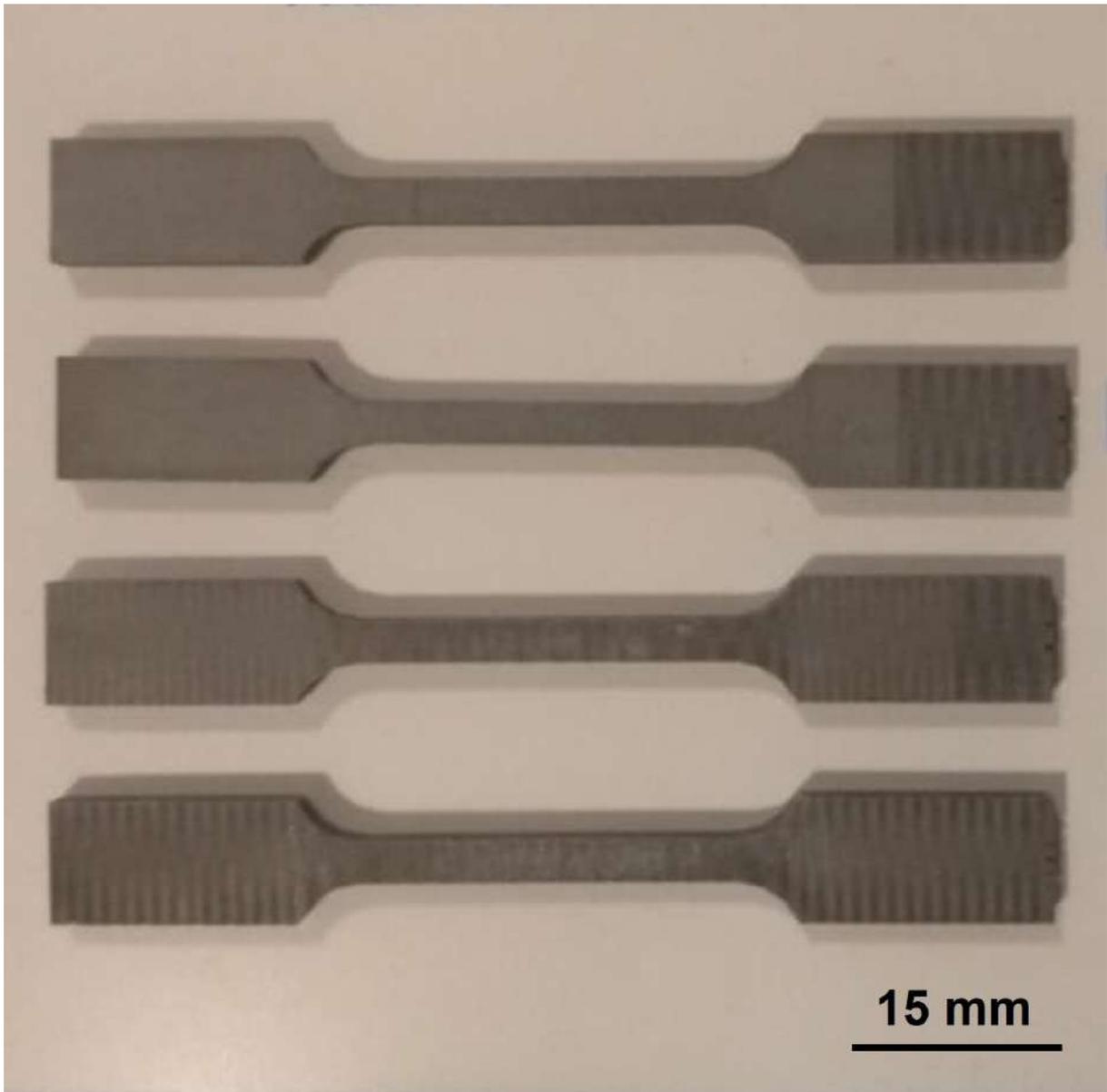


Figura 34 – Ligas CoCrFeNi e CoCrFeNiN produzidas por SLM na forma de gravatinha.

Fonte: Autoria própria

Tabela 1 – Parâmetros empregados na SLM das ligas *CoCrFeNi* e *CoCrFeNiN*.

Potência do laser	Velocidade de varredura	Tamanho do feixe	Espessura de camada
400 W	1200 mm/s	120 μm	30 μm

Fonte: Autoria própria

Tabela 2 – Composição %at. dos pós pré-ligados.

Liga	Co	Cr	Fe	Ni	N	O
<i>CoCrFeNi</i>	23,4	23,8	26,4	26,3	< 0,1	< 0,1
<i>CoCrFeNiN</i>	23,0	24,5	26,3	24,6	1,5	< 0,1

Fonte: Autoria própria

4.2 Caracterização microestrutural e mecânica

Para investigação da microestrutura e resposta mecânica das LAEs produzidas diversas técnicas foram empregadas que incluem difração de raios X - DRX, microscopia eletrônica de varredura – MEV, além de ensaios mecânicos para medida de propriedades.

4.2.1 Preparação metalográfica

Amostras foram cortadas a partir das ligas produzidas, embutidas a frio com resina termofixa e lixadas com lixas de carbetto de silício em sequência granulométrica de 320, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1500 e 2000 mesh. Posteriormente essas amostras foram polidas mecanicamente com panos em suspensão de alumina 1, 0,3 e 0,05 μm até que a superfície das amostras estivesse espelhada e sem a presença de arranhões. A verificação da ausência de arranhões foi realizada em microscópio ótico, no modo campo escuro, em aumentos de até 100x. Caso ainda fossem observadas muitas as regiões com arranhões, a amostra retornava para etapa de polimento anterior. Os equipamentos de máquinas de corte, lixadeiras e politrizes utilizada ao longo do desenvolvimento dessa tese foram, em um primeiro momento, pertencentes ao Meyers Group Laboratory - MGLab, localizado no Department of Mechanical and Aerospace Engineering, na UCSD. Posteriormente, os equipamentos pertencentes ao Laboratório de Metalografia, no IME, foram usados.

Para as análises de tamanho médio de grão foi utilizado o software *analiSIS Auto*, onde a partir de imagens de microscopia óptica foi realizada a contagem de interceptos através de uma malha pré-definida pelo programa. A contagem desses pontos resulta no valor médio do tamanho de grão. Foram realizadas medições em quatro regiões diferentes em cada amostra e, posteriormente, calculado a média e o desvio padrão.

4.2.2 Análise por Difração de Raios X

Os ensaios de DRX foram realizados no Laboratório de Difração de Raios X, no IME, com a finalidade de caracterizar a estrutura cristalina, presença das fases, bem como o parâmetro de rede das ligas produzidas. As medidas de difração de raios X foram realizadas em difratômetro

da marca PANalytical X'Pert PRO MRD. As condições de empregadas na aquisição do padrão de difração das ligas investigadas estão apresentadas na TAB.3.

Tabela 3 – Parâmetros experimentais empregados na análise de DRX

Radiação	Co K α ($\lambda = 1,78901 \text{ \AA}$)	Varredura	40° - 120°
Filtro	Fe (0,016 mm)	Varição do ângulo	0,02°
Voltagem do tubo	40 kV	Tempo por passo	1 s
Corrente do tubo	45 mA	-	-

Fonte: Autoria própria

4.2.3 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura

O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi da marca FEI, modelo Quanta 250 FEG. Tal microscópio conta com um detector de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) acoplado que permitiu a caracterização semiquantitativa da composição química das ligas investigadas, bem como o mapeamento elementar das ligas produzidas. Foram adquiridas imagens com magnitudes que variaram de 200 a 10000 x utilizando detectores de elétrons secundários (SE) e elétrons retroespalhados (BSE). Os seguintes parâmetros que foram empregados são: tensão de 10 ou 20 kV; distância de trabalho entre 10 e 20 mm; e spot size entre 4,5 e 5. Esse modelo de MEV foi utilizado Laboratório de Microscopia Eletrônica, no IME. Foi utilizado, também, o microscópio eletrônico de varredura, JEOL modelo JSM-6460LV, pertencente ao Laboratório de Microscopia Eletrônica da UFRJ.

4.2.4 Ensaios mecânicos

Com o intuito de avaliar as propriedades mecânicas das três diferentes ligas produzidas foram realizados ensaios de microdureza Vickers e ensaios de tração.

O ensaio de microdureza Vickers foi realizado em um microdurômetro Shimadzu série HMV-G com auxílio do software AVPAK, seguindo os procedimentos conforme a norma ASTM E92-16. Tal equipamento está localizado no Laboratório de Ensaios Mecânicos, no IME. Em cada amostra foram realizadas dez medidas de dureza, com carga de 10 kgf e tempo de penetração de 20 segundos. Após as medidas foram calculados as médias e desvio padrão.

Os ensaios de tração uniaxial foram realizados em corpos de prova (CPs) de tamanho reduzido. Os CPs foram usinados a partir dos lingotes da liga Co_{0,5}CrFeMn_{0,7}Ni produzidos e ensaiados em tração uniaxial, enquanto, as ligas CoCrFeNi e CoCrFeNiN já foram fabricadas com o formato adequado para a realização dos ensaios de tração, conforme mostrado na FIG.34. Os ensaios de tração foram realizados em máquina universal de ensaios INSTRON 5500R, em temperatura ambiente, com taxa de deformação constante de 10^{-3} s^{-1} , conforme especificado em norma ASTM E8/E8M – “Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials”.

Propriedades como tensão de escoamento, limite de resistência a tração e deformação na fratura foram determinados a partir das curvas de tensão-deformação. A tenacidade das ligas foi estimada como a área abaixo das curvas tensão-deformação de engenharia, enquanto a taxa de encruamento foi obtida através da derivada da tensão real pela deformação real a cada instante de deformação.

O ensaio de compressão uniaxial foi realizado em amostras da liga $\text{Co}_{0,5}\text{CrFeMn}_{0,7}\text{Ni}$, a fim de verificar as propriedades da liga, em particular o limite de escoamento, em deformações compressivas em condições quase estáticas para comparação com os resultados dinâmicos obtidos no ensaio da barra Hopkinson. Realizaram-se os ensaios em compressão uniaxial em três corpos de prova de cada material até o limite da célula de carga na máquina universal de ensaios. O ensaio, realizado no MGLab na UCSD, utilizou corpos de prova cilíndricos com dimensões de 4 mm de altura por 4 mm de diâmetro, ilustrados na FIG.35, usinados a partir do tarugo da liga $\text{Co}_{0,5}\text{CrFeMn}_{0,7}\text{Ni}$ para serem ensaiados em condições quase estáticas e dinâmicas.

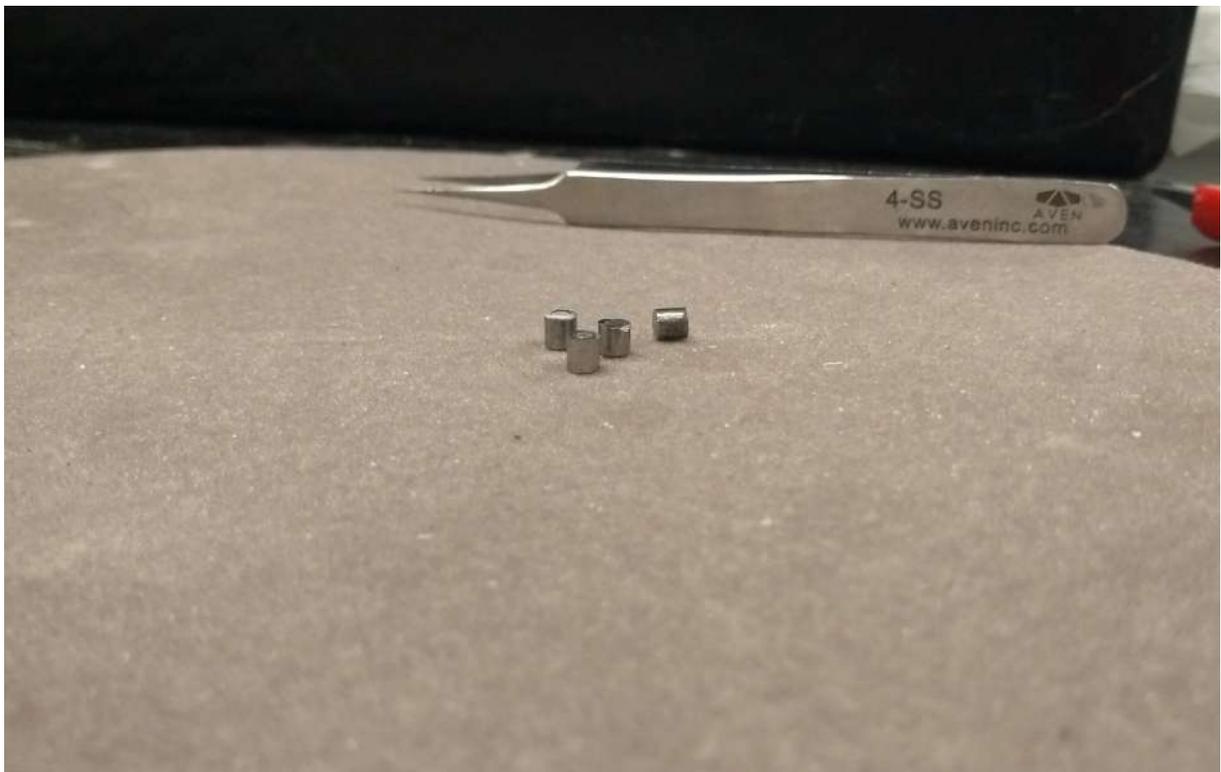


Figura 35 – CPs usinados a partir da liga $\text{Co}_{0,5}\text{CrFeMn}_{0,7}\text{Ni}$ para ensaios quase estáticos e dinâmicos.

Fonte: Autoria própria

4.3 Caracterização do comportamento dinâmico

A avaliação do comportamento dinâmico das LAEs foi realizada em taxas de deformação da ordem de 10^3 s^{-1} , em temperatura ambiente, em um ensaio em uma barra Hopkinson

de compressão instalada no MGLab, na UCSD. A barra Hopkinson possui barras incidente, transmissora e impactador com as seguintes dimensões: 12,7 mm de diâmetro e comprimentos de, respectivamente, 121,9 mm, 121,9 mm e 45,7 mm. Todas as três barras são fabricadas de aço Maraging C350 de alta resistência mecânica ($\sigma_e \approx 2,5$ GPa). O aço Maraging foi apropriadamente escolhido para que as três barras permaneçam elásticas enquanto o corpo de prova carregado em compressão sofra uma determinada deformação plástica sob altas taxas de deformação. A FIG.36 apresenta os aparatos experimentais utilizados para esse ensaio. Um conjunto de extensômetros lineares da marca Omega Engineering modelo SDG- 6/120-LY11 foram utilizados para a captação das deformações. Os extensômetros foram colocados exatamente na parte central da barra incidente e também na barra de transmissão. Um amplificador condicionador de sinais da marca Vishay Measurements Group modelo 2310B foi usado para gravar os sinais recebidos a partir dos extensômetros.

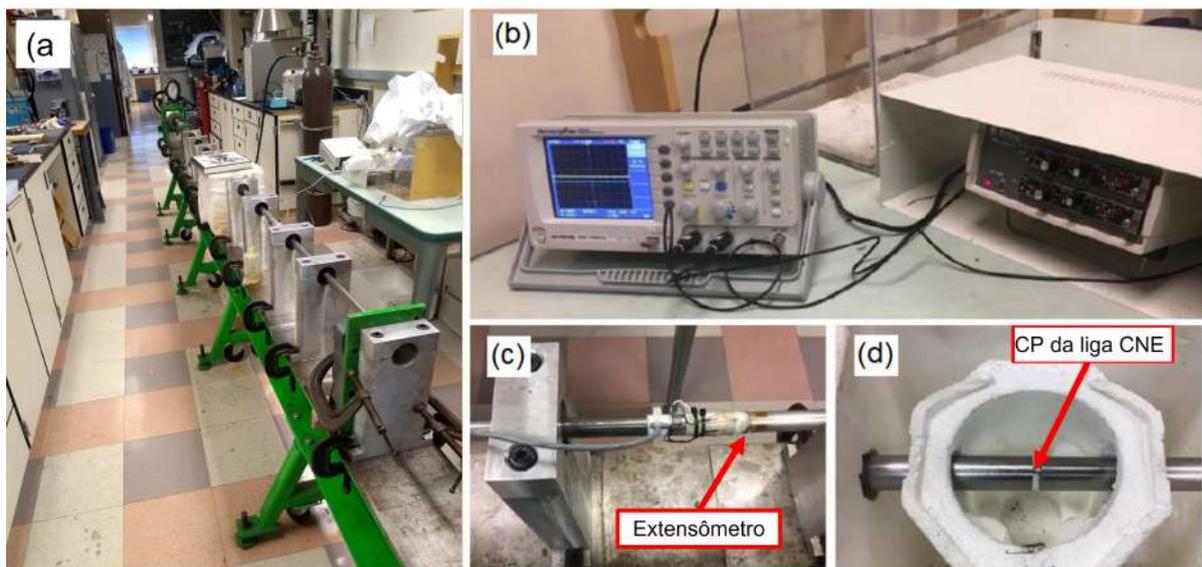


Figura 36 – Aparato experimental para ensaio de compressão dinâmica na barra Hopkinson.

Fonte: Autoria própria

Foram usinados 6 CPs cilíndricos a partir do lingote da liga $\text{Co}_{0,5}\text{CrFeMn}_{0,7}\text{Ni}$, conforme ilustrado na Figura 3.4, para a realização dos ensaios. Três desses CPs foram ensaiados em condições quase estáticas ($\epsilon = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) e comparados com os outros três que foram ensaiados em condições dinâmicas ($\epsilon = 1,6 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$). Não existem regras gerais para a confecção destes CPs, no entanto dimensionamento desses CPs deve ser feito visando minimizar de efeitos de inércia e atrito, para atingir um estado de deformação uniforme por todo CP. Desta forma, antes do início do ensaio cada corpo de prova foi centralizado entre a barra incidente e de transmissão onde sobre ambas às superfícies de cada corpo de prova foi colocado uma fina camada de vaselina.

A calibração da barra Hopkinson foi realizada antes de cada conjunto de amostras ensaiadas ou a cada troca de extensômetros. A calibragem é, geralmente, feita em um ensaio em “branco”, onde há o lançamento da barra de impacto diretamente sobre a barra incidente, a qual está em contato com a barra de transmissão, com a ausência de corpo de prova entre elas. Como no teste de calibração a barra de transmissão está diretamente em contato com a barra incidente, assim um pulso incidente completo deverá aparecer no sinal captado pela barra de transmissão, sem haver qualquer pulso refletido. Se por acaso houver um desalinhamento entre a barra incidente e a de transmissão, um pulso refletido é gerado e o perfil do pulso transmitido desvia daquele pulso incidente obtido. Ambas as situações são apresentadas na FIG.37 (92).

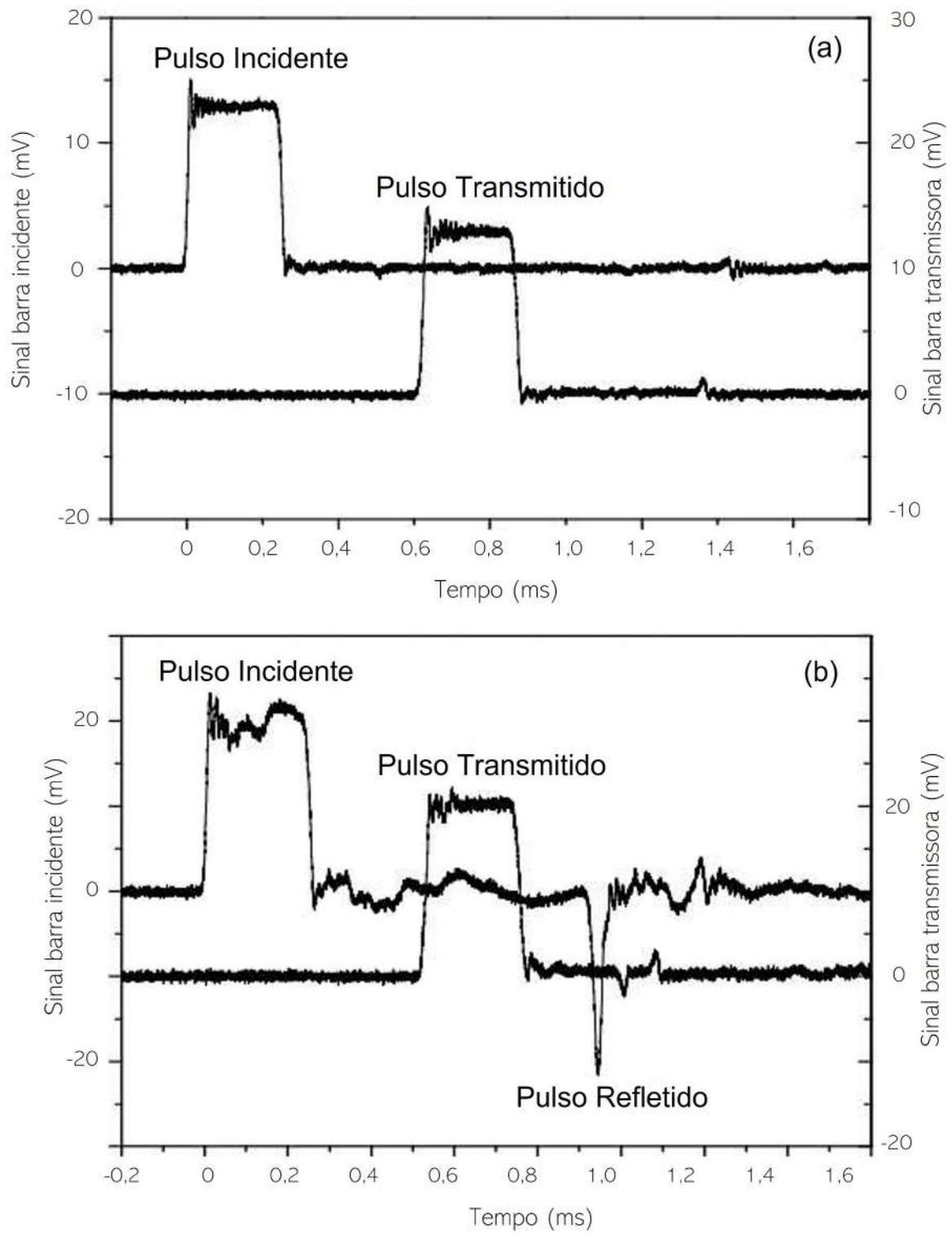


Figura 37 – Possíveis respostas da calibração da barra Hopkinson.

