

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DA LIGA DE ALTA ENTROPIA EQUIMOLAR CrMoNbTiWAl OBTIDA POR FUSÃO A ARCO

Breno de Souza Rangel (IC)¹, Agata Mayara Paula Pontes (PG)¹, Dr. Antonio Augusto Araújo Pinto da Silva (PQ)¹

¹Universidade Federal de Itajubá

Palavras-chave: Ligas multicomponentes. Ligas para Altas Temperaturas. Ligas refratárias de alta entropia

Introdução

Ligas compostas de múltiplos elementos principais com metais refratários, comumente chamadas de ligas refratárias de alta entropia (Refractory High Entropy Alloys - RHEAs) são estudadas para a potencial substituição das superligas à base de Ni, pois além de apresentarem alto ponto de fusão também possuem boa estabilidade microestrutural aliadas a ótimas propriedades mecânicas em temperaturas elevadas, contudo essas ligas possuem limitações.

Dessa forma, elementos como Ti, Al, Zr, Cr, Si são adicionados para melhorar as propriedades como a resistência à oxidação, a resistência específica e a diminuição da densidade com a finalidade de tornar essas ligas competitivas em relação às ligas tradicionalmente utilizadas em aplicações em altas temperaturas (SONI et al., 2020a; MURTY et al., 2019).

Portanto, o presente trabalho está dentro de um contexto de estudo mais amplo que visa analisar a influência do Al nos sistema CrMoNbTiWAl_x (x = 0; 0,25; 0,50; 0,75 e 1), ou seja, um estudo com enfoque em 5 ligas variando a fração molar de alumínio em suas composições.

Essas ligas serão usadas para a posterior comparação de das propriedades da liga estudada neste trabalho que busca caracterizar microestruturalmente a liga equimolar CrMoNbTiWAl devido a sua potencial aplicação estrutural em altas temperaturas.

Metodologia

- Cálculos termodinâmicos: empregados como método de predição de fases utilizando o aplicativo *Thermo-Calc*;
- Fusão: duas amostras de 10 g do sistema CrMoNbTiWAl via forno a arco com cadinho de cobre eletrolítico refrigerado a água, sob atmosfera de argônio e eletrodo não consumível de tungstênio, seguido por tratamento térmico a 1200 °C por 24 horas em apenas uma das amostras;
- Preparação Metalográfica: seccionamento,

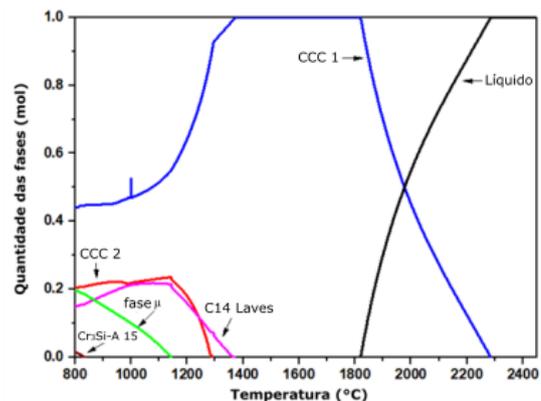
embutimento, lixamento e polimento auxiliados por microscopia óptica;

- Análise microestrutural: Microscopia eletrônica de varredura – MEV, no modo retro espalhado (BSD), espectrometria de dispersão de Raios X – EDS e difratometria de Raios X – DRX.
- Ensaio: Microdureza Vickers realizada com 15 medidas utilizando uma carga de 200 gf (1,96 N) e com tempo de 15 segundos cada.

Resultados e Discussão

A simulação do diagrama de equilíbrio de fases da liga CrMoNbTiWAl está representada na Figura 1 e mostra a fração volumétrica das fases em equilíbrio entre 800 e 2400 °C. De acordo com a simulação, ocorre a formação da solução sólida desordenada CCC 1 como precipitado primário do resfriamento líquido. Em seguida, a simulação prevê a formação de outras fases no estado sólido em temperaturas abaixo de 1300 °C como a CCC 2, Laves C14, fase μ e Cr₃Si.

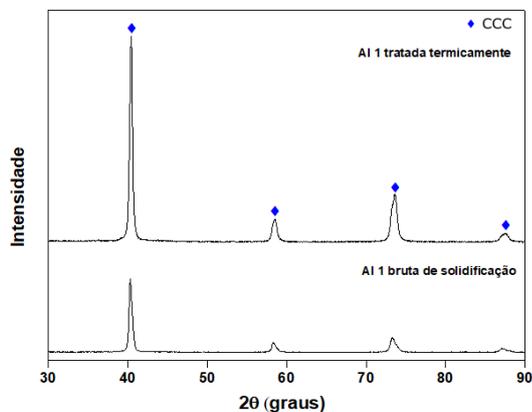
Figura 1 – Simulação do diagrama de equilíbrio de fases da liga equimolar CrMoNbTiWAl.



O DRX da liga equimolar Al 1em ambas as condições revelou a presença de uma única fase de solução sólida CCC, e comparando a amostra tratada termicamente com a amostra na condição bruta de solidificação observa-se uma pequena redução do parâmetro de rede a, como

mostra a Figura 2.

Figura 2 – Padrão de difração de Raios X da liga na condição tratada termicamente em comparação com a condição bruta de solidificação.



As micrografias da liga na condição bruta de solidificação e tratada termicamente, Figura 3 (a-b) e Figura 4 (a-b) respectivamente, mostram duas regiões, a dendrítica e a interdendrítica, através do contraste em função da massa atômica. Nota-se que essas regiões possuem composições diferentes devido à segregação durante a solidificação. Onde o contraste é mais claro indica que os braços dendríticos foram enriquecidos com elementos de maior massa e os braços interdendríticos com elementos mais leves.

Figura 3 – Micrografia da microestrutura da liga de elementos multiprincipais (a-b) Al 1 na condição bruta de solidificação.

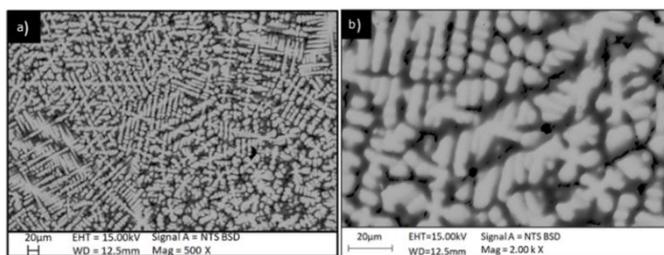
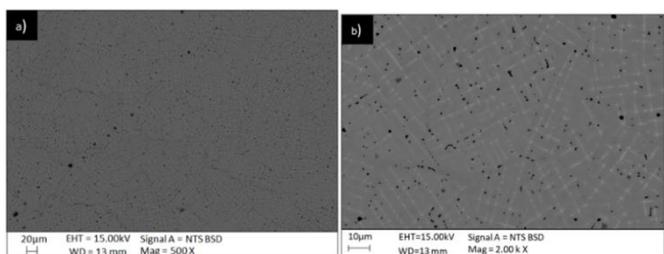


Figura 4 – Micrografia da microestrutura da liga de elementos multiprincipais (a-b) Al 1 na condição de tratamento térmico



Nas figuras 5 e 6 são apresentadas as frações de regiões dendríticas, interdendríticas e de poros antes e depois do tratamento térmico, respectivamente, para a liga com composição equiatômica em comparação com aquelas com quantidades inferiores de alumínio.

Observa-se que o aumento do teor de Al leva a um aumento da região interdendrítica e portanto uma redução da dendrítica, redução essa mais significativa nas amostras tratadas termicamente.

Figura 5 – Porcentagem em área das regiões dendríticas (D), interdendríticas (ID) e poros das ligas com elementos multiprincipais em função da fração de Al na condição bruta de solidificação.