Fonte: Adaptado de (92)

4.4 Ensaio balístico de baixa energia

Os ensaios balísticos têm como objetivo verificar a habilidade do material absorver energia cinética durante um impacto balístico. A FIG.38 (a) - (c) apresentam a estruturação do ensaio, bem como os aparatos experimentais utilizados para esse ensaio. Essa linha de disparo está instalada no Laboratório de Ensaio Balísticos, no IME.

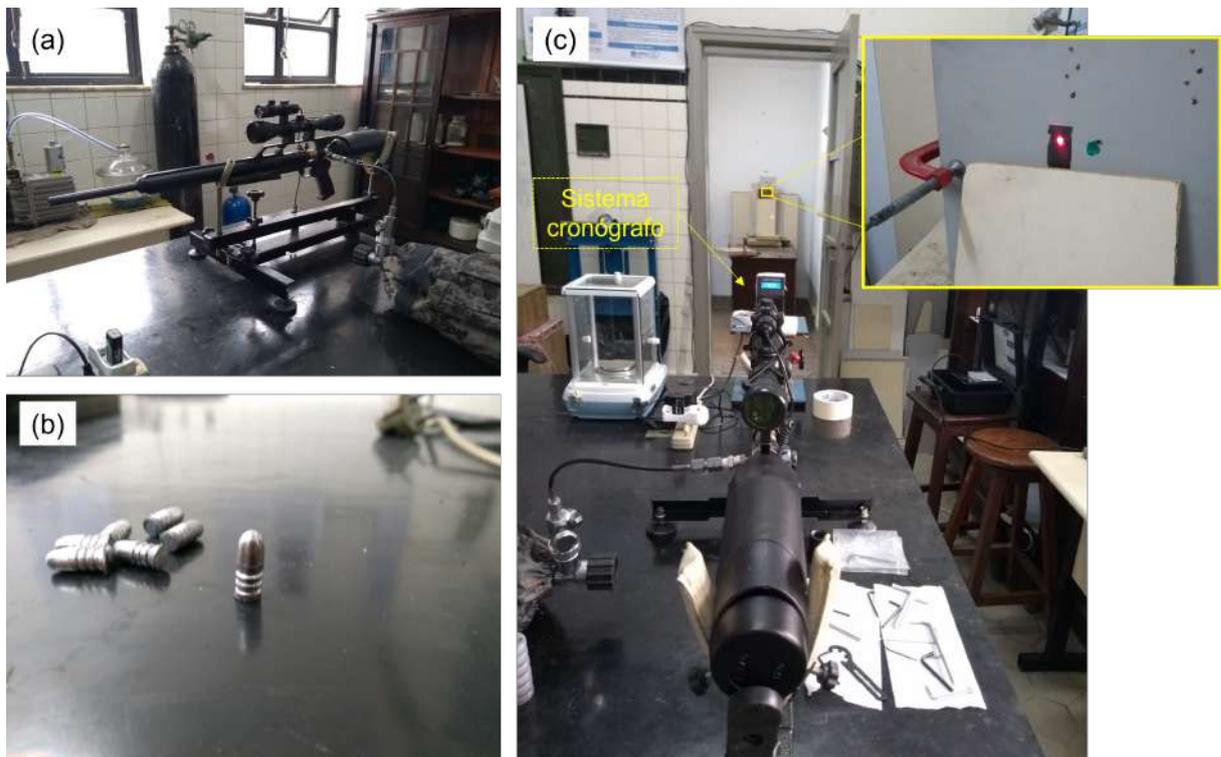


Figura 38 – Aparato experimental para ensaio de balístico preliminar.

Fonte: Autoria própria

A FIG.38 (a) destaca o rifle de ar comprimido Gunpower SSS equipado com supressor de ruídos padrão armas e sistema ótico composto de luneta Hawke HK3072 e mira laser de 100 mW utilizado para a realização dos disparos. A FIG.38 (b) apresenta a munição de chumbo calibre .22 utilizada como projétil do ensaio balístico. Por fim, a FIG.38 (c) apresenta a vista posterior do ensaio, destacando com inset o aparato onde é colocada a amostra (alvo) e com setas o sistema de cronógrafos balísticos (air Chrony MK3 e ProChorno Pal) usados para determinar os valores de velocidade do projétil e energia cinética inicial. A TAB.4 apresenta os parâmetros adotados neste ensaio.

Tabela 4 – Parâmetros empregados no ensaio balístico preliminar

Material do projétil	Chumbo
Massa do projétil (g)	$3,27 \pm 0,03$
Velocidade inicial do projétil (m/s)	$271,6 \pm 17,5$
Energia cinética (J)	$129,6 \pm 3,4$
Pressão no cilindro (Bar)	310
Distância entre provete e alvo (m)	5

Fonte: Autoria própria

Para esse ensaio foi confeccionada uma placa plana da liga $\text{Co}_{0,5}\text{CrFeMn}_{0,7}\text{Ni}$, com 1 mm de espessura, utilizando um laminador piloto a frio pertencente ao laboratório de tratamentos termomecânicos, no IME. Essa placa foi, então, investigada em condição de múltiplos disparos. Essa condição foi inspirada nas normas NIJ de avaliação de materiais resistentes ao impacto balístico. Neste tipo de norma 6 sucessivos disparos são realizados contra o material alvo e é medida a profundidade de penetração de cada um desses disparos. O ensaio balístico realizado na liga realizou quatro sucessíveis disparos contra o CP e a energia cinética absorvida, bem como a indentação causada em material de referência (placa de MDF) foram medidos após cada disparo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Ligas *CoCrFeNi* e *CoCrFeNiN*

5.1.1 Microestrutura

5.1.1.1 Critério de formação de fases

A TAB.5 apresenta o resultado dos cálculos termodinâmicos para o critério de formação de fases das ligas *CoCrFeNi* e *CoCrFeNiN*.

Tabela 5 – Parâmetros termodinâmicos para formação de fases para as ligas *CoCrFeNi* e *CoCrFeNiN*.

Liga	ΔS_{mix} (J/K.mol)	ΔH_{mix} (kJ/mol)	Ω	δ (%)	CEV
<i>CoCrFeNi</i>	11,56	-3,75	5,72	0,297	8,25
<i>CoCrFeNiN</i>	11,75	-8,63	2,49	7,055	8,20

Fonte: Autoria própria

Como era de se esperar, os cálculos de entropia de mistura mostram que ambas as ligas não se enquadram na definição sugerida para LAEs, apresentando valores de 1,39R e 1,44R, respectivamente, ou seja, ambas as ligas devem ser consideradas como ligas de média entropia (LMEs), embora do ponto de vista prático isso não apresente grande relevância conforme já fora discutido nesta tese. A determinação da entropia de mistura das ligas pode ser calculada de acordo com o modelo de solução regular estendida de Miedema. Os valores de cada um dos pares atômicos, foram obtidos conforme especificados por Takeuchi e Inoue (70). É interessante verificar como a adição de 1.5 % at. de N impacta na entalpia de mistura da liga. Isso pode ser relacionado com a grande afinidade do N em formar compostos, especialmente com Cr e Fe, o que pode ser verificado pelos valores muito negativos de ΔH_{mix}^{AB} de -107 e -87 kJ/mol, respectivamente. A competição entre entalpia e entropia, verificada pelo parâmetro Ω , aponta que ambas as ligas deverão apresentar uma única microestrutura de SS, enquanto o $CEV \geq 8$, calculado para ambas as ligas, sugere que ambas as ligas deverão, preferencialmente, se cristalizar com uma estrutura do tipo CFC. Isso era esperado para a liga *CoCrFeNi*, que é reconhecidamente uma LAE com estrutura CFC estável em uma grande faixa de temperaturas, apesar de algumas instabilidades microestruturais já terem sido relatadas em condições específicas de recozimento (93) (94). Essa grande estabilidade da liga *CoCrFeNi* faz com que ela seja considerada como matriz para o desenvolvimento de novas LAEs nos últimos anos. Curiosamente, apesar de grande parte dos parâmetros de critérios de formação de fases também sugerir uma estrutura única de

solução sólida CFC ser observada para a liga com adição de N, o parâmetro $\delta \geq 6,6\%$ indica que uma única SS pode não ser obtida para essa liga. Trata-se de um resultado interessante, e não tão óbvio quanto pode se pensar. Átomos muito pequenos como H, B, C e N quando incorporados em ligas e em determinadas condições podem dar origem a compostos tais como MX, M_2X , MX_2 e M_6X , onde M pode ser Zr, Ti, V, Cr e entre outros. Liu e colaboradores (95) investigaram o efeito da adição de B, até 1,5 at.%, na liga CoCrFeNi. Além de promover o refino da microestrutura com o aumento da percentagem atômica de B, os pesquisadores verificaram a precipitação de segundas fases do tipo M_2B . Similarmente, Guo e colaboradores (96) observaram que a adição de C em proporções de até 0,9 at.% na LAEs CoCrFeMnNi resultou na precipitação de segundas fases do tipo $M_{23}C_6$ especialmente rica em Cr e Mn. Os autores afirmam que o carbono, localizado nos sítios intersticiais, podem aumentar a distorção da rede induzindo assim a instabilidade microestrutural dessa liga. A estabilidade de fases e formação de precipitados são altamente dependentes do processamento e, portanto, processamentos que favoreçam a ocorrência de grande densidade de defeitos podem resultar nessa instabilidade microestrutural (97) (98) (99). De fato, o processamento empregado na produção da liga CoCrFeNiN investigada nesta tese, i.e. FSL, comumente resulta em microestruturas com uma grande quantidade de defeitos associados. Por isso, pode ser que em determinadas condições, a liga CoCrFeNiN possa dar origem a compostos intermetálicos ricos em Cr e N, embora a maior parte dos cálculos termodinâmicos sugiram o contrário. Garcia Filho e colaboradores (100) afirmam, em recente artigo de revisão sobre o assunto, que os parâmetros que afetam a previsão de fases em ligas de alta ou média entropia ainda são vistos como incertos, dado a falta de generalização desses parâmetros que pode ser associada com o entendimento dos efeitos principais, principalmente no que tange a competição entre parâmetros termodinâmicos. Ademais, eles ainda discutem que um único critério ou combinação deles não é 100% eficaz em determinar a estrutura dessas ligas e desta forma a realização de trabalhos experimentais se fez fundamental.

5.1.1.2 Difração de raios X

A análise de difração de raios X (DRX) dessas ligas foi realizada para verificar a microestrutura e ter a confirmação ou não que elas se solidificam em uma única solução sólida. A FIG.39 apresenta o difratograma dessas ligas.

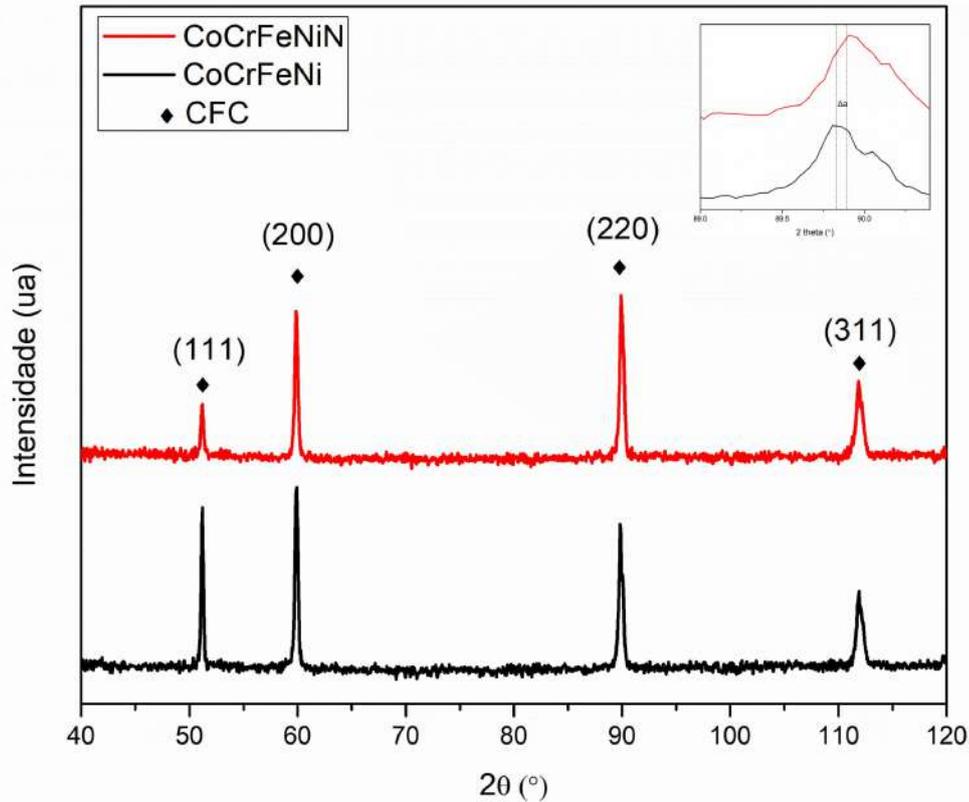


Figura 39 – Difratoograma das ligas CoCrFeNi e CoCrFeNiN.

Fonte: Autoria própria

No difratograma das ligas CoCrFeNi e CoCrFeNiN (FIG.39) os picos em 2θ em aproximadamente 51 , 60 , 90 e 112° , os únicos observados para as ligas, são associados a família de planos (111), (200), (220) e (311) típicos do padrão da estrutura CFC. Em ambos os casos, não foi observada nenhuma evidência de fases secundárias nessas amostras, o que indica que nenhuma precipitação significativa tenha ocorrido, corroborando assim com os cálculos dos critérios parâmetros de previsão de fases para as duas ligas mostrados na seção anterior. De qualquer forma, a presença de nitretos ainda poderia ser possível em LAEs dopadas com N mesmo que não se verifique evidências nos difratogramas, desde que sua fração volumétrica seja tão baixa quanto a capacidade de detecção do DRX (101).

Ainda que apenas os picos referentes a fase CFC tenham sido identificados, é possível observar uma pequena mudança nas posições 2θ para cada uma das ligas, ilustrado pelo inset da FIG.39. Tal desvio da posição ideal da rede cristalina estão relacionados a duas contribuições: uma relacionada ao equipamento de DRX e outra relacionada a amostra. Considerando que a medida do padrão de difração foi realizada no mesmo equipamento e condições, conforme

descrito anteriormente na seção de Materiais e Métodos, é possível concluir que tal variação ocorre por conta da amostra. Por sua vez, a contribuição da amostra é uma função de micro deformações, tamanho de cristalito, fatores térmicos e/ou heterogeneidade da solução sólida (102). Assim, podendo estar relacionado com o grau de deformação da rede cristalina, uma vez que o N intersticial deverá causar um acréscimo de tensionamento na já distorcida rede cristalina. A presença de nitrogênio nos sítios intersticiais da matriz CFC deve promover uma expansão do parâmetro de rede como observado, por exemplo, em aços austeníticos (103). Há uma mudança para os ângulos de difração à medida que mais nitrogênio é adicionado à matriz que corresponde a um aumento do parâmetro de rede, essa expansão causada na rede cristalina pode servir como mais uma confirmação da hipótese que o N estaria dissolvido na matriz CFC da liga CoCrFeNi e sua adição não resultou na precipitação de segundas fases. A TAB.6 apresenta o parâmetro de rede obtido pelos difratogramas, bem como os calculados pela lei de Vegard¹¹ (104).

Tabela 6 – Parâmetros de rede cristalina (a) obtido experimentalmente e calculado para as ligas CoCrFeNi e CoCrFeNiN.

Liga	Parâmetro de rede experimental (Å)	Parâmetro de rede calculado (Å)	Erro relativo (%)
<i>CoCrFeNi</i>	3,5824	3,5918	0,26
<i>CoCrFeNiN</i>	3,5849	3,5959	0,32

Fonte: Autoria própria

É possível verificar que, de fato, há um aumento do parâmetro de rede provocado pela introdução do N. No entanto, comparando os valores experimentais e calculados nota-se um erro relativo associado da ordem de $\approx 0,3\%$, ou seja, o valor calculado é relativamente consistente com o obtido experimentalmente. Por fim, a expansão relativa da constante cristalina da rede CFC para a liga CoCrFeNi após a introdução do N é consistente com o observado para outras LAEs e aços inoxidáveis com a adição de elementos intersticiais, conforme pode ser verificado na FIG.40.

¹¹ A lei de Vegard é uma regra empírica aproximada para o cálculo do parâmetro de rede de soluções sólidas de modo que $a_{cal} = \sum_{i=1} a_i c_i$

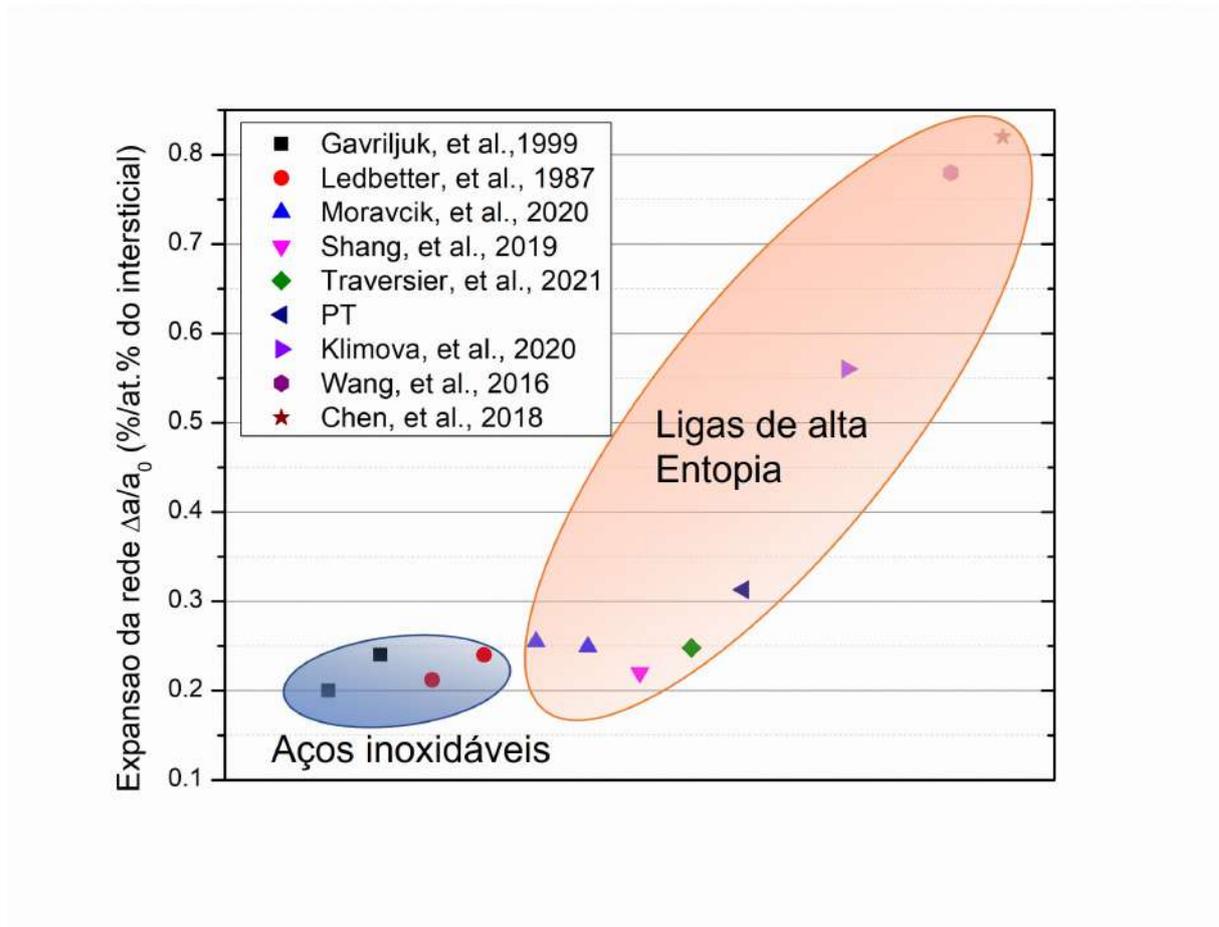


Figura 40 – Expansão relativa da constante cristalina da rede CFC para diferentes LAEs e aços inoxidáveis com a adição de elementos intersticiais.

Fonte: Autoria própria

A FIG.40 ilustra uma tendência das LAEs com adição de intersticiais de apresentar maiores expansões relativas da rede cristalina em comparação com aquelas apresentadas pelos aços inoxidáveis. Isso pode estar relacionado com os efeitos principais das LAEs mas também com outros efeitos como, por exemplo, ordenamento de curto alcance (105) (106). No entanto, as razões exatas pelas quais essa expansão seria maior em uma matriz de solução sólida complexa ainda não são totalmente compreendidas.

5.1.1.3 Microscopia

As FIG.41 e FIG.42 apresentam o mapeamento elementar obtido por EDS para as duas ligas, respectivamente, CoCrFeNi e CoCrFeNiN.

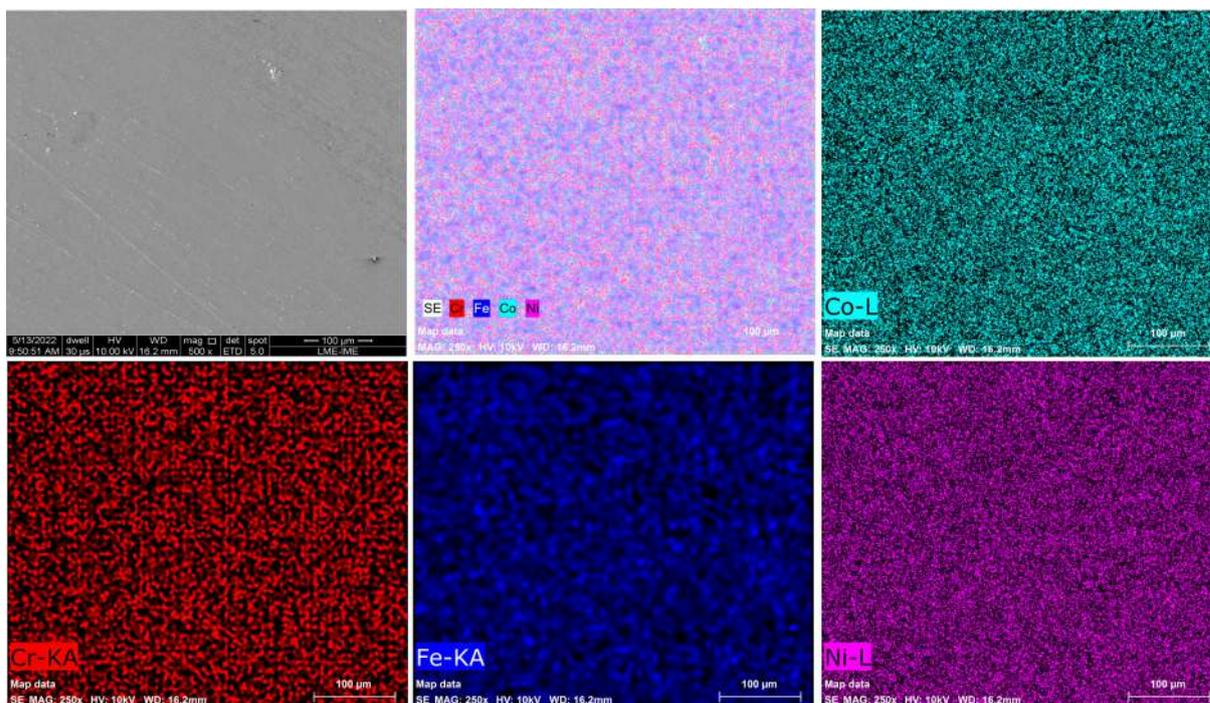


Figura 41 – Mapeamento elemental por EDS da liga CoCrFeNi.