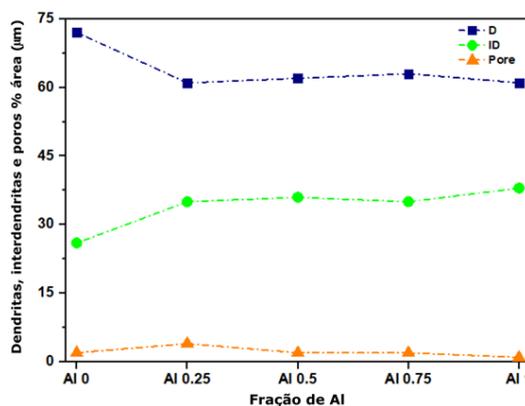
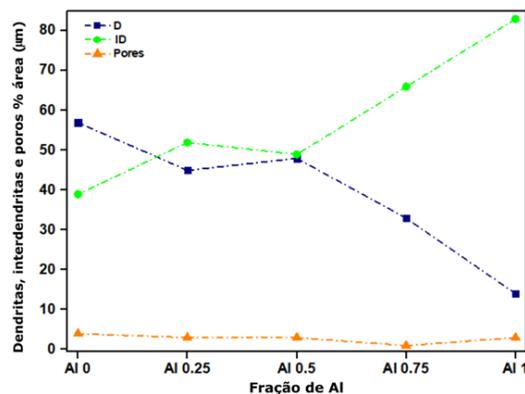


Figura 6 – Porcentagem em área das regiões dendrítica (D), interdendrítica (ID) e poros das ligas com elementos multiprincipais em função da fração de Al na condição de tratamento térmico.



A composição química das regiões dendríticas e interdendríticas foram avaliadas por EDS e apresentadas na Tabela 1 e 2 para a condição bruta de solidificação e tratada termicamente, respectivamente. O elementos refratários como W e Mo se apresentam na região dendrítica, indicando que nos primeiros estágios da solidificação a fase formada é rica nestes elementos. A região interdendrítica é mais rica dos outros elementos como Al, Ti e Cr. Já o Nb está distribuído uniformemente

em ambas as regiões. Para a condição tratada termicamente, observa-se que há uma distribuição mais homogênea de todos os elementos em ambas as regiões para a liga equimolar CrMoNbTiWAl.

Tabela 1 – Composição química em %at por EDS das regiões dendrítica e interdendrítica da liga equimolar na condição bruta de solidificação.

Liga	Região	Al	Ti	Cr	Nb	Mo	W
	Total	15,6	19,8	17,0	16,9	15,1	15,7
Al 1	Dendrítica	8,7	13,2	10,2	16,8	19,7	31,4
	Interdendrítica	9,0	28,0	32,0	19,0	9,0	3,0

Tabela 2 – Composição química em %at por EDS das regiões dendrítica e interdendrítica da liga equimolar na condição tratada termicamente.

Liga	Região	Al	Ti	Cr	Nb	Mo	W
	Total	15,4	19,0	16,1	17,3	15,8	16,4
Al 1	Dendrítica	13,4	17,3	15,0	17,5	16,5	20,2
	Interdendrítica	15,9	18,8	17,0	17,5	15,5	15,3

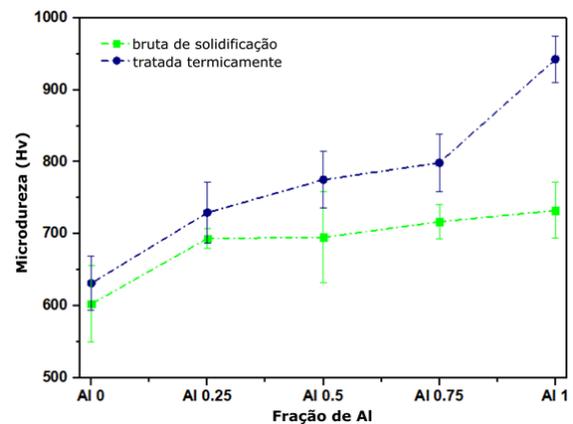
A Figura 7 apresenta os valores obtidos para as medidas de dureza Vickers para a liga equimolar Al 1 e as demais ligas usadas de comparação. É possível observar que na condição bruta de fusão foi obtido um valor de microdureza de 700 HV. Com relação à condição de tratamento térmico, percebe-se um grande aumento da microdureza em função do aumento da fração de Al, em que a liga equimolar Al 1 adquire um valor médio de 950 HV (GORR et al., 2015).