Fonte: Autoria própria

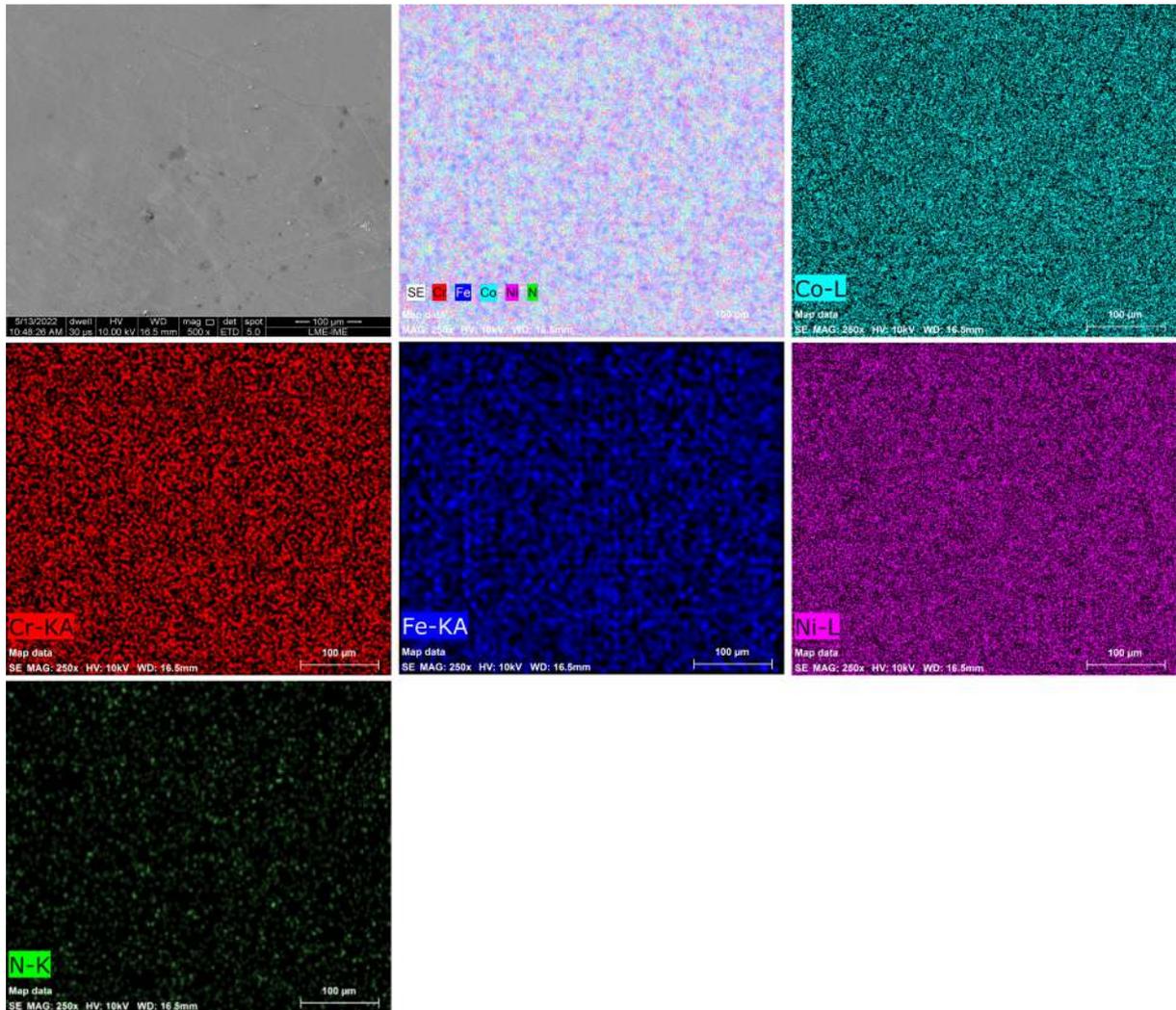


Figura 42 – Mapeamento elemental por EDS da liga CoCrFeNiN.

Fonte: Autoria própria

Esse resultado corrobora com os resultados anteriores, DRX e cálculo de parâmetros termodinâmicos, mostrando que os elementos estão aleatoriamente dispersos e que nenhum indício de segregação ou aglomerados foi observado. Ou seja, uma distribuição homogênea dos elementos foi alcançada inclusive para o N que se encontra em solução sólida com a matriz. A FIG.43 apresenta a análise quantitativa de elementos obtida para ambas as ligas.

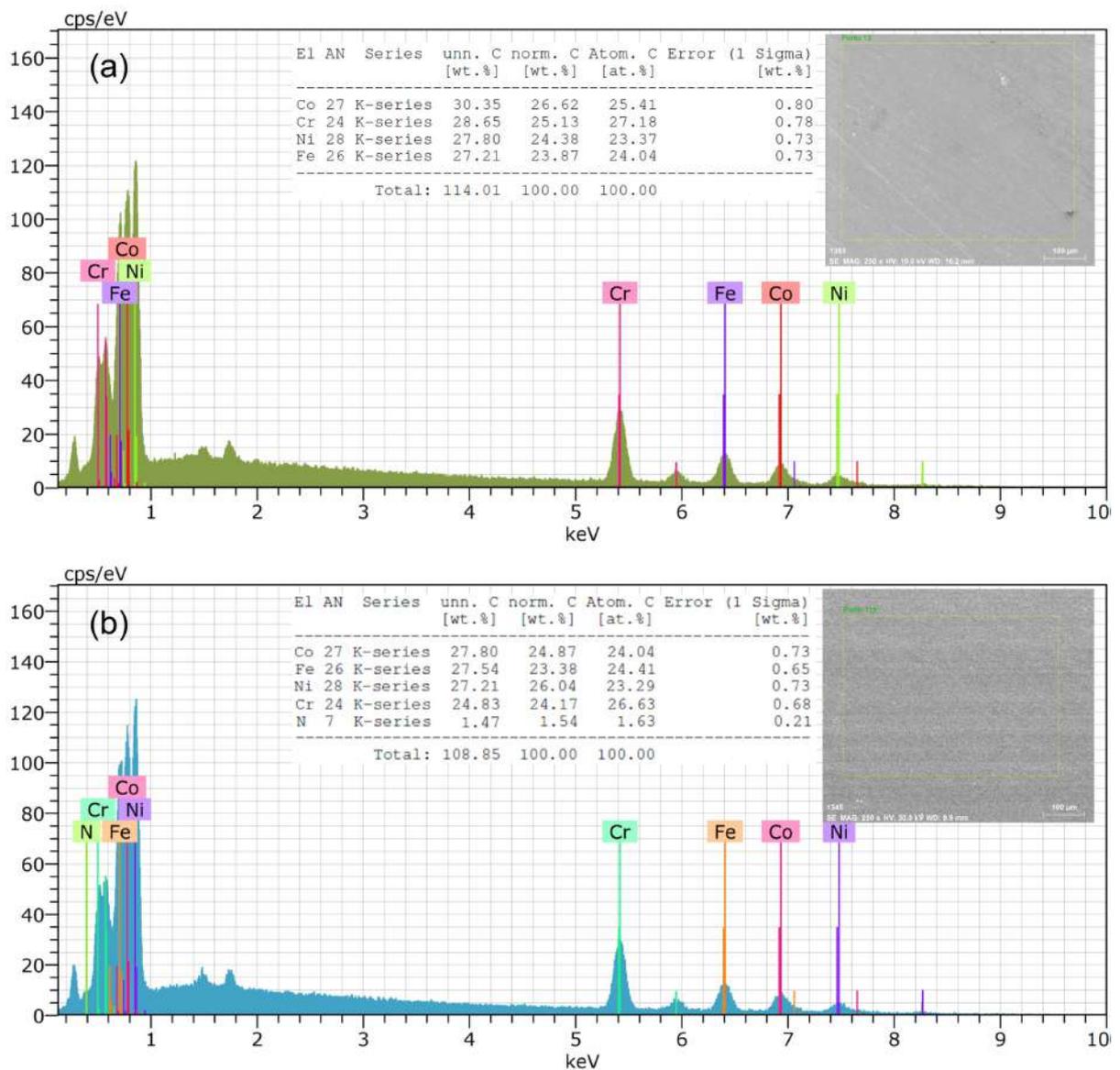


Figura 43 – Análise quantitativa de elementos obtida por EDS para ambas as ligas.

Fonte: Autoria própria

É possível verificar que os valores de at.% dos elementos que formam as ligas se encontram na faixa esperada para as ligas produzidas. A análise de EDS muitas vezes é vista como uma análise semiquantitativa para verificação da composição química de determinado material, pois por conta da janela de Be usada no detector, elementos com baixo peso atômico acaba tendo erros associados à sua detecção (107). No entanto, os resultados obtidos por essa técnica foram consistentes com o que era esperado, mostrando que os elementos principais que compõe esses LAEs, i.e. Co, Cr, Fe, Ni, se apresentam em proporções quase equiatomicas em ambas as ligas.

A medida do tamanho de grão médio revelou uma relativa diferença entre as ligas

CoCrFeNi e CoCrFeNiN. Enquanto a liga CoCrFeNi exibe um tamanho médio de grão da ordem de $64,54 \pm 10,61 \mu\text{m}$, a liga com adição de N apresentou um tamanho médio de grão mais refinado, $43,46 \pm 8,73 \mu\text{m}$. Esse refino de grão pode ser um efeito diretamente associado a introdução de nitrogênio intersticial na liga CoCrFeNi, assim como é observado para outras LAEs com adição de N (108) (109) (110). Tal microestrutura mais refinada, aliada ao efeito endurecedor intersticial do N pode resultar em propriedades mecânicas superiores, conforme será discutido a seguir.

5.1.2 Comportamento Mecânico

5.1.2.1 Microdureza Vickers

Foi medida a microdureza Vickers para as amostras de LAEs CoCrFeNi e CoCrFeNiN e a TAB.7 apresenta a média e desvio padrão.

Tabela 7 – Microdureza Vickers média e desvio padrão para as ligas CoCrFeNi e CoCrFeNiN.

Liga	Microdureza Vickers Média (HV)	Desvio Padrão
<i>CoCrFeNi</i>	282,5	4,7
<i>CoCrFeNiN</i>	295,8	5,4

Fonte: Autoria própria

A microdureza Vickers média para a liga dopada com N, como esperado, mostrou-se maior do que o medido para liga CoCrFeNi em aproximadamente 5%. Tal incremento de dureza pode ser explicado pelo aumento da distorção de rede causado pela solução sólida do N na matriz, o que dificulta a movimentação de discordâncias e, conseqüentemente, resulta no aumento da resistência e dureza da liga (111). De fato, a distorção da rede é influenciada, principalmente, pela diferença de tamanho atômico (δ) entre os elementos que compõe a liga. Como os valores do raio atômico de Co, Cr, Fe e Ni são muito semelhantes 0,1251, 0,1249, 0,1241 e 0,1246 nm, respectivamente, δ é baixo, ao passo que o baixo raio atômico do N, 0,053 nm, faz com que o valor de δ para a liga com adição desse elemento seja muito maior, mesmo em baixas concentrações como as empregadas nesta tese, i.e. 1,5 at.%. Desta forma, o aumento da microdureza Vickers pode estar diretamente associado aos efeitos da introdução de N nos interstícios da matriz CoCrFeNi tais como aumento da densidade de empacotamento do cristal e distorção da rede cristalina CFC. Outro ponto que chama atenção é que os valores de microdureza Vickers medidos para liga CoCrFeNi são maiores do que aqueles usualmente relatados na literatura, conforme apresentado na TAB.8.

Tabela 8 – Comparação de microdureza Vickers da liga CoCrFeNi produzida por diferentes métodos.

Microdureza Vickers (HV)	Método de fabricação	Referência
282,5 ± 4,7	FSL	Presente trabalho
145	Fusão a arco elétrico	(112)
160	Fusão a arco elétrico	(113)
141	Fusão a arco elétrico	(114)
210	MA + Sinterização assistida por corrente elétrica	(115)
283	FSL	(115)
220	FSL	(116)
205	FSL	(117)
238	FSL	(117)

Fonte: Autoria própria

Esse comportamento pode estar diretamente relacionado com o método de fabricação empregado na liga, FSL. O aumento significativo da dureza das ligas produzidas através de técnicas de manufatura aditiva em comparação com outras técnicas, em particular com as amostras fundidas, pode ser relacionado com a fina microestrutura obtida durante a fabricação. Zhang e colaboradores (118) em seu artigo de revisão sobre técnicas de manufatura aditiva empregadas a LAEs, mostraram que as rápidas taxas de fusão e resfriamento na manufatura via FSL melhoraram as microestruturas das LAEs, no que diz respeito ao refinamento de grãos e aumento da densidade de discordâncias. A grande quantidade de energia usada para fundir finas camadas de pó cria grandes gradientes de temperatura e promove uma rápida solidificação, resultando em grãos mais finos (117). De fato, o potente efeito do tamanho de grão nas propriedades mecânicas das LAEs derivadas da liga Cantor, incluindo a liga CoCrFeNi, foi previamente demonstrada por Wu e colaboradores (112). Desta forma, é possível concluir que o efeito Hall-Petch devido a técnica de fabricação empregado nessa liga, combinada com a ausência de quaisquer intermetálicos frágeis ou segundas fases, conforme visto nas seções anteriores, faz com que propriedades superiores sejam obtidas.

5.1.2.2 Ensaio de tração

Ensaio de tração foram conduzidos para avaliar as propriedades mecânicas dessas duas ligas. As curvas de tensão-deformação de engenharia das ligas sem e com adição de N, CoCrFeNi e CoCrFeNiN, respectivamente são mostradas na FIG.44.

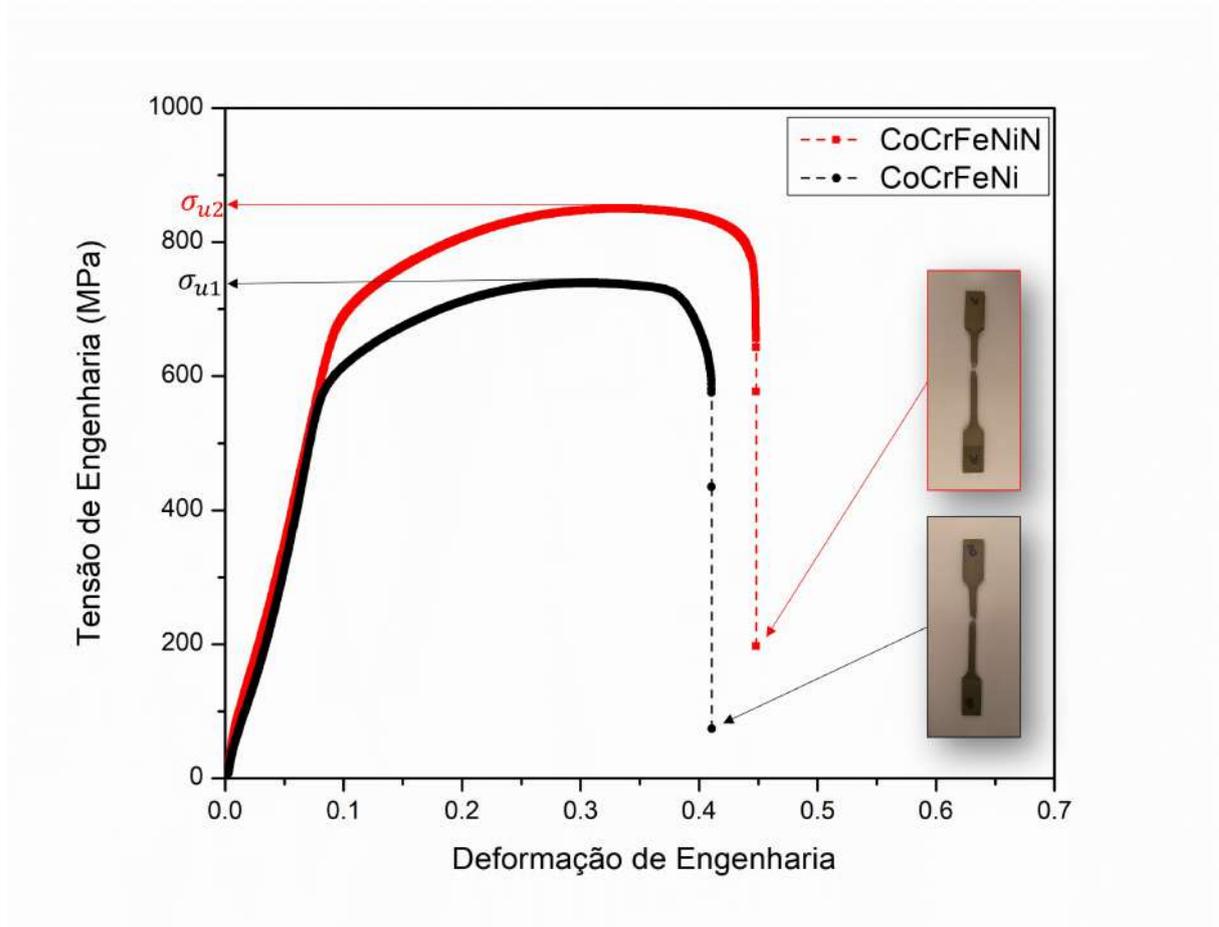


Figura 44 – Curvas de tensão-deformação de engenharia das ligas sem e com adição de N.

Fonte: Autoria própria

A liga CoCrFeNi apresenta um alto limite de escoamento de ≈ 630 MPa aliado com um alongamento à tração de 41%. Análogo com o observado na microdureza Vickers da liga, as propriedades de limite de escoamento e limite de resistência a tração se mostram bastante elevados em comparação com a liga fabricada por técnicas do estado líquido. No entanto, do ponto de vista de ductilidade verifica-se que os valores obtidos para essa liga nessa tese são comparáveis com o observado por Wu e colaboradores para a liga CoCrFeNi em determinadas condições (119), embora alongamentos específicos acima de 80% tenham sido relatados (ver TAB.12). Por sua vez, a liga com adição de N não apenas exibe uma resistência ao escoamento significativamente maior, da ordem de 720 MPa, mas também apresenta um aumento do alongamento à tração para 45% em relação a liga sem adição de N. A TAB.9 apresenta algumas das propriedades que puderam ser obtidas a partir das curvas de tensão-deformação dessas ligas.

Tabela 9 – Diferentes propriedades mecânicas derivadas das curvas de tensão- deformação para as ligas CoCrFeNi e CoCrFeNiN.

Propriedades	CoCrFeNi	CoCrFeNiN
Limite de escoamento (MPa)	631,9 ± 14,8	725,2 ± 21,1
Limite de resistência a tração (MPa)	739,3 ± 19,6	849,8 ± 28,0
Deformação na fratura (%)	41,1 ± 2,9	44,8 ± 3,3
Módulo de tenacidade (N.mm/mm ³)	252,3 ± 27,3	319,0 ± 34,7

Fonte: Autoria própria

Apesar das curvas apresentadas na FIG.44 exibirem uma clara região linear onde o módulo de Young poderia ser facilmente obtido, o que se verificou foi uma inconsistência nos valores calculados. Para os primeiros n pontos da curva tensão-deformação, onde $n < 10$, o módulo de elasticidade calculado foi na ordem de 210 GPa. Esse valor é consistente com o calculado por Laplanche e colaboradores (120) através da frequência natural de vibração de uma barra do material. No entanto, à medida que n foi aumentando os valores calculados decaíram radicalmente para o restante da região governada pela Lei de Hooke. Esse tipo de comportamento por vezes observado em materiais dúcteis e tende a dificultar a determinação do módulo de elasticidade com precisão (121). De fato, o comportamento dúctil dessas ligas ficou evidente, também, pelo aspecto de fratura. A FIG.45 apresenta a investigação de fratura dessas ligas.

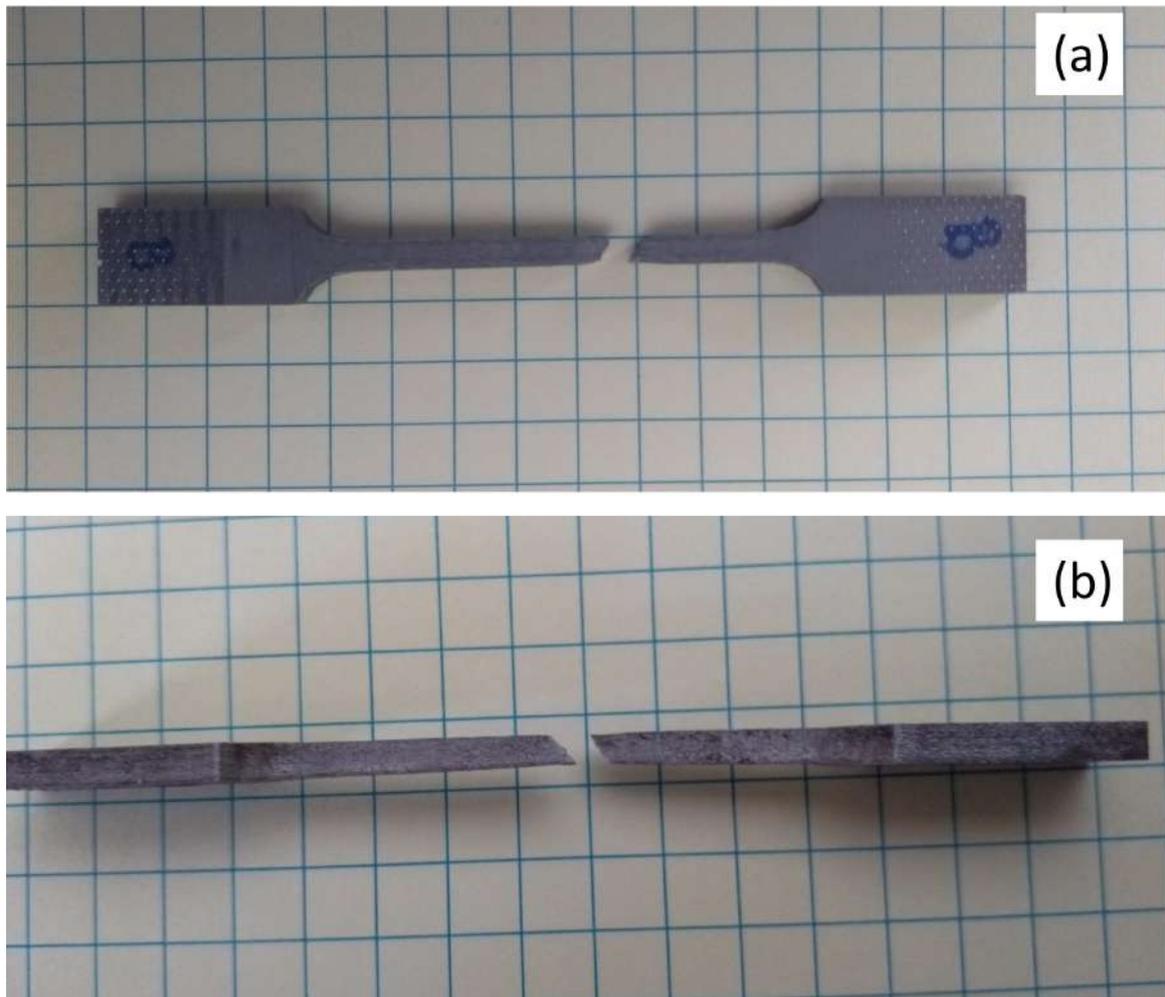


Figura 45 – Aspecto macroscópico de fratura após ensaio de tração das ligas investigadas.

Fonte: Autoria própria

O aspecto macroscópico da fratura para ambas as ligas, CoCrFeNi e CoCrFeNiN, respectivamente, fica claro, um padrão de fratura em 45° com deformação lateral que é característico de materiais CFC dúcteis. As imagens de MEV da superfície de fratura dessas ligas, FIG.46, revelam a presença de diversas microcavidades. A formação dessas microcavidades após atingido o limite de resistência a tração no ensaio de tração pode ser descrita em três estágios diferentes:

- Estágio I: formação dos primeiros núcleos de fratura;
- Estágio II: crescimento dos núcleos de fratura;
- Estágio III: união dos núcleos de fratura coalescidos e falha catastrófica do material.

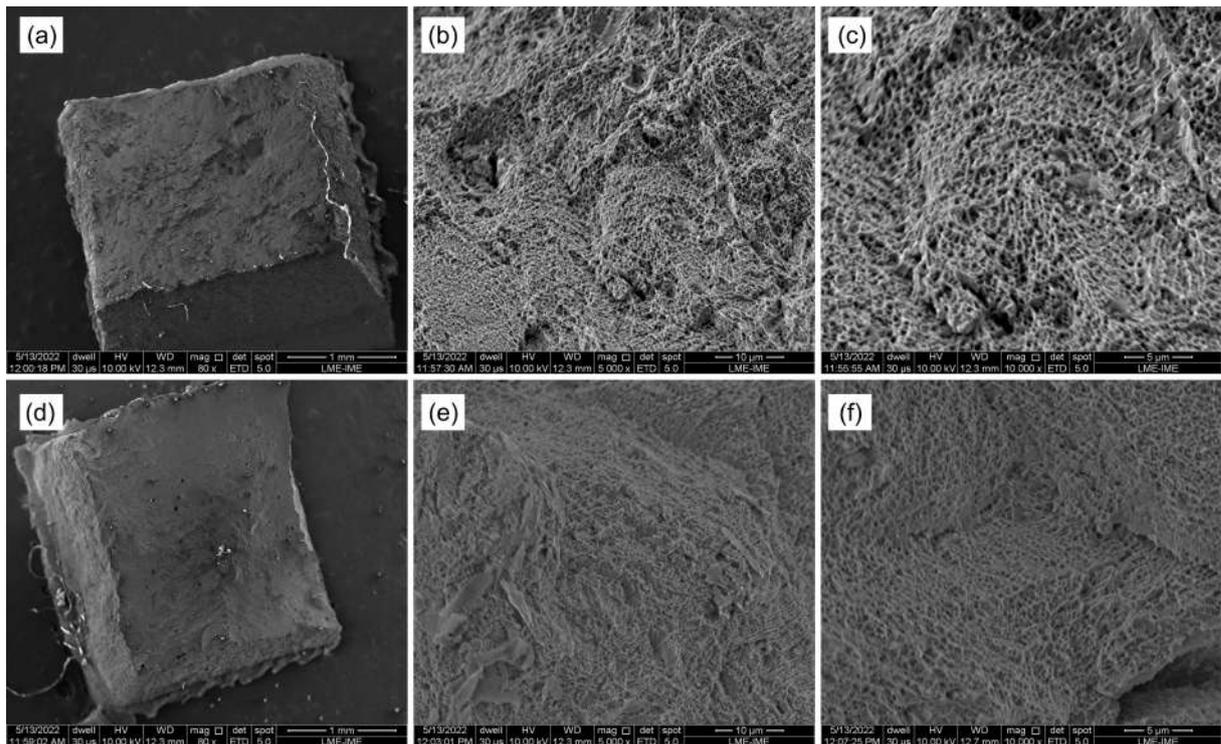


Figura 46 – MEV da superfície de fratura dessas ligas: (a)-(c) liga CoCrFeNi; (d)-(f) liga CoCrFeNiN.

Fonte: Autoria própria

Desta forma, era de se esperar que a introdução do N intersticial pudesse de alguma forma favorecer algum desses estágios, de forma a alterar o formato e/ou quantidade de dimples formados. Yan e colaboradores (122) verificaram que a liga de média entropia CoCr_xNi ($x=0, 0,5$ e 1) apresentou superfícies de fratura predominantemente dúcteis com a formação de diversas microcavidades, que tenderam a diminuir de tamanho com o aumento da fração de Cr na liga. No entanto, para as ligas CoCrFeNi e CoCrFeNiN não se observa mudanças significativas da superfície de fratura das amostras ensaiadas.

A influência do efeito da adição de N na taxa de encruamento das ligas foi investigado. Vale destacar que o encruamento em metais pode, em geral, ser associado em dois ou mais estágios (123) (124) (125). A maneira de se verificar os diferentes estágios de encruamento de um material é através da derivada da tensão pela deformação, que representa a taxa de deformação do material, a FIG.47 apresenta essa situação para as ligas CoCrFeNi e CoCrFeNiN.

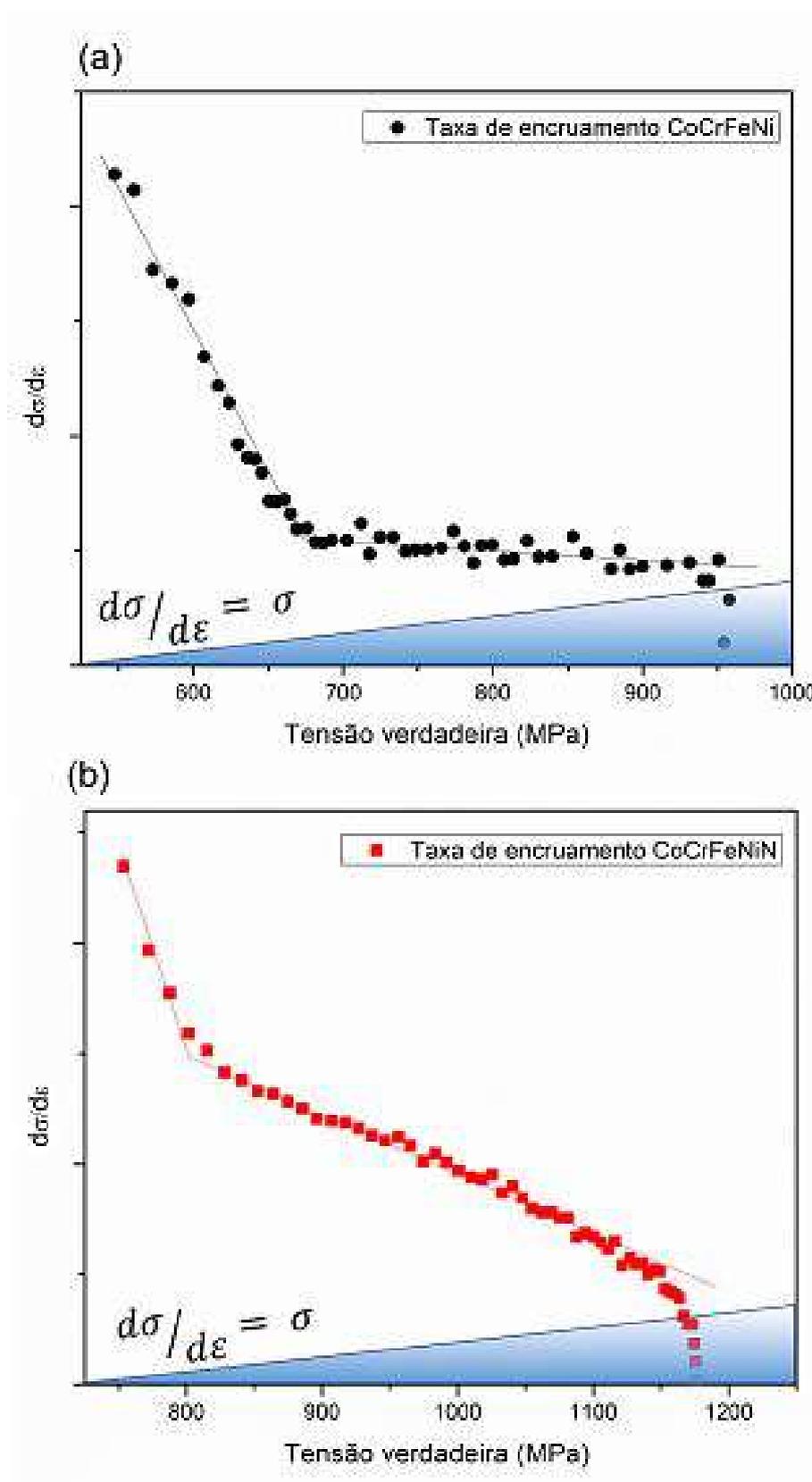


Figura 47 – Taxa de encruamento de ambas as ligas.

Fonte: Autoria própria

Nas FIG.47 (a) e (b), é possível verificar a taxa de encruamento de ambos os materiais, que é obtido pela derivada da tensão verdadeira em relação à deformação verdadeira em função da tensão verdadeira. A área hachurada em azul nesses gráficos indicam a região em que $d\sigma/d\varepsilon = \sigma$, abaixo dessa reta é previsto a ocorrência do estriamento segundo o critério de Considère (Dieter, 1988). As taxas de encruamento de ambas as ligas mostram uma tendência semelhante com dois estágios distintos encontrados nessas curvas. Os estágios consistem em queda rápida da taxa de encruamento em um nível de tensão pequeno (Estágio 1), então a diminuição da taxa de encruamento para tensões mais altas (Estágio 2). O ponto de transição para a liga com adição de N é de 806 MPa, enquanto para a liga sem adição de N é de 673 MPa. A taxa de encruamento para o primeiro estágio é, em ambas as ligas, é muito próxima ao que é verificado pelo coeficiente das retas, enquanto para o segundo estágio a taxa de encruamento se torna significativamente maior para a liga com N em comparação com à sem adição do intersticial, o que é consistente com o verificado na literatura (126).

Por fim, é válido destacar que grande parte dos resultados apresentados nesta seção encontram-se publicados em periódico (127).

5.2 Liga $\text{Co}_{0,5}\text{CrFeMn}_{0,7}\text{Ni}$

5.2.1 Composição

A FIG.48 apresenta o resultado de composição obtida por EDS para uma região da liga $\text{Co}_{0,5}\text{CrFeMn}_{0,7}\text{Ni}$ produzida.

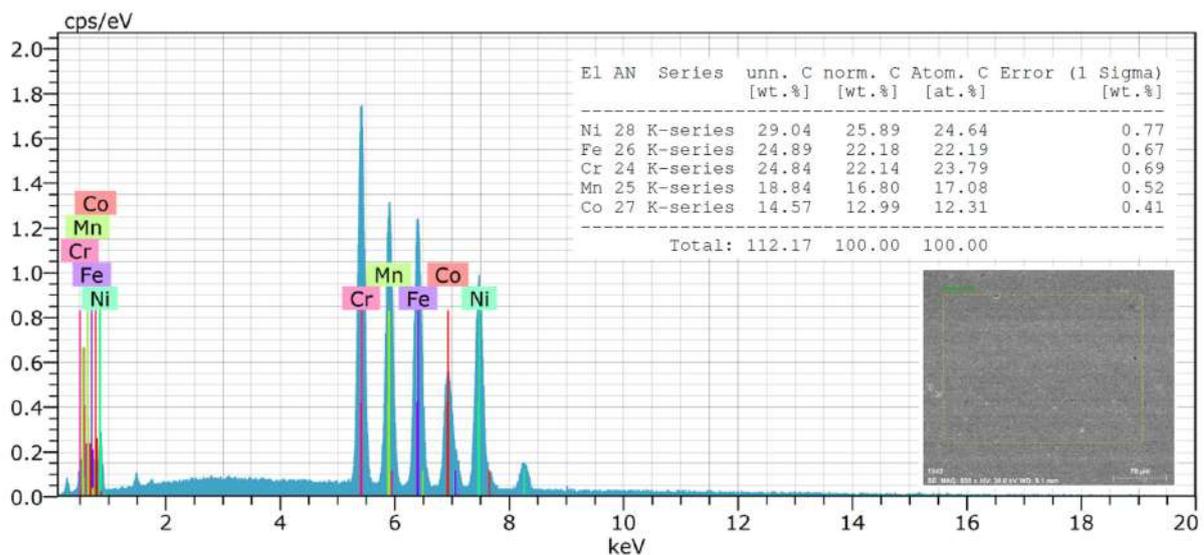


Figura 48 – Análise quantitativa de elementos obtida por EDS para liga CoCrFeMnNi .

Como pode se observar, a composição da liga produzida difere significativamente da proporção equiatômica como observado na famosa liga de Cantor, em que a fração atômica de 20 at.% é verificada para cada elemento principal. A liga produzida e investigada nesta tese não é a liga equiatômica de Cantor, mas sim uma LAE não equiatômica derivada dela. A composição desta liga foi determinada através da medida de EDS de diversas seções e regiões do tarugo produzido. A TAB.10 apresenta a composição média dessa liga.

Tabela 10 – Composição química média em função da percentagem atômica dos elementos principais da liga CNE.

Elemento	Co	Cr	Fe	Mn	Ni
at.%	14,52 ± 2,39	22,06 ± 1,41	22,73 ± 1,78	18,16 ± 1,94	22,53 ± 2,61

Fonte: Autoria própria

A liga produzida apresenta Cr, Fe e Ni em proporções quase equiatômicas, enquanto Mn e Co estão presentes em menores quantidades, embora sejam considerados elementos principais pela definição mais ampla de LAEs (8).

5.2.2 Microestrutura

O cálculo dos parâmetros termodinâmicos para formação de fases da liga CNE assim como da liga equiatômica CoCrFeMnNi estão apresentados para comparação na TAB.11.

Tabela 11 – Parâmetros termodinâmicos para formação de fases para as ligas CNE e CoCr-FeMnNi.

Liga	ΔS_{mix} (J/K.mol)	ΔH_{mix} (kJ/mol)	Ω	δ (%)	CEV
<i>CoCrFeMnNi</i>	13,385	-2,40	9,984	3,267	8,00
<i>CNE</i>	13,268	-4,16	5,755	3,169	7,97

Fonte: Autoria própria

Os parâmetros calculados sugerem que uma liga em SS sólida seja obtida, no entanto o parâmetro CEV se encontra um pouco abaixo do limite para observação de uma fase CFC. De fato, para valores de $6,87 < CEV \leq 8$ espera-se que coexistam fases CFC e CCC. No entanto, a maior quantidade de Ni em comparação a liga Cantor poderia favorecer a estabilidade da fase CFC (128), embora, conforme tenha sido discutido anteriormente, um único parâmetro ou a combinação de alguns parâmetros podem não representar uma situação 100% fidedigna. Ainda assim, o cálculo desses parâmetros serve como direcionamento do que pode vir a ser encontrado no espaço composicional dessas ligas multicomponentes das LAE. Vale destacar

que os parâmetros pouco diferem do calculado para a liga equiatômica de Cantor, com exceção do ΔH_{mix} (consequentemente Ω também é modificado) que acaba sendo diminuído muito por conta da menor fração atômica de Co em relação aos outros elementos. O DRX da liga CNE está apresentado na FIG.49, onde é possível verificar a existência apenas de picos característicos da fase CFC (120). Confirmando que uma única fase CFC é obtida para a liga em questão.

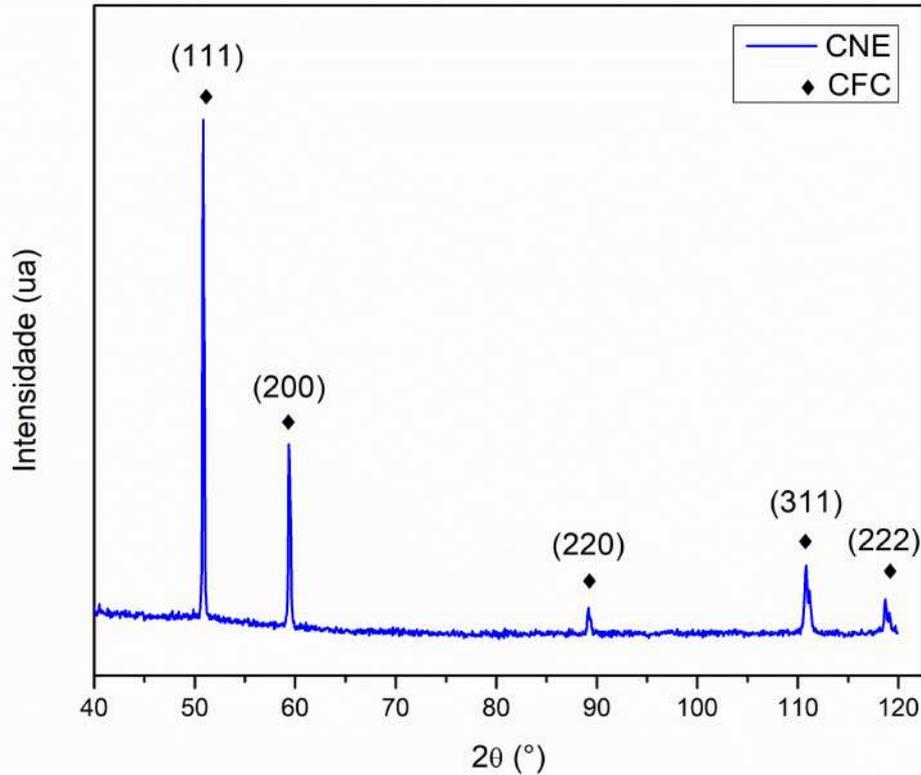


Figura 49 – Padrão de difração da liga CNE.

Fonte: Autoria própria

Por sua vez, o cálculo do parâmetro de redes para essa liga resultou em um $a_0 = 3,604$ Å, esse valor é $\approx 1,1\%$ menor do que o calculado pela Lei de Vegard, $a_0 = 3,644$ Å. A FIG.50 apresenta a micrografia de MEV, bem como o mapeamento elementar pela análise de EDS da liga CNE.

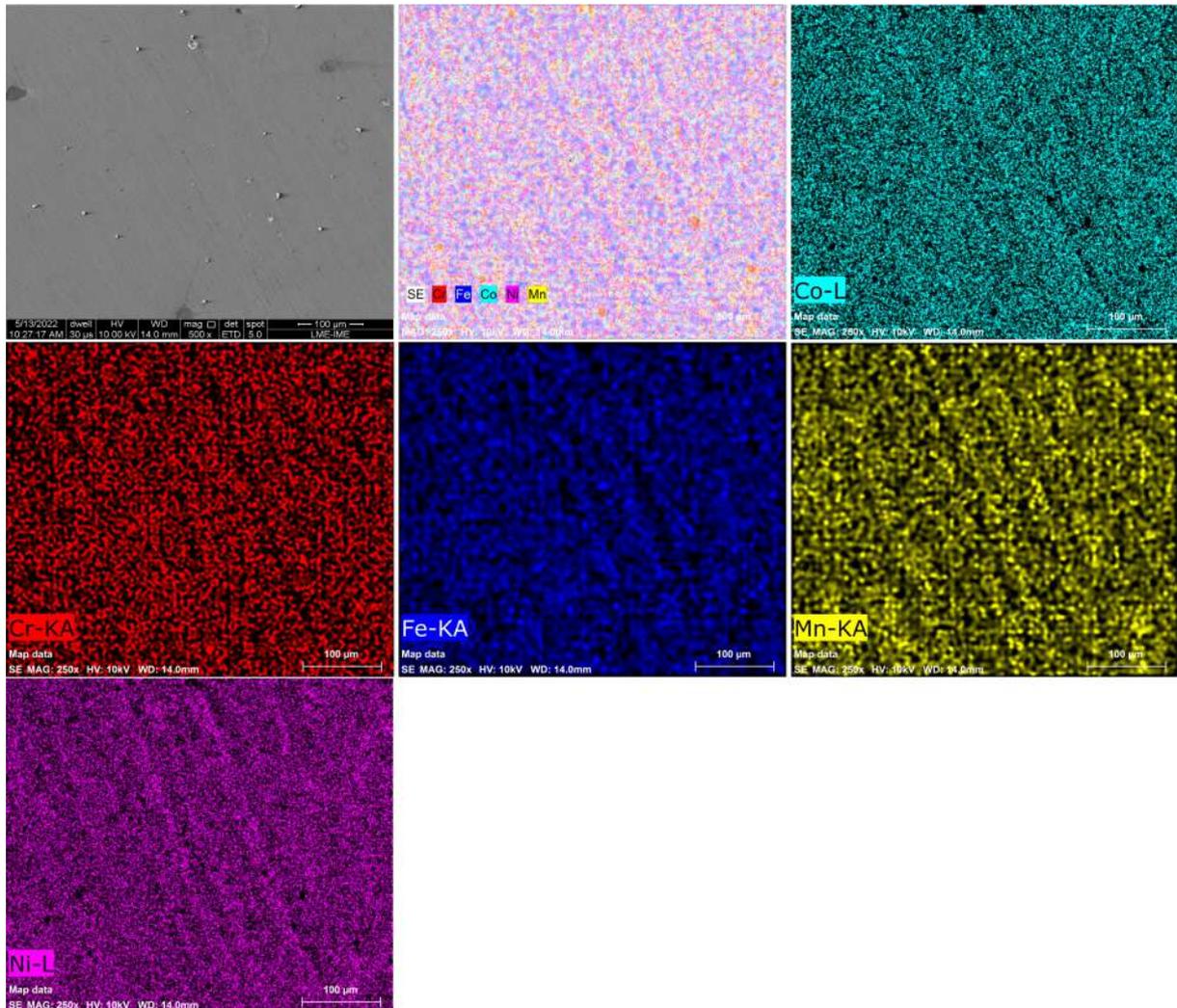


Figura 50 – Mapeamento elemental pela análise de EDS da liga CNE.