Existem duas explicações possíveis na literatura para o aumento da microdureza em função do aumento da concentração de Al. A primeira está relacionada ao efeito do endurecimento da solução sólida (SENKOV et al., 2014; ZHANG et al., 2019). Nas ligas de elementos multiprincipais, os átomos ocupam posições aleatórias na rede cristalina e ambos os átomos dos elementos podem ser considerados como solventes ou solutos. Portanto, há uma grande variação nas características dos átomos, como o tamanho (raio atômico), e propriedades, como módulo de cisalhamento, o que causa uma grande distorção na rede cristalina e o consequente endurecimento (SHAOFAN et al., 2020).

A segunda explicação é baseada na teoria funcional da densidade (DFT) e em função da localização dos elétrons nas quais as interações eletroquímicas contribuem mais para o endurecimento do que as interações elásticas ou o

módulo de cisalhamento, um vez que o Al se liga fortemente com metais de transição (efeito de hibridização dos orbitais eletrônicos p-d), ou seja, quanto maior a quantidade de Al, mais fortes são as ligações de caráter angular direcionais e isso leva a um aumento significativo na dureza (SHAOFAN et al., 2020).

Figura 7 – Microdureza Vickers nas condições como bruta de solidificação e tratada termicamente das ligas com elementos multiprincipais em função da fração de Al.



Conclusões

Através da análise e caracterização microestrutural da liga equimolar de alta entropia com elementos refratários CrMoNbTiWAl nas condições bruta de solidificação e tratada termicamente (1200 °C/24 h) pode-se confirmar a formação de uma estrutura com regiões dendríticas e interdendríticas em ambas as condições, com uma tendência de homogeneização após o tratamento térmico, na qual os elementos refratários como W e Mo segregam na região dendrítica, indicando uma tendência de se cristalizarem nos primeiros estágios de solidificação, enquanto a região interdendrítica é mais rica nos outros elementos como Al, Ti e Cr. Já o Nb se distribui uniformemente em ambas as regiões.

A partir dos resultados obtidos da difratometria de raios X observou-se a formação majoritária da fase de solução sólida CCC 1.

Com o teste de microdureza Vickers, a liga no estado bruto de solidificação atingiu uma microdureza de aproximadamente 700 HV. Já na condição de tratamento térmico percebe-se uma microestrutura mais homogênea e um grande aumento da microdureza em função da adição de Al, no qual a liga adquiriu um valor médio de 950 HV.

O presente trabalho indica que a liga equimolar CrMoNbTiWAl apresenta uma microestrutura monofásica, de elevada dureza, o que a torna interessante

sob o ponto de vista estritamente microestrutural para continuação de sua caracterização através de técnicas mais avançadas.

Agradecimento

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro.

Referências

GORR, B. et al. **Phase equilibria, microstructure, and high temperature oxidation resistance of novel refractory high-entropy alloys.** J Alloys Compd. 2015.

MURTY B. S. et al. **High-entropy alloys.** Elsevier; 2019.

SENKOV, O. N.; WOODWARD, C.; MIRACLE, D. B. **Microstructure and properties of aluminum-containing refractory high-entropy alloys.** v. 66, n. 10, p. 2030–2042, 2014.

SHAOFAN, G. et al. **Effects of Al addition on the microstructures and properties of MoNbTaTiV refractory high entropy alloy.** Materials Science and Engineering: A, v. 784, 2020,

SONI, V. et al. **Phase inversion in a two-phase, BCC + B2, refractory high entropy alloy.** Acta Materialia, v. 185, p. 89–97, 2020a.

ZHANG, P. et al. **Oxidation response of a vacuum arc melted NbZrTiCrAl refractory high entropy alloy at 800 – 1200 ° C.** Vacuum, v. 162, p. 20–27, 2019.