Fonte: Autoria própria

Fica claro que os elementos que compõe a liga CNE estão uniformemente distribuídos pela amostra e nenhum indício de segregação ou precipitação de segundas fases é observado. Esse resultado corrobora com os resultados obtidos anteriormente para o cálculo de fases e DRX. Por fim, o tamanho médio de grão foi determinado como $31,03 \pm 3,66 \mu\text{m}$.

5.2.3 Comportamento Mecânico

O resultado do ensaio de tração está apresentado graficamente na FIG.51.

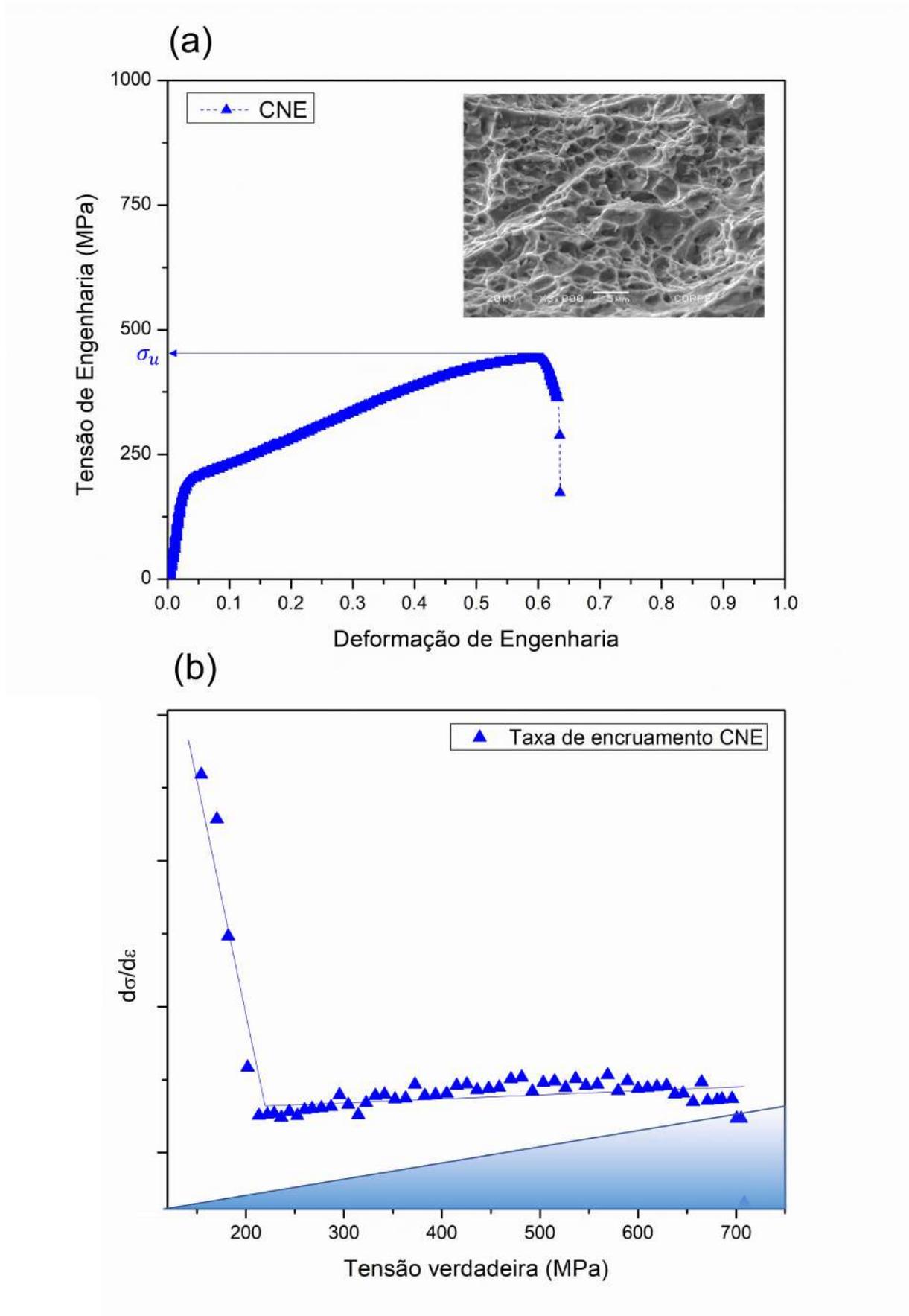


Figura 51 – Curvas de (a) tensão- deformação e (b) taxa de encruamento para liga CNE.

A curva de tensão- deformação, FIG.51 (a), mostra que a liga possui baixa resistência e elevada ductilidade, exibindo o limite de escoamento em aproximadamente 200 MPa e um alongamento específico acima de 60%. A excelente plasticidade da liga pode ser evidenciada pela estrutura de fratura após o ensaio de tração que se caracteriza como tipicamente dúctil, exibindo diversas microcavidades, como pode ser verificado no inset da FIG.51 (a). Para a taxa de encruamento, FIG.51 (b) observou-se a presença de dois estágios distintos, com um comportamento similar ao verificado para a liga CoCrFeNi na seção anterior. A microdureza Vickers da liga foi medida como sendo $150,2 \pm 8,4$ HV. A TAB.12 resume as principais propriedades mecânicas obtidas para liga CNE e apresenta diversas propriedades de outras LAEs, bem como de alguns aços inoxidáveis.

Tabela 12 – Propriedades mecânicas obtidas para a liga CNE em comparação com outras LAEs e aços inoxidáveis.

Liga	Fases	σ_e (MPa)	σ_u (MPa)	ε_f (%)	Microdureza Vickers (HV)	Referência
CNE	CFC	205,8 $\pm 6,7$	441,8 $\pm 9,5$	63,5 $\pm 4,2$	150,2 $\pm 8,4$	Presente trabalho
CoCrFeMnNi	CFC	211,5	415,3	72,7	118,2	(129)
CoCrFeMnNi	CFC	215	491	71	170 ± 4	(113)
CoCrFeMnNi	CFC	209	496	61,7	176	(130)
CoCrFeNi	CFC	140	488	83	160 ± 4	(113)
Co-Cr-Fe-Mn-Ni-V	CFC + σ	-	90	0	650 ± 27	(113)
(CrFeMnNi) ₉₅ -Co ₅	CFC	210	-	56,8	154 ± 3	(131)
(CrFeMnNi) ₉₀ -Co ₁₀	CFC	205	-	60,7	147 ± 4	(131)
Co20-Cr20-Fe34-Mn20-Ni6	CFC + HC	155	545	45	-	(132)
Co20-Cr20-Fe40-Mn20	CFC + HC	250	650	28	-	(132)
Cr15-(FeNi)75-Mn10	CFC	186	484	56	-	(133)
Al10-Cr12-Fe35-Mn23-Ni20	CFC	320	625	42,5	381	(134)
Al ₁₁ -(CoCrFeMnNi) ₈₉	CFC + CCC	832	1174	7,7	400	(130)
Al0,25-Co-Cr-Fe-Ni	CFC	127,1	526	62	150,7	(135)
Co-Cr-Fe-Ni-Nb0.412	CFC + Laves	637	1004	1.3	-	(136)
Co-Cr-Fe-Ni-Zr0,1	CFC + Laves	-	590	11	183	(137)
Co-Cr-Fe-Ni-Zr0,4	CFC + Laves	-	667	1,4	300	(137)
304L(Fe-18Cr-8Ni-1Mn)	CFC + CCC (laminado a quente)	422	920	55	254	(138)
201LN(Fe-17Cr-6,6Mn-4Ni)	CFC + CCC (laminado a quente)	319	773	60	280	(138)

Fonte: Autoria própria

Com base na TAB.12 alguns pontos valem a pena serem apontados e discutidos. Os resultados de propriedade mecânicas obtidos nesta tese para a liga CNE pouco diferem daqueles

relatados para as ligas equiatômicas CoCrFeMnNi e CoCrFeNi, bem como das ligas não equiatômicas com $(\text{CrFeMnNi})_{95}\text{Co}_5$ e $(\text{CrFeMnNi})_{90}\text{Co}_{10}$. Um outro ponto que chama atenção diz respeito a ductilidade dessas ligas, em geral as ligas que apresentam uma única estrutura CFC exibem elevada ductilidade, $\varepsilon_f > 50\%$, aliado a baixa resistência. Em contrapartida, ligas com outros elementos e/ou proporções equiatômicas que podem precipitar segundas fases tem sua resistência aumentada significativamente, mas ao custo da ductilidade dessas ligas. Um exemplo claro são as ligas multifásicas $\text{Al}_{11}(\text{CoCrFeMnNi})_{89}$ e $\text{CoCrFeNiNb}_{0.412}$, que apresentam uma resistência acima de 1 GPa mas em compensação ductilidades menores do que 10%. Dessa forma, fica claro que as LAEs estão sujeitas sim ao paradoxo clássico de resistência-ductilidade. No entanto, um ponto que vale a pena destacar é que os resultados apresentados na TAB.12 ilustram as propriedades dessas LAEs na condição de como fundido (*as-cast*), assim diversas estratégias ainda poderiam ser e já são empregadas para tentar superar o paradoxo resistência-ductilidade. Tsai e colaboradores (139) propuseram que as LAEs entraram em um estágio diferente de desenvolvimento, onde são geralmente projetadas para atender a determinados objetivos. Os pesquisadores têm componentes cuidadosamente escolhidos, deliberadamente introduzidos múltiplas fases e microestruturas personalizadas. Essas diferentes estratégias por vezes acabam resultando em composições não equiatômicas como uma forma de superar o *trade-off* de resistência- ductilidade e que incluem: refino de grão, solução sólida, estrutura de grão heterogênea, precipitação de segundas fases, e entre outros (32)(140)(141)(142)(143)(144)(145)(146)(147)(148)(149)(150)

5.2.4 Comportamento Dinâmico

A FIG.52 apresenta os resultados de compressão quase estática e dinâmica da liga CNE.

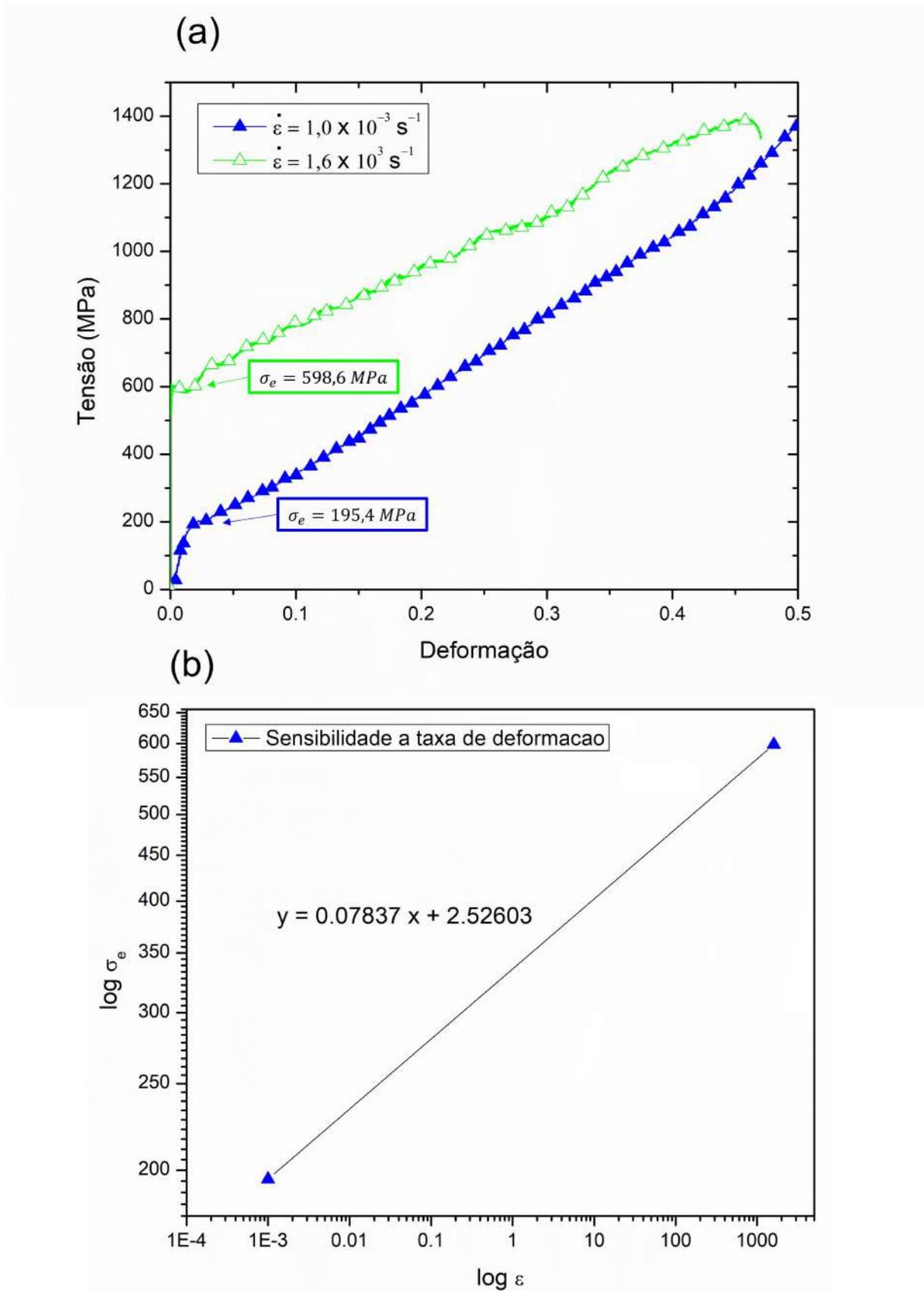


Figura 52 – Curvas resultantes (a) ensaio de compressão quase estática e dinâmica, e (b) sensibilidade a taxa de deformação da liga CNE

É possível verificar que a liga testada em compressão quase-estática, $\varepsilon = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (curva em azul), não foi levada à fratura. Os CPs ensaiados nesta condição apresentam f_c maior do que 50% e não foi possível determinar a tensão máxima de resistência a compressão e o alongamento na fratura para a liga CNE. No entanto, foi possível verificar que a liga CNE exibe um baixo limite de escoamento, da ordem de 200 MPa, aliado com grande capacidade de encruamento em compressão, o que é verificado pela redução de mais de 50% do CP sem a sua fratura. O limite de escoamento da liga aumenta de ≈ 200 MPa para ≈ 600 MPa quando a taxa de deformação aumenta de 10^{-3} s^{-1} para 1600 s^{-1} (curva em verde). O aumento de resistência em condições dinâmicas ocorre sem comprometer significativamente a ductilidade da liga, que embora tenha sido levada a fratura isso tenha ocorrido em deformações de $\approx 48\%$. Esse tipo de comportamento, aumento da resistência com a taxa de deformação, não é inédito para LAEs tendo sido relatado algo similar para as ligas CoCrFeMnNi (91) e $\text{Al}_{0,3}\text{CoCrFeNi}$ (151), o que sugere que a liga CNE exibe uma significativa sensibilidade a taxa de deformação que, de fato, foi calculada como 0,078, FIG.52 (b). A TAB.13 apresenta a sensibilidade a taxa de deformação reportada para diferentes LAEs e metais.

Tabela 13 – Sensibilidade a taxa de deformação de diversos materiais.

Material	SRS	Referência
CNE	0,078	Presente Trabalho
$\text{Al}_{0,3}\text{CoCrFeNi}$	0,053	(151)
$\text{Al}_{0,3}\text{CoCrFeNi}$ (12 μm)	0,029	(152)
$\text{Al}_{0,3}\text{CoCrFeNi}$ (150 μm)	0,064	(152)
CoCrFeMnNi (298 K)	0,048	(153)
CoCrFeMnNi (77 K)	0,034	(153)
Al puro	0,028	(154)

Fonte: Autoria própria

É possível verificar que o valor obtido para a liga CNE é substancialmente maior do que Al puro, 0,028, (154) e que outra importante LAE $\text{Al}_{0,3}\text{CoCrFeNi}$, 0,053 (151). Este tipo de comportamento sugere uma resposta dupla de resistência e ductilidade que serve para garantir uma alta tenacidade, mesmo sob condições de carga extremas (155). Após a tensão máxima ter sido atingida, ≈ 1400 MPa, é possível notar uma queda da tensão (flow stress) antes da fratura do material, $\varepsilon_f \approx 48\%$. Em geral, quando os materiais são submetidos à deformação plástica, uma grande fração da energia é convertida em calor. Em particular, quando a deformação é conduzida a uma alta taxa de deformação, não há tempo suficiente para que o calor de deformação se dissipe dos materiais, embora isso seja possível em condições quase estáticas. Assim, a deformação dinâmica pode ser considerada como um processo adiabático (156).

O aumento de temperatura T devido à deformação plástica durante condições adiabáticas pode ser estimado da seguinte forma, conforme descrito por Meyers (156):

$$T = (\eta/(\rho C_p)) \cdot \left(\int_0^{\varepsilon_p} \sigma d\varepsilon_p \right) - T_0 \quad (5.1)$$

onde T é a temperatura instantânea, T_0 é a temperatura em que foi realizado o ensaio (no caso $T_0 = T_{amb} = 298,15$ K), ρ é a densidade da liga, e C_p é a capacidade calorífica específica da liga. O parâmetro η , também conhecido como coeficiente de Taylor - Quinney, representa a eficiência de conversão de energia de deformação em calor que varia entre 0,9 e 1,0, sendo usualmente considerado 0,9. O calor específico da liga CNE foi determinado como aproximadamente 449,2 J/kg K usando a regra das misturas. É válido destacar que o calor específico para aços e ligas a base de Ni variam entre 400 e 550 J/kg K (157). A densidade da liga foi medida em 8001 kg/m³. Assim a temperatura instantânea pôde ser determinada como 417,47 K. Obviamente esse valor é abaixo da temperatura de fusão da liga CNE que é estimada por volta de 1800 K. No entanto, esse calor é consideravelmente concentrado em pequenas regiões, o que dá origem as chamadas bandas de cisalhamento adiabático. Essas regiões tendem a favorecer a formação de microvazios e microtrincas levando à fratura ao longo de suas áreas (158). De fato, o surgimento dessas bandas de cisalhamento adiabático pode ser entendido como um processo competitivo entre encruamento e o amolecimento térmico durante a deformação dinâmica (156).

A FIG.53 apresenta o aspecto do CP da liga CNE após o ensaio dinâmico.

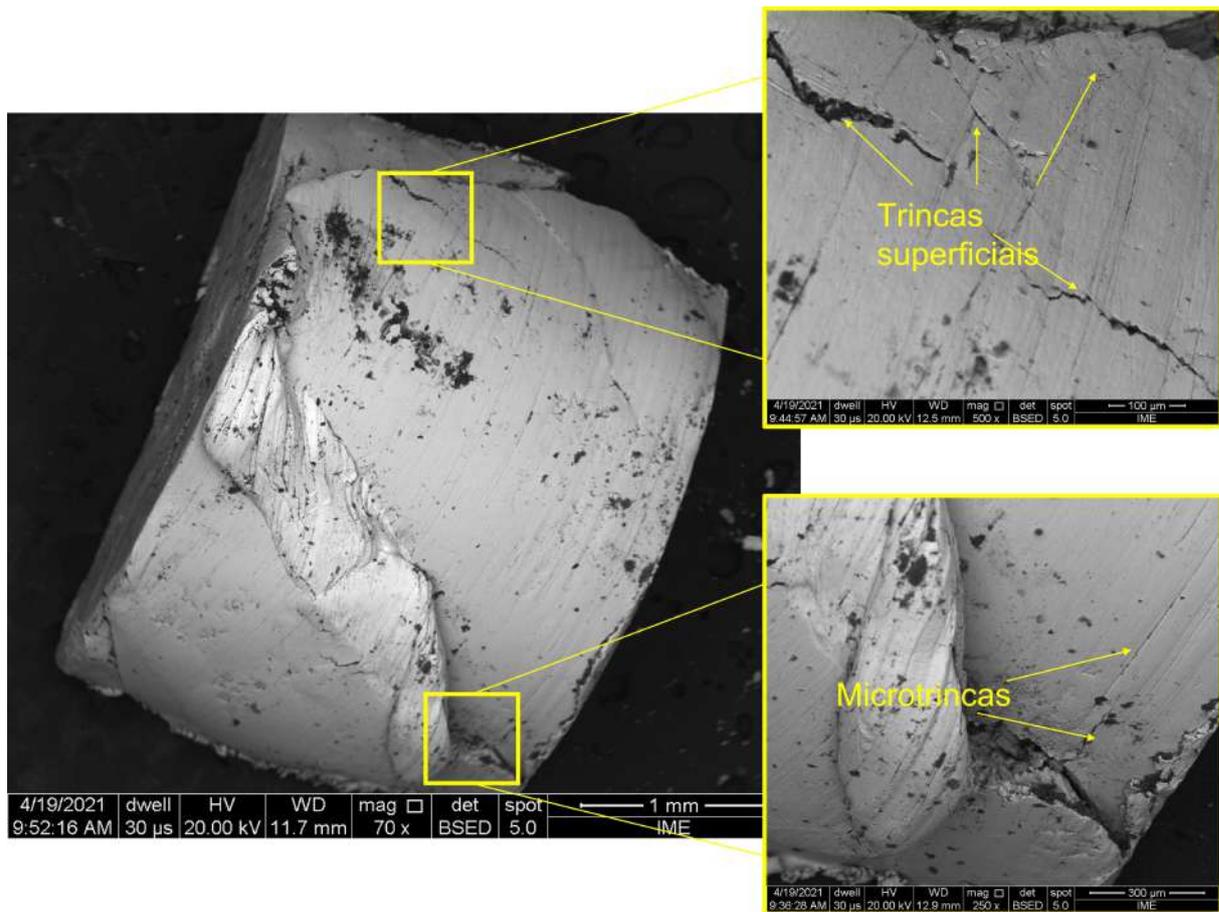


Figura 53 – Aspecto do CP da liga CNE após o ensaio dinâmico

Fonte: Autoria própria

Nesta figura é possível verificar a superfície deformada da amostra ensaiada, exibindo um aspecto de barril característico de ensaios de compressão, além disso diversas microtrincas que surgem na superfície devido as altas taxas de deformação empregadas no ensaio dinâmico podem ser identificadas nos insets dessa imagem. A FIG.54 apresenta a microestrutura da liga CNE após o ensaio dinâmico.

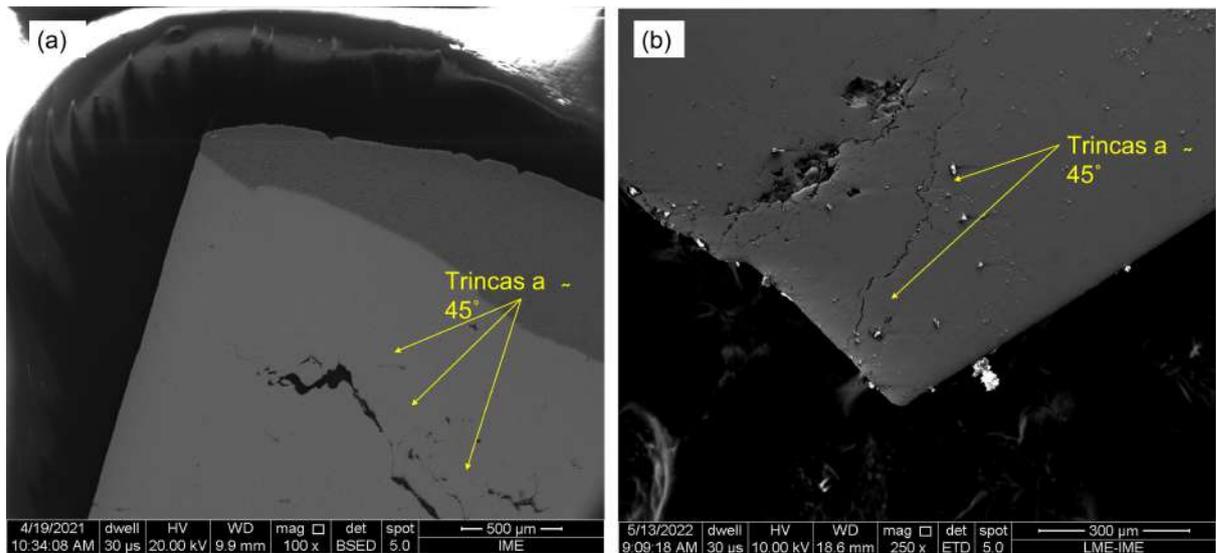


Figura 54 – Microestrutura da liga CNE após o ensaio dinâmico.

Fonte: Autoria própria

As FIG.54 (a) e (b) mostram que as trincas localizadas no interior da amostra nucleiam e se propagam preferencialmente a 45° da direção do carregamento dinâmico. Isso representa um forte indício que, de fato, essas trincas tenham sido formadas nas bandas de cisalhamento adiabático (158). A FIG.55 apresenta em mais detalhes as trincas e vazios observados nestas regiões.

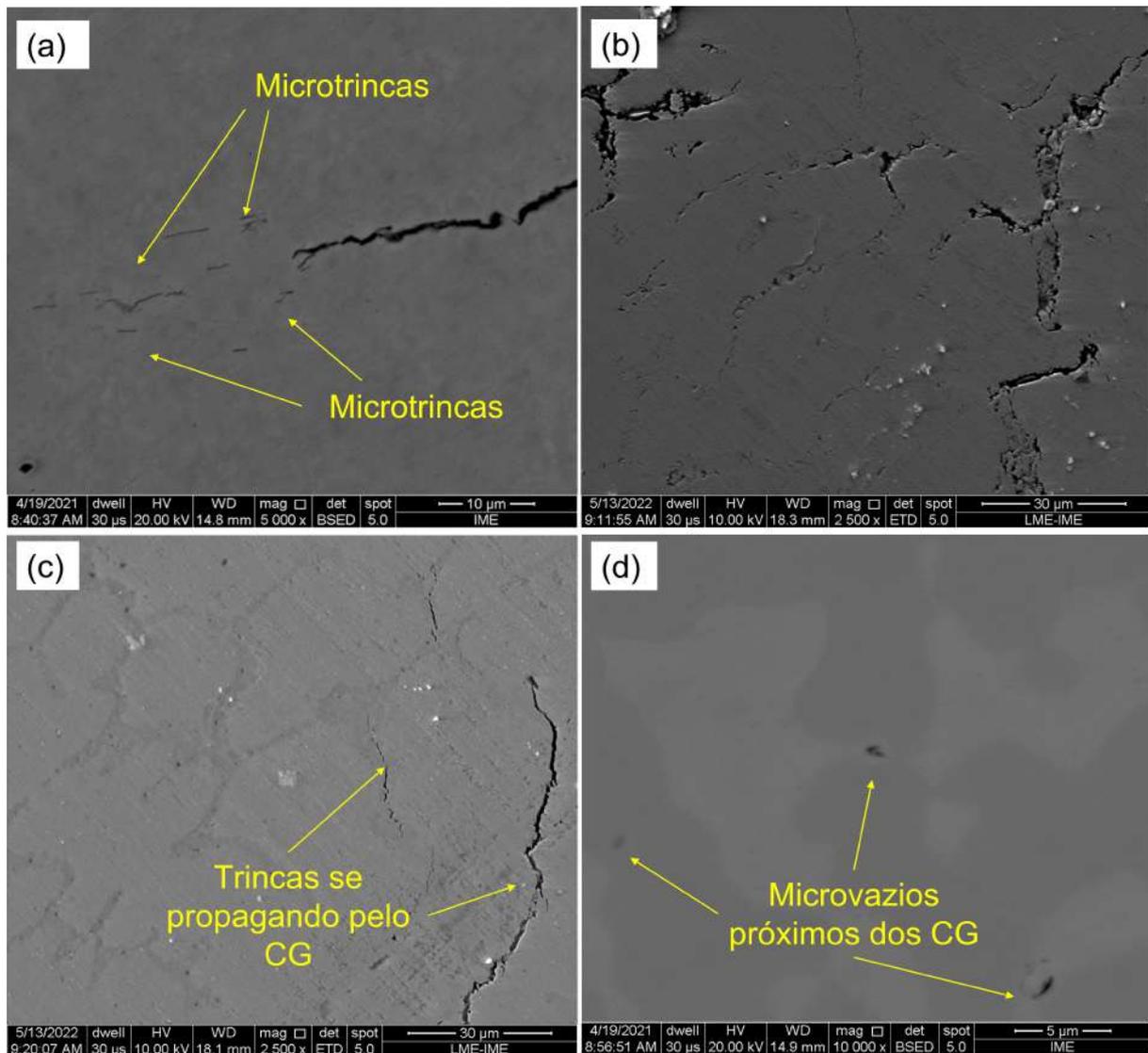


Figura 55 – Trincas e vazios observadas nas possíveis bandas de cisalhamento adiabático.

Fonte: Autoria própria

A FIG.55 (a) revela que pequenas trincas secundárias também se propagam a aproximadamente 45° do carregamento. As FIG.55 (b) e (c) mostram trincas se propagando ao longo dos contornos de grão. Em particular, a FIG.55 (c) exibe um comportamento muito similar ao observado por Wang e colaboradores (159) para a liga Cantor em diferentes condições de compressão dinâmica. Eles observaram que o mecanismo de falha dessa liga em condições dinâmicas se daria por nucleação e crescimento de microvazios próximos aos contornos de grão. A FIG.55 (d) ilustra microvazios que serviriam como núcleo para o crescimento de novas trincas na liga CNE. De fato, o mecanismo de falha para essa liga em condições dinâmicas pode ser dividido em quatro estágios distintos, são eles:

- i. No início da deformação dinâmica as discordâncias geradas são imediatamente acumu-

ladas na região deformada.

ii. Os grãos são deformados e alongados em aproximadamente 45° com superfície que foi impactada. Uma grande densidade de discordâncias se acumula nos limites desses grãos.

iii. A temperatura aumenta localmente e o amolecimento térmico ocorre, enfraquecendo a ligação entre os grãos. Diversos microvazios se formam nos limites dos grãos e as bandas de cisalhamento também são formadas.

iv. Microvazios coalescem, atingem seu vizinho e trincas são formadas se propagando preferencialmente na direção da banda de cisalhamento adiabático.

Os resultados obtidos nesta tese indicam que a liga CNE mantém propriedades mecânicas significativas mesmo em regimes de altas taxas de deformação e, portanto, sugerindo que tal liga apresente boas prospecções para aplicação como proteção contra impactos balísticos.

5.2.5 Comportamento Balístico

A fim de se obter uma amostra num formato que fosse compatível (chapa) com a avaliação da resistência ao impacto balístico, parte do tarugo como fundido foi laminado a frio até aproximadamente 80% da sua espessura, o que resultou em uma pequena chapa metálica com 50 mm de comprimento, 25 mm de largura e cerca de 1 mm de espessura. Esse processo de conformação mecânica resultou em um significativo aumento do encruamento da liga CNE que pode ser verificado pelo incremento de microdureza Vickers, passando de $150,2 \pm 8,4$ HV na liga como fundida para $312,7 \pm 11,1$ HV. Obviamente, a limitada quantidade de material faz com que não seja possível tomar todos os resultados obtidos nesta investigação como conclusivos, mas pode representar indícios importantes do comportamento dessa liga frente a uma ameaça balística. A FIG.56 apresenta o resultado do ensaio balístico de baixa energia.

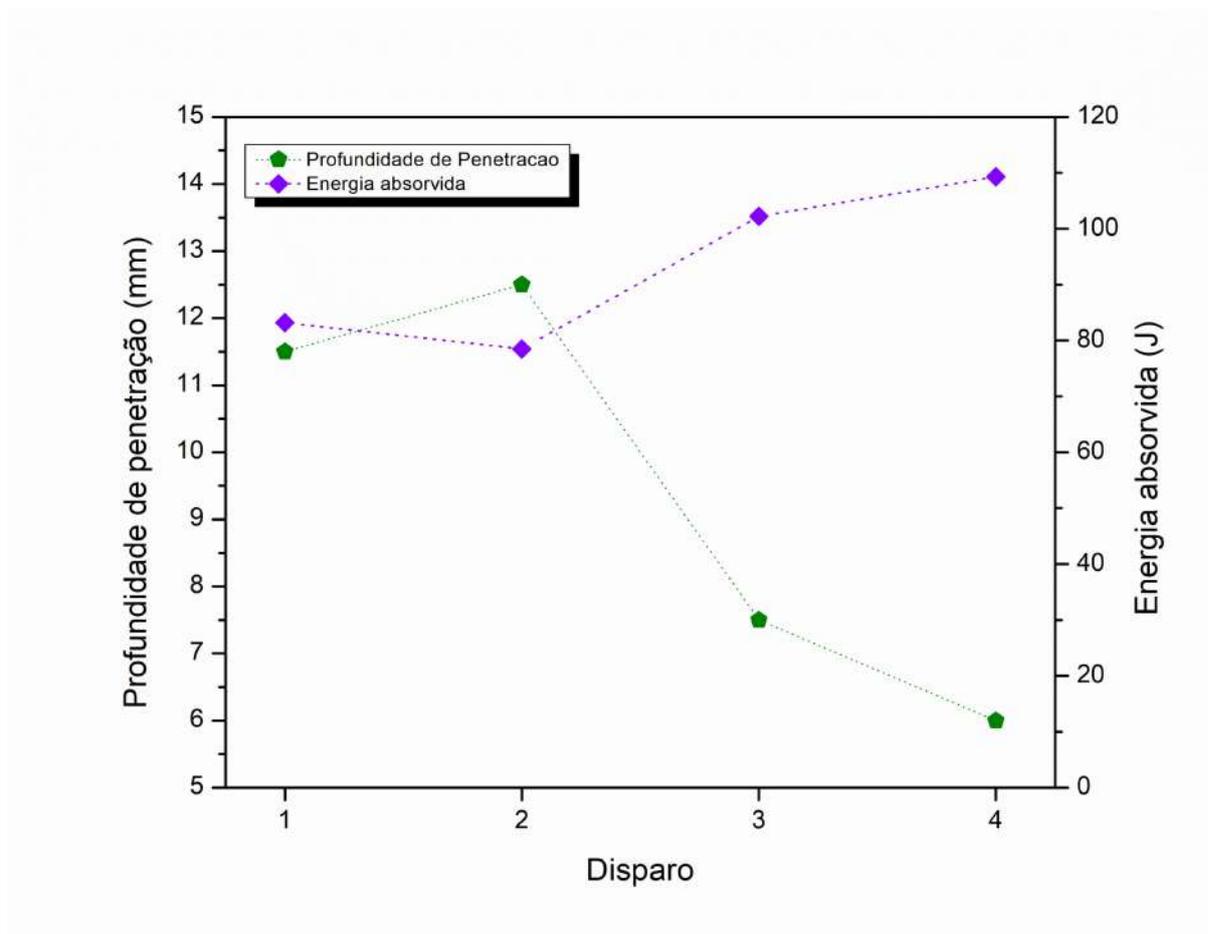


Figura 56 – Resultado do ensaio balístico de baixa energia.

Fonte: Autoria própria

Tais resultados são muito animadores considerando que a chapa possuía a espessura de apenas 1 mm e que múltiplos disparos foram realizados. Ainda assim, a chapa não sofreu um dano crítico que levasse, por exemplo, à total fragmentação do material como acontece com diversos materiais cerâmicos ou compósitos que são submetidos a ensaios balísticos (160). Para verificar a validade dos dados coletados e a influência do material alvo, a análise da variância foi empregada. A TAB.14 apresenta os parâmetros da análise da variância (ANOVA) calculados.

Tabela 14 – Parâmetros da ANOVA calculados para o ensaio balístico de baixa energia.

	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	$F_{calculado}$	$F_{critico}$
Tratamentos	3	51,82	17,11	76,11	4,07
Resíduos	8	1,82	0,23		
Total	11	53,63			

Fonte: Autoria própria

Como $F_{calculado}$ é maior do que o $F_{critico}$ a hipótese de que os valores médios são os mesmos pode ser rejeitada com 95% de confiança. Ou seja, foi estatisticamente provado que o material do alvo, de fato, influenciou a energia absorvida do projétil. Esse resultado é no mínimo inesperado, considerando que os disparos foram realizados na mesma chapa. A possível explicação para esse resultado pode estar relacionada com o endurecimento da liga metálica através do impacto balístico. É sabido que diversos metais podem ser endurecidos por esse mecanismo em condições dinâmicas devido a geração de uma enorme densidade de defeitos (Meyers, 1994). Desta forma é sugerido que a cada impacto balístico uma enorme quantidade de discordância sejam geradas no interior do material, que contribuem substancialmente para o endurecimento da liga. Na FIG.57 está apresentado o aspecto macroscópico da chapa de CNE após os impactos balísticos.

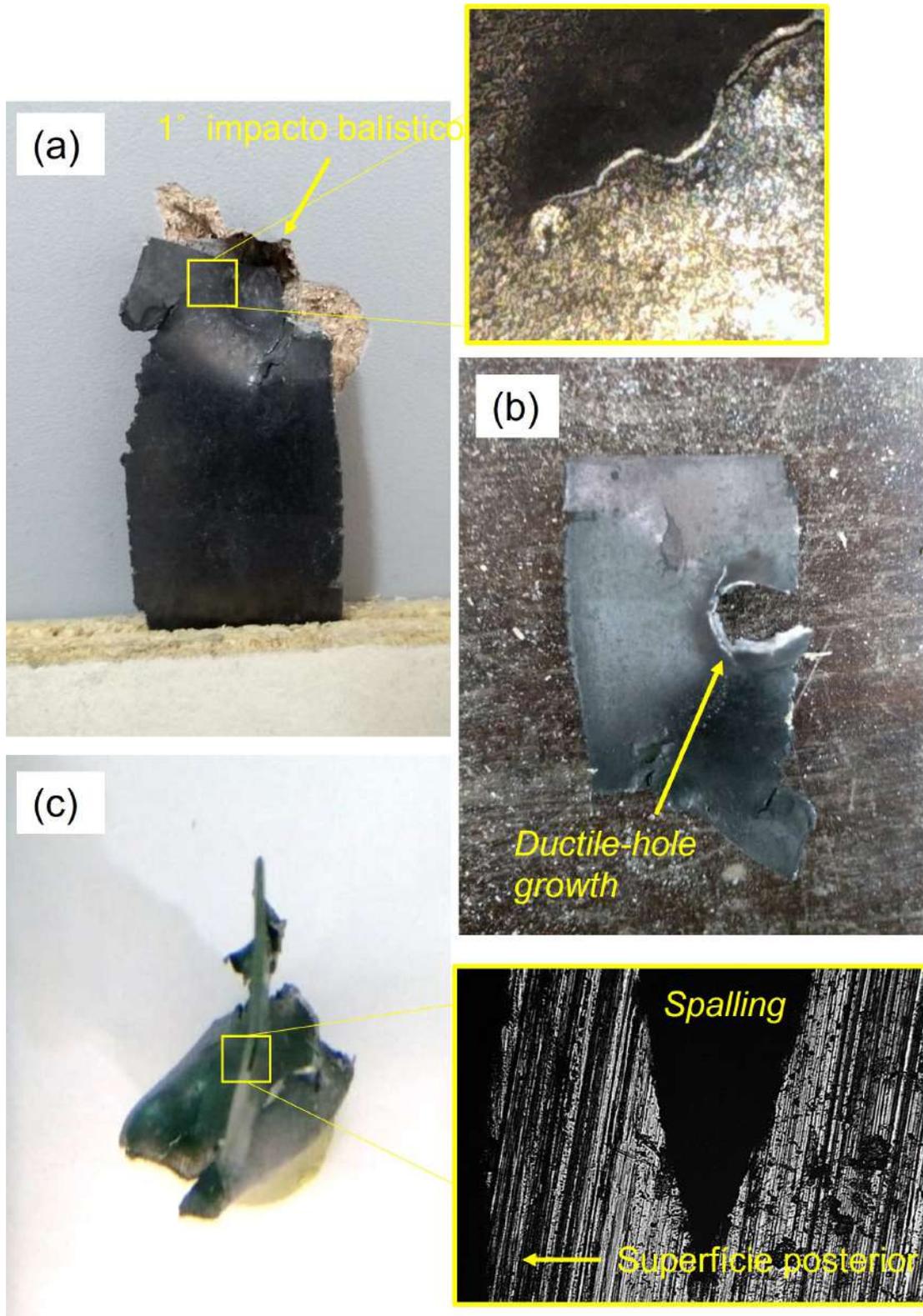


Figura 57 – Análise de falha do aspecto macroscópico da chapa de CNE após os impactos balísticos de baixa energia.

Fonte: Autoria própria

Na FIG.57 (a) está apresentado o aspecto da chapa após o primeiro disparo. Enquanto a FIG.57 (b) mostra a falha por crescimento de vazio dúctil ("*ductile-hole growth*") da liga CNE após o segundo disparo realizado. Por sua vez, na FIG.57 (c) a análise da seção transversal sugere o aparecimento de superfícies livres no interior do material. Um modelo descritivo dos eventos que ocorrem durante o impacto balístico é proposto por Esquivel e Murr (161), aqui os principais aspectos desse modelo são resumidos, utilizando as observações experimentais desta tese como exemplos. Imediatamente após o impacto, uma onda elasto-plástica esférica rapidamente se propaga através do alvo que deforma plasticamente o material. Então, quando o projétil penetra através do material ele irá extrudar o material de seu lado levando a uma formação de lábio no ponto de entrada, simultaneamente o material é ejetado da superfície de impacto causando a formação de rachaduras na superfície ilustrado no inset da FIG.57 (a)). Se o projétil atravessa o alvo durante a conclusão da penetração, o material também seguirá pela saída (FIG.57 (b)). No entanto, se o projétil parar dentro do material, resultará na formação de cratera ou tampão (FIG.57 (a)), neste caso, por efeito da conservação do momento, a placa recuará fisicamente na direção oposta à trajetória do projétil. Desta forma, o material dentro do alvo é tensionado por causa da propagação da onda elasto-plástica, quando a onda compressiva é refletida na superfície livre, o estado de tensão resultante é alterado. A fratura tende a ocorrer no plano onde o material experimenta o maior esforço de trativo. Tal processo é chamado de "spalling" e é, geralmente, obtido por nucleação, crescimento e coalescência de trincas em metais dúcteis (FIG.57 (c)).

Apesar de poucas LAEs CFC serem relatadas como possíveis materiais para proteção balística. Muskeri e colaboradores (162), investigaram a liga $Al_{0,1}CoCrFeNi$ contra disparos de esferas de aço E52100 em velocidades que variaram de 500 – 1000 m/s. Eles verificaram que o mecanismo que governa a fratura balística dessa liga é o mesmo observado para liga CNE ("*ductile-hole growth*"), FIG.57 (b). Esse tipo de falha é característico de materiais que apresentem baixa resistência e alta ductilidade (163), como é o caso da liga CNE conforme visto nas seções anteriores. Neste mesmo trabalho, Muskeri e colaboradores (162) também verificaram o aumento de valores de microdureza em regiões próximas ao impacto balístico de mais de duas vezes, 4,4 GPa nas regiões deformadas contra 1,9 GPa do material base. Essa observação reforça a hipótese que os sucessivos disparos realizados contra a liga CNE acabam por endurecer a liga, fazendo com que os disparos subsequentes exibissem uma menor penetração.

Por fim, é válido destacar que esses resultados que dizem respeito às propriedades balísticas apresentados nesta seção se encontram publicados (164).

6 CONCLUSÕES

As principais conclusões dos resultados obtidos nesta tese de doutorado são apresentadas a seguir:

- Foram produzidas e investigadas as propriedades mecânicas e microestruturais de três LAEs da família $CoCrFeNi$. As ligas investigadas foram a equiatômica $CoCrFeNi$, a liga $CoCrFeNi$ dopada com 1,5 at.% de N intersticial e a liga não-equiatômica (nomeada CNE) de composição $Co_{0,5}CrFeMn_{0,7}Ni$. As duas primeiras foram produzidas por FSL e a composição obtida, verificada por EDS, se mostrou de acordo com o que era desejado. Por outro lado, a liga CNE foi obtida através da fusão dos vários elementos que compõe a liga desejada em um forno de fusão a arco.
- As três ligas produzidas $CoCrFeNi$, $CoCrFeNiN$ e CNE apresentaram uma única estrutura CFC. O cálculo dos parâmetros termodinâmicos se mostrou útil e coerente prevendo que todas as ligas se solidificariam como única solução sólida CFC, o que foi confirmado através da difração de raios X dessas ligas. Apenas picos relacionados a fase CFC foram identificados nos difratogramas de cada uma das ligas. A adição de N na liga $CoCrFeNi$ resultou em um aumento no parâmetro de redes que foi verificado experimentalmente e calculado pela lei de Vegard com relativa acurácia. Por sua vez, o cálculo do parâmetro de redes da liga CNE resultou em um valor $\approx 1\%$ maior do que aquele medido experimentalmente. Os parâmetros de rede experimentais medidos foram 3,5824, 3,5843 e 3,604 Å para as ligas $CoCrFeNi$, $CoCrFeNiN$ e CNE, respectivamente.
- O comportamento mecânico das três ligas foi verificado em ensaio de tração uniaxial e microdureza Vickers. As ligas $CoCrFeNi$ e $CoCrFeNiN$ apresentaram altos valores de microdureza e resistência mecânica que foram associados, principalmente, ao método de fabricação empregado na produção dessas ligas. Ademais, a adição de nitrogênio resultou em um aumento tanto na resistência (microdureza, limite de escoamento e tensão máxima de tração), quanto em um incremento na ductilidade da liga. Foi sugerido que o N intersticial teria sido responsável por favorecer o refino de grão na liga, fazendo com que melhores propriedades fossem observadas em comparação a liga $CoCrFeNi$. Por sua vez, a liga CNE apresentou resultados clássicos de propriedades mecânicas de LAEs CFC que pouco diferem de outras LAEs derivadas da liga de Cantor equiatômicas e/ou não-equiatômicas. Exibindo baixa resistência mecânica e alta ductilidade. Por fim as três ligas apresentaram 2 estágios distintos de encruamento e fraturas tipicamente dúcteis, evidenciada por superfícies de fratura com diversas microcavidades.

- A liga CNE foi investigada em compressão quase-estática e dinâmica. Foi observado que a liga apresenta uma alta sensibilidade à taxa de deformação, superior a clássicos materiais CFC e a outras LAEs. Observou-se indícios de bandas de cisalhamento adiabático, verificado pelas trincas que nuclearam e propagaram preferencialmente a 45° em relação a direção da superfície. O aumento da temperatura localmente foi calculado como $\approx 0,23T_m$ da liga CNE, embora esse valor seja considerado baixo para promover outros fenômenos como recristalização no interior das bandas de cisalhamento (Li, et al., 2018), o efeito altamente local poderia favorecer o amolecimento térmico da liga corroborando para a nucleação e propagação de trincas preferencialmente nas bandas de cisalhamento, conforme observado nas análises de MEV. Os resultados dinâmicos da liga CNE sugeriram que possa ser empregado em aplicações balísticas.
- Foram realizados ensaios de balísticos de baixa energia que indicaram uma significativa absorção de energia de impacto balístico, além disso, foi observado uma menor profundidade de penetração à medida que novos disparos foram realizados sobre a placa. Foi sugerido que esse fenômeno estaria relacionado com o endurecimento da liga CNE por conta do impacto balístico, o que também fora observado para outras ligas em condições similares. O mecanismo de falha dessa liga se caracterizou pelo crescimento de vazios dúctil que é comumente verificado em ligas que exibam alta ductilidade e baixa resistência, como é o caso da CNE. Por fim, foi verificado um indício preliminar de falha dinâmica por “spalling”.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Conforme discutido ao longo dessa tese o potencial campo de desenvolvimento desses materiais é virtualmente infinito e diversas novas ligas aguardam aqueles com curiosidade para ir a fundo no hiperespaço composicional dessa classe de ligas. No entanto, em relação as três ligas investigadas nesta tese, os seguintes aspectos merecem maiores investigações:

- Investigar o efeito de diferentes condições de tratamentos termomecânicos na microestrutura e propriedades mecânicas dessas ligas, incluindo técnicas de deformação plástica severa. Miracle e Senkov (Miracle Senkov, 2017) sugerem que as LAEs deveriam ser preferencialmente investigadas em condições de como produzida, mas é conhecido que diferentes tratamentos termomecânicos são de fundamental importância para se alcançar propriedades superiores.
- Verificar os mecanismos associados a falha em condições dinâmicas e balísticas da liga através de, por exemplo, microscopia eletrônica de transmissão. Recentemente, fora relatado que em certas condições extremas, bandas amorfas poderiam surgir na liga Cantor, esse fenômeno foi justificado, também, pela baixa energia de falha de empilhamento exibido por essa liga (Zhao, et al., 2021). As ligas investigadas nesta tese poderiam apresentar tal fenômeno, em determinadas condições balísticas.
- Investigar as propriedades dinâmicas das ligas $CoCrFeNi$ e $CoCrFeNiN$.
- Investigar o efeito de outros elementos intersticiais, como B ou C, nas propriedades da liga $CoCrFeNi$, bem como investigar diferentes %at. de N. Ademais outros elementos substitucionais poderiam ser considerados tais como Mo, V ou Al.
- Investigar a fundo a estabilidade térmica e seu efeito na microestrutura da liga CNE, através técnicas experimentais e de simulação usando, por exemplo, simulações de Molecular Dynamics e Monte Carlo, além dos diagramas de CALPHAD.

REFERÊNCIAS

- 1 MIODOWNIK, M. *Stuff Matters: Exploring the marvelous materials that shape our man-made world*. 1ed.. ed. [S.l.]: Houghton Mifflin Hardcourt, 2013. 252 p. ISBN 978-0-544-48394-1.
- 2 HE, Q.; DING, Z.; YE, Y.; YANG, Y. Design of high-entropy alloy: A perspective from nonideal mixing. *JOM*, v. 69, p. 2092–2098, 2017.
- 3 CANTOR, B.; CHANG, I.; KNIGHT, P.; VINCENT, A. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 375-377, p. 213–218, 2004.
- 4 YE, J.; CHEN, S.; LIN, S.; GAN, J.; CHIN, T.; SHUN, T.; AL, e. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Adv. Eng. Mater.*, v. 6, p. 299–303, 2004.
- 5 YE, J.; CHEN, S.; GAN, J.; LIN, S.; CHIN, T.; SHUN, T.; AL et. Formation of simple crystal structures in cu-co-ni-cr-al-fe-ti-v alloys with multiprincipal metallic elements. *Metall. Mater. Trans. A*, v. 35, p. 2533–2536, 2004.
- 6 RANGANATHAN, S. Alloyed pleasures: Multimetallic cocktails. *Current Science*, v. 85, p. 1404–1406, 2003.
- 7 OTTO, F.; YANG, Y.; BEI, H.; GEORGE, E. Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys. *Acta Materialia*, v. 61, p. 2628–2638, 2013.
- 8 MIRACLE, D.; SENKOV, O. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*, v. 122, p. 448–511, 2017.
- 9 YE, J. Physical metallurgy of high-entropy alloys. *JOM*, v. 67, p. 2254–2261, 2015.
- 10 CANTOR, B. Multicomponent high-entropy cantor alloys. *Progress in Materials Science*, v. 120, p. 100754, 2021.
- 11 WU, W.; NI, S.; LIU, Y.; SONG, M. Effects of cold rolling and subsequent annealing on the microstructure of hfnbtatizr high-entropy alloy. *Journal of Materials Research*, v. 31, p. 3815–3823, 2016.
- 12 ZHAO, Y.; QIAO, J.; MA, S.; GAO, M.; YANG, H.; CHEN, M.; AL. et. A hexagonal close-packed high-entropy alloy: the effect of entropy. *Materials Design*, v. 96, p. 10–15, 2016.
- 13 ZHANG, W.; LIAW, P.; ZHANG, Y. Science and technology in high-entropy alloys. *Science China Materials*, v. 61, p. 2–22, 2018.
- 14 LI, Z. Interstitial equiatomic cocrfemnni high-entropy alloys: carbon content, microstructure, and compositional homogeneity effects on deformation behavior. *Acta Materialia*, v. 164, p. 400–412, 2019.
- 15 SEOL, J.; BAE, J.; LI, Z.; HAN, J.; KIM, J.; RAABE, D.; AL. et. Boron doped ultrastrong and ductile high-entropy alloys. *Acta Materialia*, v. 151, p. 366–376, 2018.

- 16 STEPANOV, N.; YURCHENKO, N.; TIKHONOVSKY, M.; SALISHCHEV, G. Effect of carbon content and annealing on structure and hardness of the cocrfenimn-based high entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 687, p. 59–71, 2016.
- 17 Y., Y.; OUYANG, B.; LIU, C.; DUSCHER, G.; NIEH, T. Effect of interstitial oxygen and nitrogen on incipient plasticity of nbtizrhf high-entropy alloys. *Acta Materialia*, v. 199, p. 413–424, 2020.
- 18 PICKERING, E.; MUNOZ-MORENO, R.; STONE, H.; JONES, N. Precipitation in the equiatomic high entropy alloy crmnfeconi. *Scripta Materialia*, v. 113, p. 106–109, 2016.
- 19 TSAI, M.; CHANG, K.; LI, J.; TSAI, R.; CHENG, A. A second criterion for sigma phase formation in high entropy alloys. *Mater Res Lett*, v. 4, p. 90–95, 2016.
- 20 MING, K.; BI, X. Precipitation strengthening of ductile cr15fe20co35ni20mo10 alloys. *Scripta Materialia*, v. 137, p. 88–93, 2017.
- 21 VALIKI, S.; ZAREI-HANZAKI, A.; ANOUSHE, A.; ABEDI, H.; EBRAHIMI, M.; JASKARI, M.; SOHN, S.; PONGE, D.; KARJALAINEN. Reversible dislocation movement, martensitic transformation and nano-twinning during elastic cyclic loading of a metastable high entropy alloy. *Acta Materialia*, v. 185, p. 474–492, 2020.
- 22 LI, Z.; TASAN, C.; PRADEEP, K.; RAABE, D. A trip- assisted dual-phase high-entropy alloy: Grain size and phase fraction effects on deformation behavior. *Acta Materialia*, v. 131, p. 323–335, 2017.
- 23 LI, Z.; PRADEEP, K.; DENG, Y.; RAABE, D.; TASAN, C. Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength-ductility trade-off. *Nature*, v. 534, p. 227–230, 2016.
- 24 DENG, Y.; TASAN, C.; PRADEEP, K.; SPRINGER, H.; KOSTKA, A.; RAABE, D. Design of a twinning-induced plasticity high entropy alloy. *Acta Materialia*, v. 534, p. 124–133, 2015.
- 25 GEORGE E.P.; RAABE, D. R. R. High-entropy alloys. *Nature Reviews Materials*, v. 4, p. 515–534, 2019.
- 26 MIRACLE, D.; MILLER, J.; SENKOV, O.; WOODWARD, C.; UCHIC, M.; TILEY, J. Exploration and development of high entropy alloys for structural applications. *Entropy*, v. 16, p. 494–525, 2014.
- 27 YE, Y.; WANG, Q.; LU, J.; LIU, C.; YANG, Y. High entropy alloy: challenges and prospects. *Materials Today*, v. 19, p. 349–362, 2016.
- 28 FILHO, F. G.; MONTEIRO, S. Welding joints in high entropy alloys: a short review on recent trends. *Materials*, v. 13, p. 1411, 2020.
- 29 DIAO, H.; FENG, R.; DAHMEN, K.; LIAW, P. Fundamental deformation behavior in high-entropy alloys: an overview. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, v. 21, p. 252–266, 2017.
- 30 ZHANG, Y.; ZUO, T.; TANG, Z.; GAO, M.; DAHMEN, K.; LIAW, P.; LU, Z. Microstructures and properties of high entropy alloys. *Progress in Materials Science*, v. 61, p. 1–93, 2014.
- 31 TSAI, M.; YEH, J. High-entropy alloys: a critical review. *Materials Research Letter*, v. 2, p. 107–123–266, 2014.

- 32 LI, Z.; ZHAO, S.; RITCHIE, R.; MEYERS, M. Mechanical properties of high-entropy alloys with emphasis on face-centered cubic alloys. *Progress in Materials Science*, v. 102, p. 296–345, 2019.
- 33 GEORGE, E.; CURTIN, W.; TASAN, C. High-entropy alloys: a focused review of mechanical properties and deformation mechanisms. *Acta Materialia*, v. 188, p. 435–474, 2020.
- 34 PORTER, D.; EASTERLING, K.; SHERIF, M. *Phase Transformation in Metals and Alloys*. 3ed.. ed. [S.l.]: Taylor Francis Group, 2009. 520 p.
- 35 GASKELL, D. *Introduction of the Thermodynamic of Materials*. 4ed.. ed. [S.l.]: Taylor & Francis Group, 2003. 746 p.
- 36 SWALIN, R. *Thermodynamic of Solids*. 2ed.. ed. [S.l.]: John Wiley Sons, 1972. 387 p.
- 37 DEHOFF, R. *Thermodynamics in Materials Science*. 2ed.. ed. [S.l.]: Taylor & Francis Group, 2006. 555 p. ISBN 978-1-4200-0585-1.
- 38 CANTOR, B. *The equations of materials*. 1ed.. ed. [S.l.]: Oxford University Press, 2020. 307 p. ISBN 978-0-19-885187-5.
- 39 YE H, J. Recent progress in high-entropy alloys. *Ann. Chim. Sci. Mat.*, v. 31, p. 633–648, 2006.
- 40 ZHANG, Y. *High-Entropy Materials: A brief introduction*. 1ed.. ed. [S.l.]: Springer, 2019. 152 p. ISBN 978-981-13-8525-4.
- 41 LIU, F.; LIAW, P.; ZHANG, Y. Recent progress with bcc-structured high-entropy alloys. *Metals*, v. 12, p. 501, 2022.
- 42 GAO, M.; ZHANG, B.; GUO, S.; QIAO, J.; HAWK, J. High-entropy alloys in hexagonal close-packed structure. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 47, p. 3322–3332, 2016.
- 43 MURTY, B.; YE H, J.; RANGANATHAN, S. *High-Entropy Alloys*. 1ed.. ed. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 2014. 204 p. ISBN 978-0-12-800251-3.
- 44 TONG, C.; CHEN, M.; CHEN, S.; YE H, J.; SHUN, T.; LIN, S.; CHANG, S. Mechanical performance of the alxcoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements. *Metall. Mater. Trans.A*, v. 36A, p. 1263–1271, 2005.
- 45 ZHU, J.; FU, H.; ZHANG, H.; WANG, A.; LI, H.; HU, Z. Microstructures and compressive properties of multicomponent alCoCrFeNiMo alloys. *Mater. Sci. Eng. A*, v. 527, p. 6975–6979, 2010.
- 46 ZHU, J.; FU, H.; ZHANG, H.; WANG, A.; LI, H.; HU, Z. Synthesis and properties of multiprincipal component alCoCrFeNiSi alloys. *Mater. Sci. Eng. A*, v. 527, p. 7210–7214, 2010.
- 47 ZHU, J.; FU, H.; ZHANG, H.; WANG, A.; LI, H.; HU, Z. Microstructure and compressive properties of multiprincipal component alCoCrFeNiCu alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 509, p. 3476–3480, 2011.
- 48 TSAI, K.; TSAI, M.; YE H, J. Sluggish diffusion in CoCrFeMnNi high-entropy alloys. *Acta Materialia*, v. 61, p. 4887–4897, 2013.

- 49 SENKOV, O.; WILKS, G.; MIRACLE, D.; CHUANG, C.; LIAW, P. Refractory high-entropy alloys. *Intermetallics*, v. 18, p. 1758–1765, 2010.
- 50 YE H, J.; CHANG, S.; HONG, Y.; CHEN, S.; LIN, S. Anomalous decrease in x-ray diffraction intensities of cu-ni-al-co-cr-fe-si alloy system with multi-principal elements. *Mater. Chem. Phys.*, v. 103, p. 41–46, 2007.
- 51 KAO, Y.; CHEN, S.; CHEN, T.; CHU, P.; YE H, J. Electrical, magnetic and hall properties of alxcocrfeni high-entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 2011, p. 1607–1614, 2018.
- 52 DIVINSKI, S.; LUKIANOVA, O.; WILDE, G.; DASH, A.; ESAKKIRAJA, N.; PAUL, A. High-entropy alloys: Diffusion. *Encyclopedia of Materials: Metals and Alloys*, v. 43, p. 1–18, 2020.
- 53 VAIDYA, M.; TRUBEL, S.; MURTY, B.; WILDE, G.; DIVINSKI, S. Ni tracer diffusion in cocrfeni and cocrfemni high entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 688, p. 994–1001, 2016.
- 54 NADUTOV, V.; MAZANKO, V.; MAKARENKO, S. Tracer diffusion of cobalt in high entropy alloys alxfenicocucr. *Metallofiz Noveishie Tekhnol.*, v. 39, p. 337–348, 2017.
- 55 KULKARNI, K.; CHAUHAN, G. Investigations of quaternary interdiffusion in a constituent system of high entropy alloys. *AIP Advances*, v. 5, p. 097162, 2015.
- 56 LI, Q.; CHEN, W.; ZHONG, J.; ZHANG, L.; CHEN, Q.; LIU, Z.-K. On sluggish diffusion in fcc al-co-cr-fe-ni high-entropy alloys: An experimental and numerical study. *Metals*, v. 8, p. 16, 2017.
- 57 ESAKKIRAJA, N.; PANDEY, K.; DASH, A.; PAUL, A. Pseudo-binary and pseudo-ternary diffusion couple methods for estimation of the diffusion coefficients in multicomponent systems and high entropy alloys. *Philosophical Magazine*, v. 99, p. 2236–2264, 2019.
- 58 ESAKKIRAJA, N.; PAUL, A. A novel concept of pseudo ternary diffusion couple for the estimation of diffusion coefficients in multicomponent systems. *Scripta Materialia*, v. 147, p. 79–82, 2018.
- 59 MORRAL, J. Body-diagonal diffusion couples for high entropy alloys. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, v. 39, p. 51–56, 2018.
- 60 PAUL, A. A pseudobinary approach to study interdiffusion and the kirkendall effect in multicomponent systems. *Philosophical Magazine*, v. 93, p. 2297–2315, 2013.
- 61 KUCZA, W.; DABROWA, J.; CIESLAK, G.; BERENT, K.; KULIK, T.; DANIELEWSKI, M. Studies of “sluggish diffusion” effect in co-cr-fe-mn-ni, co-cr-fe-ni and co-fe-mn-ni high entropy alloys; determination of tracer diffusivities by combinatorial approach. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 731, p. 920–928, 2018.
- 62 VAIDYA, M.; PRADEEP, K.; MURTY, B.; WILDE, G.; DIVINSKI, S. Radioactive isotopes reveal a non-sluggish kinetics of grain boundary diffusion in high entropy alloys. *Scientific Reports*, v. 7, p. 1–11, 2017.

- 63 GAERTNER, D.; KOTTKE, J.; WILDE, G.; DIVINSKI, S.; CHUMLYAKOV, Y. Tracer diffusion in single crystalline cocrfeni and cocrfemni high entropy alloys. *Journal of Materials Research*, v. 33, p. 3184–3191, 2018.
- 64 ZHANG, Y.; LU, Z.; MA, S.; LIAW, P.; TANG, Z.; CHENG, Y.; AL., e. Guidelines in predicting phase formation of high-entropy alloys. *MRS Commun*, v. 4, p. 57–62, 2014.
- 65 SENKOV, O.; WILKS, G.; SCOTT, J.; MIRACLE, D. Mechanical properties of nb25mo25ta25w25 and v20nb20mo20ta20w20 refractory high entropy alloys. *Intermetallics*, v. 19, p. 698–706, 2011.
- 66 ZHANG, Y.; ZHOU, Y.; LIN, J.; CHEN, G.; LIAW, P. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys. *Advanced Engineering Materials*, v. 10, p. 534–538, 2008.
- 67 YURCHENKO, N.; STEPANOV, N.; SALISHCHEV, G. Laves-phase formation criterion for high-entropy alloys. *Materials Science and Technology*, v. 33, p. 17–22, 2015.
- 68 GUO, S.; NG, C.; LU, J.; LIU, C. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys. *Journal of Applied Physics*, v. 109, p. 213, 2011.
- 69 MIEDEMA, A.; CHATEL, P. de; BOER, F. de. Cohesion in alloys - fundamental of a semi-empirical model. *Physica B*, v. 100, p. 1–28, 1980.
- 70 TAKEUCHI, A.; INOUE, A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element. *Materials Transaction*, v. 46, p. 2817–2829, 2005.
- 71 GUO, S.; HU, Q.; NG, C.; LIU, C. More than entropy in high-entropy alloys: Forming solid solutions or amorphous phase. *Intermetallics*, v. 41, p. 96–103, 2013.
- 72 YANG, X.; ZHANG, Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys. *Materials Chemistry and Physics*, v. 132, p. 233–238, 2012.
- 73 MIZUTANI, U. The hume-rothery rules for structurally complex alloy phases. *Surface Properties and Engineering of Complex Intermetallics*, v. 16, p. 323–399, 2010.
- 74 GUO, S.; LIU, C. Phase stability in high entropy alloys: formation of solid-solution phase or amorphous phase. *Prog Nat Sci: Mater Int*, v. 21, p. 433–446, 2011.
- 75 POLETTI, M.; BATTEZZATI, L. Electronic and thermodynamic criteria for the occurrence of high entropy alloys in metallic systems. *Acta Materialia*, v. 75, p. 297–306, 2014.
- 76 FILHO, F. G.; MONTEIRO, S. Propriedades e aplicacoes das ligas metalicas de alta entropia. *ABM Proceedings: 73º Congresso Anual da ABM*, p. 2094, 2018.
- 77 DONG, Y.; LU, Y.; JIANG, L.; WANG, T.; LI, T. Effects of electro-negativity on the stability of topologically close-packed phase in high entropy alloys. *Intermetallics*, v. 52, p. 105–109, 2014.
- 78 VAIDYA, M.; GURUVIDYATHRI, K.; MURTY, B. Phase formation and thermal stability of cocrfeni and cocrfemni equiatomic high entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 774, p. 856–864, 2019.
- 79 TROPAREVSKY, M.; MORRIS, J.; KENT, P.; LUPINI, A.; STOCKS, G. Criteria for predicting the formation of single-phase high-entropy alloys. *Phys. Rev. X*, v. 5, p. 011041, 2015.

- 80 LI, Z.; RAABE, D. Strong and ductile non-equiatomic high-entropy alloys: Design, processing, microstructure, and mechanical properties. *JOM*, v. 69, p. 2099–2106, 2017.
- 81 LAKTIONOVA, M.; TABCHNIKOVA, E.; TANG, Z.; LIAW, P. Mechanical properties of the high-entropy alloy $\text{Ag}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$ at temperatures of 4.2–300 K. *J. Low Temp. Phys.*, v. 39, p. 630–632, 2013.
- 82 GALI, A.; GEORGE, E. Tensile properties of high- and medium-entropy alloys. *Intermetallics*, v. 39, p. 74–78, 2013.
- 83 KUZNETSOV, A.; SHAYSULTANOV, D.; STEPANOV, N.; SALISHCHEV, G.; SENKOV, O. 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.
- 84 SENKOV, O.; SCOTT, J.; SENKOVA, S.; MEISENKOTHE, F.; MIRACLE, D.; WOODWARD, C. Microstructure and elevated temperature properties of a refractory TaNbHfZrTi alloy. *J. Mater. Sci.*, v. 47, p. 4062–4074, 2012.
- 85 CHOU, Y.; WANG, Y.; YEH, J.; SHIH, H. Pitting corrosion of the high-entropy alloy $\text{Co}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mo}_{0.1}\text{Ni}$ in chloride-containing sulphate solutions. *Corrosion Science*, v. 52, p. 3481–3491, 2010.
- 86 SENKOV, O.; WOODWARD, C.; MIRACLE, D. Microstructure and properties of aluminum-containing refractory high-entropy alloys elevated temperature properties of a refractory TaNbHfZrTi alloy. *JOM*, v. 66, p. 2023–2042, 2014.
- 87 STEPANOV, N.; SHAYSULTANOV, D.; SALISHCHEV, G.; TIKHONOVSKY, M. Structure and mechanical properties of a light-weight AlNbTiV high entropy alloy. *Materials Letters*, v. 142, p. 153–155, 2015.
- 88 YOUSSEF, K.; ZADDACH, A.; NIU, C.; IRVING, D.; KOCH, C. A novel low-density, high-hardness, high-entropy alloy with close-packed single-phase nanocrystalline structures. *Materials Research Letters*, v. 3, p. 95–99, 2015.
- 89 GLUDOVATZ, B.; HOHENWATER, A.; CATOOR, D.; CHANG, E.; GEORGE, E.; RITCHIE, R. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications. *Science*, v. 345, p. 1153–1158, 2014.
- 90 ZADDACH, A.; NIU, C.; KOCH, C.; IRVING, D. Mechanical properties and stacking fault energies of NiFeCrCoMn high-entropy alloy. *JOM*, v. 65, p. 1780–1789, 2013.
- 91 LI, Z.; ZHAO, S.; ALOTAIBI, S.; LIU, Y.; WANG, B.; MEYERS, M. Adiabatic shear localization in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy. *Acta Materialia*, v. 151, p. 16, 2018.
- 92 CHEN, W.; SONG, B. Split hopkinson (kolsky bar): Design, testing and applications. *Mechanical Engineering Series*, 2011.
- 93 DAHLBORG, U.; CORNIDE, J.; CALVO-DAHLBORG, M.; HANSEN, T.; FITCH, A.; LEONG, Z.; AL, e. Structure of some CrCoFeNi and CrCoFeNiPd multicomponent HEA alloys by diffraction techniques. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 681, p. 330–341, 2016.
- 94 HE, F.; WANG, Z.; WU, Q.; LI, J.; WANG, J.; LIU, C. Phase separation of metastable CrCoFeNi high entropy alloy at intermediate temperatures. *Scripta Materialia*, v. 126, p. 15–19, 2017.

- 95 LIU, D.; ZHAO, J.; LI, Y.; ZHU, W.; LIN, L. Effects of boron content on microstructure and wear properties of fecocrnibx high-entropy alloy coating by laser cladding. *Applied Sciences*, v. 10, p. 49, 2020.
- 96 GUO, L.; GU, J.; GONG, X.; LI, K.; NI, S.; LIU, Y.; SONG, M. Short-range ordering induced serrated flow in carbon contained fecocrnimn high entropy alloy. *Micron*, v. 126, p. 102739, 2019.
- 97 AN, X.; LIN, Q.; SHA, G.; HUANG, M.; RINGER, S.; ZHU, Y.; LIAO, X. Microstructural evolution and phase transformation in twinning-induced plasticity steel induced by high-pressure torsion. *Acta Materialia*, v. 13, p. 116–118, 2016.
- 98 PARK, J.; CHOE, J.; KIM, J.; BAE, J.; MONN J.AND YANG, S.; KIM, K.; YU, J.; KIM, H. Superior tensile properties of 1%c-cocrfemnni high-entropy alloy additively manufactured by selective laser melting. *Mater. Res. Lett.*, 2019.
- 99 ZHU, Z.; AN, X.; LU, W.; LI, Z.; NG, F.; LIAO, X.; RAMAMURTY, U.; NAI, S.; WEI, J. Selective laser melting enabling the hierarchically heteroreneous microstructure and excellent mechanical properties in an interstitial solute streghtened high entropy alloy. *Mater. Res. Lett.*, v. 7, p. 453–459, 2019.
- 100 FILHO, F. G.; RITCHIE, R.; MEYERS, M.; MONTEIRO, S. Cantor-derived medium-entropy alloys: bridging the gap between traditional metallic and high-entropy alloys. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 17, p. 1868–1895, 2022.
- 101 TRAVERSIER, M.; MESTRE-RINN, P.; PEILLON, N.; RIGAL, E.; BOULNAT, X.; TANCRET, F.; DHERS, J.; FRACZKIEWICZ, A. Nitrogen-induced hardening in an austenitic crfemnni high-entropy alloy (hea). *Materials Science and Engineering A*, v. 804, p. 140725, 2021.
- 102 CULLITY, B. *Elements of X-ray diffraction*. 2ed.. ed. [S.l.]: Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1978. 555 p. ISBN 0-201-01174-3.
- 103 TAO, X.; MATTHEWS, A.; LEYLAND, A. On the nitrogen-induced lattice expansion of a non-stainless austenitic steel, invar 36r, under triode plasma nitriding. *Metall. Mater. Trans.*, v. 51, p. 436–477, 2020.
- 104 DENTON, A.; ASHCROFT, N. Vegard’s law. *Physical Review A*, v. 43, p. 3161, 1991.
- 105 SINGH, P.; SMIRNOV, A.; JOHNSON, D. Atomic short-range order and incipient long-range order in high-entropy alloys. *Physical Review B*, v. 91, p. 224204, 2015.
- 106 WU, Y.; ZHANG, F.; YUAN, X.; HUANG, H.; WEN, X.; WANG, Y.; WU, H.; LIU, X.; WANG, H.; JIANG, S.; LU, Z. Short-range ordering and its effects on mechanical properties of high-entropy alloys. *Materials Science and Technology*, 2020.
- 107 GAZULLA, M.; RODRIGO, M.; BLASCO, E.; ORDUNA, M. Nitrogen determination by sem-eds and elemental analysis. *X-ray Spectrometry*, v. 42, p. 394–401, 2013.
- 108 HE, Z.; JIA, N.; YAN, H.; SHEN, Y.; ZHU, M.; GUAN, X.; ZHAO, X.; JIN, S.; SHA, G.; ZHU, Y.; LIU, C. Multi-heterostructure and mechanical properties of n-doped femncocr high entropy alloy. *International Journal of Plasticity*, v. 139, p. 102965, 2021.

- 109 XIONG, F.; FU, R.; LI, Y.; SANG, D. Effects of nitrogen alloying and friction stir processing on microstructure and mechanical properties of cocrfemnni high-entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 822, p. 153512, 2020.
- 110 ASTAFUROV, S.; MAIER, G.; TUMBUSOVA, I.; MELNIKOV, E.; MOSKVINA, V.; PANCHENKO, M.; SMIRNOV, A.; GALCHENKO, N.; ASTAFUROVA, E. The effect of solid-solution temperature on phase composition, tensile characteristics and fracture mechanism of v-containing crmn-steels with high interstitial content $c+n > 1$ mass %. *Acta Materialia*, v. 770, p. 138534, 2020.
- 111 FENG, B.; WIDOM, M. Elastic stability and lattice distortion of refractory high entropy alloys. *Mater. Chem. Phys.*, v. 210, p. 309–314, 2018.
- 112 WU, Z.; BEI, H.; OTTO, F.; PHARR, G.; GEORGE, E. Recovery, recrystallization, grain growth and phase stability of a family of fcc-structured multi-component equiatomic solid-solution alloys. *Intermetallics*, v. 46, p. 131–140, 2014.
- 113 SALISHCHEV, G.; TIKHONOVSKY, M.; SHAYSULTANOV, D.; STEPANOV, N.; KUZNETSOV, A.; KOLODIY, I.; TORTIKA, A.; SENKOV, O. Effect of mn and v on structure and mechanical properties of high-entropy alloys based on cocrfeni system. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 591, p. 11–21, 2014.
- 114 JIANG, H.; HAN, K.; QIAO, D.; LU, Y.; CAO, Z.; LI, T. Effects of ta addition on the microstructures and mechanical properties of cocrfeni high entropy alloy. *Materials Chemistry and Physics*, v. 210, p. 43–48, 2018.
- 115 ERDOGAN, A.; DOLEKER, K.; ZEYTIN, S. Effect of laser re-melting on electric current assistive sintered cocrfenialxtiy high entropy alloys: Formation, micro-hardness and wear behaviors. *Surface and Coating Technology*, v. 399, p. 126179, 2020.
- 116 LIN D.AND XU, L.; JING, H.; HAN, Y.; ZHAO, L.; MINAMI, F. Effects of annealing on the structure and mechanical properties of fecocrni high-entropy alloy fabricated via selective laser melting. *Additive Manufacturing*, v. 32, p. 101058, 2020.
- 117 BRIF, Y.; THOMAS, M.; TODD, I. The use of high-entropy alloys in additive manufacturing. *Scripta Materialia*, v. 99, p. 93–96, 2015.
- 118 ZHANG, C.; ZHU, J.; ZHENG, H.; LI, H.; LIU, S.; CHENG, G. A review on microstructures and properties of high entropy alloys manufactured by selective laser melting. *International Journal of Extreme Manufacturing*, v. 2, p. 032003, 2020.
- 119 WU, Z.; BEI, H.; PHARR, G.; GEORGE, E. Temperature dependence of the mechanical properties of equiatomic solid solution alloys with face-centered cubic crystal structures. *Acta Materialia*, v. 81, p. 428–441, 2014.
- 120 LAPLANCHE, G.; GADAUD, P.; BARSCH, C.; DEMTRODER, K.; REINHART, C.; SCHREUER, J.; GEORGE, E. Elastic moduli and thermal expansion coefficients of medium-entropy subsystems of the crmnfeconi high-entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 746, p. 244–255, 2018.
- 121 GARCIA, A.; SPIM, J.; SANTOS, C. *Ensaio dos Materiais*. 2ed.. ed. [S.l.]: Livros Tecnicos e Cientificos Editora Ltda., 2012. 365 p.

- 122 YAN, J.; FANG, W.; HUANG, J.; ZHANG, J.; CHANG, R.; ZHANG, X.; LIU, B.; FENG, J.; YIN, F. Plastic deformation mechanism of cocrxni medium entropy alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 814, p. 141181, 2021.
- 123 MONTEIRO, S.; REED-HILL, R. On the double-n behavior of iron. *Metall. Trans.*, v. 2, p. 2947–2949, 1971.
- 124 CHOUDHARY, B.; CHRISTOPHER, J. State ii tensile work hardening behavior of type 316l (n) austenitic stainless steel. *Materials Science and Engineering A*, v. 651, p. 486–489, 2016.
- 125 CHOUDHARY, B.; CHRISTOPHER, J. Tensile flow and work hardening behavior of type 316 l (n) stainless steel in the framework of one-internal-variable and two-internal-variable approaches. *Materials Science and Engineeing A*, v. 363, p. 269–278, 2015.
- 126 XIONG, F.; FU, R.; LI, Y.; XU, B.; QI, X. Influences of nitrogen alloying on microstructural evolution and tensile properties of cocrfemnni high-entropy alloy treated by cold-rolling and subsequent annealing. *Materials Science and Engineering A*, v. 787, p. 139472, 2020.
- 127 FILHO, F. G.; MONTEIRO, S. Unveiling the effect of n interstitial on the mechanical properties of a crfeconi medium entropy alloy. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 19, p. 3616–3623, 2022.
- 128 LYU, Z.; LEE, C.; WANG, S.; FAN, X.; YE, J.; LIAW, P. Effects of constituent elements and fabrication methods on mechanical behavior of high-entropy alloys: A review. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 50A, p. 1–28, 2019.
- 129 GU, X.; DONG, Y.; ZHUANG, Y.; WANG, J. Microstructure and mechanical properties of cocrfemnnisnx high-entropy alloys. *Met. Mater. Int.*, v. 26, p. 292–301, 2020.
- 130 HE, J.; LIU, W.; WANG, H.; WU, Y.; LIU, X.; NIEH, T.; AL, e. Effects of al addition on structural evolution and tensile properties of feconicrmn high entropy alloy system. *Acta Materialia*, v. 62, p. 105–113, 2014.
- 131 ZHU, Z.; MA, K.; YANG, X.; SHEK, C. Annealing effect on the phase stability and mechanical properties of (fenicrmn)(100-x)cox high entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 695, p. 2945–2950, 2017.
- 132 LI, Z.; KORMANN, F.; GRABOWSKI, B.; NEUGEBAUER, J.; RAABE, D. Ab initio assisted design of quinary dual-phase high-entropy alloys with transformation-induced plasticity. *Acta Materialia*, v. 136, p. 262–270, 2017.
- 133 ZHAO, Y.; YANG, T.; ZHU, J.; CHEN, D.; YANG, Y.; HU, A.; AL, e. Development of high-strength co-free high-entropy alloys hardened by nanosized precipitates. *Scripta Materialia*, v. 148, p. 51–55, 2018.
- 134 ELKATATNY, S.; GEPREEL, M.; HAMADA, A.; NAKAMURA, K.; YAMANAKA, K.; CHIBA, A. Effect of al content and cold rolling on the microstructure and mechanical properties of al5cr12fe35mn28ni20 high-entropy alloy. *Materials Science and Engineering A*, v. 759, p. 380–390, 2019.
- 135 HOU, J.; ZHANG, M.; MA, S.; LIAW, P.; ZHANG, Y.; QIAO, J. Strengthening in al0.25cocrfeni high-entropy alloys by cold rolling. *Materials Science and Engineering A*, v. 707, p. 593–601, 2017.

- 136 LIU, W.; HE, J.; HUANG, H.; WANG, H.; LU, Z.; LIU, C. Effects of Nb additions on the microstructure and mechanical property of CoCrFeNi high-entropy alloys. *Intermetallics*, v. 60, p. 1–8, 2015.
- 137 HUO, W.; ZHOU, H.; FANG, F.; XIE, Z.; JIANG, J. Microstructure and mechanical properties of CoCrFeNiZr eutectic high-entropy alloys. *Materials Design*, v. 134, p. 226–233, 2017.
- 138 LEITE, R. A. *AValiação do efeito TRIP em Aços Inoxidáveis Austeníticos 304L e ASTM 201LN sob condições de carregamento dinâmico*. 320 p. Doutorado em Ciência dos Materiais — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2020. 05 jun. de 2020.
- 139 TSAI, M. Three strategies for the design of advanced high-entropy alloys. *Entropy*, v. 18, p. e1870252, 2016.
- 140 YOSHIDA, S.; BHATTACHARJEE, T.; BAI, Y.; TSUJI, N. Friction stress and hall-petch relationship in CoCrNi equiatomic medium entropy alloy processed by severe plastic deformation and subsequent annealing. *Scripta Materialia*, v. 134, p. 33–36, 2017.
- 141 GUBICZA, J.; HUNG, P.; KAWASAKI, M.; HAN, J.; ZHAO, Y.; XUE, Y.; LABAR, J. Influence of severe plastic deformation on the microstructure and hardness of a CoCrFeNi high-entropy alloy: A comparison with CoCrFeNiMn. *Materials Characterization*, v. 154, p. 304–314, 2019.
- 142 YANG, T.; ZHAO, Y.; LIU, W.; KAI, J.; LIU, C. L12-strengthened high-entropy alloys for advanced structural applications. *Journal of Materials Research*, v. 33, p. 2983–2997, 2018.
- 143 ZHENG, F.; ZHANG, G.; CHEN, X.; YANG, X.; YANG, Z.; LI, Y.; LI, J. A new strategy of tailoring strength and ductility of CoCrFeNi based high-entropy alloy. *Materials Science and Engineering A*, v. 774, p. 138940, 2018.
- 144 LIU, W.; LU, Z.; HE, J.; LUAN, J.; WANG, Z.; LIU, B.; LIU, Y.; CHEN, M.; LIU, C. Ductile CoCrFeNiMo high entropy alloys strengthened by hard intermetallic phases. *Acta Materialia*, v. 116, p. 332–342, 2016.
- 145 LU, W.; LUO, X.; YANG, Y.; HUANG, B. Hall-petch relationship and heterogeneous strength of CoCrNi medium-entropy alloy. *Materials Chemistry and Physics*, v. 251, p. 123073, 2020.
- 146 LIU, X.; LIU, L.; LIU, G.; WU, X.; LU, D.; YAO, J.; JIANG, W.; FAN, Z.; ZHANG, W. The role of carbon in grain refinement of cast CoCrFeNi high-entropy alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 19, p. 2151–2160, 2018.
- 147 LEI, Z.; LIU, X.; WU, Y.; WANG, H.; JIANG, S.; WANG, S.; HUI, X.; WU, Y.; GAULT, B.; KONTIS, P.; RAABE, D.; GU, L.; ZHANG, Q.; CHEN, H.; WANG, H.; LIU, J.; AN, K.; ZENG, Q.; NIEH, T.; LU, Z. Enhanced strength and ductility in a high-entropy alloy via ordered oxygen complexes. *Nature*, v. 563, p. 546–550, 2018.
- 148 SONG, M.; ZHOU, R.; GU, J.; WANG, Z.; NI, S.; LIU, Y. Nitrogen induced heterogeneous structures overcome strength-ductility trade-off in an additively manufactured high-entropy alloy. *Applied Materials Today*, v. 18, p. 100498, 2020.

- 149 YANG, F.; DONG, L.; HU, X.; ZHOU, X.; FANG, F.; XIE, Z.; JIANG, J. Microstructural features and tensile behaviors of a novel femncocr high entropy alloys. *Materials Letters*, v. 275, p. 128154, 2020.
- 150 GIGAX, J.; EL-ATWANI, O.; MCCULLOCH, Q.; AYTUNA, B.; EFE, M.; FENSIN, S.; MALOY, S.; LI, N. Micro- and mesoscale mechanical properties of an ultra-fine grained crfemnni high entropy alloy produced by large strain machining. *Scripta Materialia*, v. 178, p. 508–512, 2020.
- 151 LI, Z.; ZHAO, S.; DIAO, H.; LIAW, P.; MEYERS, M. High-velocity deformation of al0.3cocrfeni high-entropy alloy: Remarkable resistance to shear failure. *Scientific Reports*, v. 7, p. 42742, 2017.
- 152 GANGIREDDY, S.; GWALANI, B.; MISHRA, R. Grain size dependence of strain rate sensitivity in a single phase fcc high entropy alloy al0.3cocrfeni. *Materials Science and Engineering A*, v. 736, p. 344–348, 2018.
- 153 HAN, Z.; REN, W.; YANG, J.; DU, Y.; WEI, R.; ZHANG, C.; CHEN, Y.; ZHANG, G. The deformation behavior and strain rate sensitivity of ultra-fine grained conifecrmn high-entropy alloys at temperatures ranging from 77 k to 573 k. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 791, p. 962–970, 2019.
- 154 YAMADA, H.; OGASAWARA, N.; SHIMIZU, Y.; HORIKAWA, K.; KOBAYASHI, H.; CHEN, X. Effect of high strain rate on indentation in pure aluminum. *J. Eng. Mater. Technol.*, v. 135, p. 021010, 2013.
- 155 ZHAO, S.; LI, Z.; ZHU, C.; YANG, W.; ZHANG, Z.; ARMSTRONG, D.; GRANT, P.; RITCHIE, R.; MEYERS, M. Amorphization in extreme deformation of the crmnfeconi high-entropy alloy. *Science Advances*, v. 7, 2021.
- 156 MEYERS, M. *Dynamic Behavior of Materials*. 1ed.. ed. [S.l.]: John Wiley Sons, INC., 1994. 668 p.
- 157 GWALANI, B.; WANG, T.; JAGETIA, A.; GANGIREDDY, S.; MUSKERI, S.; MUKHERJEE, S.; LLOYD, J.; BANERJEE, R.; MISHRA, R. Dynamic shear deformation of a precipitation hardened al0.7cocrfeni eutetic high-entropy alloy using hat-shaped specimen geometry. *Entropy*, v. 22, p. 431, 2020.
- 158 PARK, J.; MOON, J.; BAE, J.; JANG M.J.; PARK, J.; LEE, S.; KIM, H. Strain rate effects of dynamic compressive deformation on mechanical properties and microstructure of cocrfemnni high-entropy alloy. *Materials Science and Engineering A*, v. 719, p. 155–163, 2018.
- 159 WANG, B.; FU, A.; HUANG, X.; LIU, Y.; LI, Z.; ZAN, X. Mechanical properties and microstructure of the cocrfemnni high entropy alloy under high strain rate compression. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 25, p. 2985–2992, 2016.
- 160 FILHO, F. G.; MONTEIRO, S. Passava fiber as an epoxy matrix composite reinforcement for ballistic armor applications. *JOM*, v. 71, p. 801–808, 2019.
- 161 ESQUIVEL, E.; MURR, L. Deformation effects in shocked metals and alloys. *Mater. Sci. Technol.*, v. 22, p. 438–452, 2006.

- 162 MUSKERI, S.; CHOUDHURI, D.; JANNOTTI, P.; SCHUSTER, B.; LLOYD, J.; MISHRA, R.; MUKHERJEE, S. Ballistic impact response of al0.1cocrfeni high entropy alloy. *Advanced Engineering Materials*, v. 22, p. 2000124, 2020.
- 163 SUKUMAR, G.; SINGH, B. B.; BHATTACHERJEE, A.; KUMAR, K.; GOGIA, A. Ballistic impact behavior of b-cez ti alloy against 7.62 mm armour piercing projectiles. *International Journal of Impact Engineering*, v. 54, p. 149–160, 2013.
- 164 FILHO, F. G.; LUZ, F.; FIGUEIREDO, A.; MONTEIRO, S.; SANTOS, D. Promising ballistic behavior of cocrfemnni high entropy alloy. *Materials Science Forum*, v. 1012, p. 377–382, 2020.