

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIAS E MATERIAIS
AVANÇADOS

CAMILA BOLDRINI NASCIMENTO

**CARACTERIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO FRENTE À
CORROSÃO DE LIGAS DE ALTA ENTROPIA CoCrFeNi e
CoCrFeNiAl**

SANTO ANDRÉ, SP

2023

CAMILA BOLDRINI NASCIMENTO

**CARACTERIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO FRENTE À
CORROSÃO DE LIGAS DE ALTA ENTROPIA CoCrFeNi e
CoCrFeNiAl**

Tese apresentada ao programa de pós-graduação em Nanociências e Materiais Avançados da Universidade Federal do ABC como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Nanociências e Materiais Avançados.

Linha de pesquisa: Materiais Funcionais Avançados.

Orientador: Prof. Dr. Renato Altobelli Antunes

Coorientador: Prof. Dr. Carlos Triveño Ríos

SANTO ANDRÉ

2023

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC
Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Nascimento, Camila Boldrini

Caracterização do comportamento frente à corrosão de ligas
de alta entropia CoCrFeNi e CoCrFeNiAl / Camila Boldrini
Nascimento. — 2023.

144 fls. : il.

Orientador: Renato Altobelli Antunes

Tese (Doutorado) — Universidade Federal do ABC,
Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais
Avançados, Santo André, 2023.

1. ligas de alta entropia. 2. CoCrFeNi. 3. filme passivo. 4.
XPS. 5. corrosão. I. Antunes, Renato Altobelli. II. Programa de
Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, 2023.
III. Título.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca examinadora no dia da defesa, sob responsabilidade única do(a) autor(a) e com a anuência do(a) (co)orientador(a).



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

Fundação Universidade Federal do ABC

Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP
CEP 09210-580 - Fone: (11) 4996-0017

FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata, CAMILA BOLDRINI NASCIMENTO realizada em 16 de Junho de 2023:

Prof.(a) ANIBAL DE ANDRADE MENDES FILHO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

gov.br Documento assinado digitalmente
ANIBAL DE ANDRADE MENDES FILHO
Data: 18/06/2023 22:11:08-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof.(a) FREDERICO AUGUSTO PIRES FERNANDES
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

gov.br Documento assinado digitalmente
FREDERICO AUGUSTO PIRES FERNANDES
Data: 17/06/2023 09:12:44-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof.(a) JEAN VICENTE FERRARI
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

gov.br Documento assinado digitalmente
JEAN VICENTE FERRARI
Data: 16/06/2023 15:08:38-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof.(a) ROBERTO GOMES DE AGUIAR VEIGA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

gov.br Documento assinado digitalmente
ROBERTO GOMES DE AGUIAR VEIGA
Data: 19/06/2023 08:28:33-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof.(a) DEMETRIO JACKSON DOS SANTOS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Prof.(a) EVERALDO CARLOS VENANCIO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Prof.(a) HUMBERTO NAOYUKI YOSHIMURA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Prof.(a) MARCIA TSUYAMA ESCOTE
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Prof.(a) RICARDO ALEXANDRE GALDINO DA SILVA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO

gov.br Documento assinado digitalmente
RENATO ALTOBELLI ANTUNES
Data: 16/06/2023 18:18:51-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof.(a) RENATO ALTOBELLI ANTUNES
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC - Presidente

* Por ausência do membro titular, foi substituído pelo membro suplente descrito acima: nome completo, instituição e assinatura



Universidade Federal do ABC

"O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001"

DEDICATÓRIA

Às companhias mais valiosas de todos
meus momentos
Mel e Flora

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Dr. Renato Altobelli Antunes, por sua orientação, compreensão, disponibilidade e confiança por esse longo período entre o início do mestrado e o caminho do doutorado.

Ao meu coorientador Dr. Carlos Triveño Ríos por todo conhecimento transmitido e ajuda imprescindível.

Ao meu grande amigo e mentor Dr. Jesualdo Luis Rossi pela amizade, apoio, conselhos e por todo o incentivo desde o início de minha trajetória acadêmica. O caminho com certeza teria sido mais difícil sem seu apoio.

A minha mãe Elaine Boldrini pelo apoio nos momentos mais difíceis e por me ensinar a ser uma mulher forte.

A minha família Zanusso pela companhia, irmandade de alma, parceria e amor.

À CAPES e à UFABC pelo suporte financeiro durante o tempo de pesquisa e estudos.

*Não fui eu que lhe ordenei? Seja forte e corajoso!
Não se apavore, nem desanime, pois o Senhor, o
seu Deus, estará com você por onde você andar”*

Josué 1:9

RESUMO

No presente trabalho as ligas de alta entropia CoCrFeNi e CoCrFeNiAl foram produzidas em forno de fusão a arco sob atmosfera controlada de argônio. O objetivo foi investigar a correlação entre a microestrutura, composição química do filme de óxido superficial, propriedades eletrônicas do filme passivo e sua correlação com o comportamento de corrosão em solução de NaCl 3,5% em massa à temperatura ambiente. A estrutura cristalina das ligas foi analisada por difratometria de raios X. A microestrutura foi examinada por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. A composição química superficial foi analisada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). O comportamento de corrosão foi analisado por espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica. Foram analisados tempos de imersão de 1 h até 28 dias. As propriedades eletrônicas do filme passivo foram determinadas a partir de gráficos de Mott-Schottky. Os resultados indicam que a liga CoCrFeNi apresenta uma fase cristalina de estrutura cúbica de face centrada (CFC). A adição de alumínio promoveu a formação de uma estrutura mista composta por duas fases, uma fase cúbica de corpo centrado (CCC) e uma fase CCC ordenada (B2). O filme passivo é composto por uma mistura complexa de vários óxidos e hidróxidos (de cromo, ferro, níquel, cobalto e, para a liga CoCrFeNiAl, também de alumínio). Para a liga CoCrFeNi os componentes majoritários no filme de óxido superficial são Cr_2O_3 e $\text{Cr}(\text{OH})_3$. A adição de alumínio modificou composição do filme passivo, sendo que as espécies majoritárias na superfície da liga CoCrFeNiAl são o Al_2O_3 e $\text{Al}(\text{OH})_3$. A susceptibilidade à corrosão por pite das ligas de alta entropia foi dependente de sua composição química. O alumínio promoveu a formação de um filme passivo mais espesso, porém menos protetor, reduzindo, assim, a resistência à corrosão em relação à liga CoCrFeNi.

Palavras-chave: Ligas de alta entropia; CoCrFeNiAl; microestrutura; filme passivo; XPS; corrosão

ABSTRACT

In this work, CoCrFeNi and CoCrFeNiAl high entropy alloys were obtained by arc furnace melting under an argon atmosphere. The objective was to investigate the interplay between alloy microstructure, composition of the surface oxide film, electronic properties of the passive film and the corrosion behavior in 3.5 wt.% NaCl solution at room temperature. The crystalline structure of the alloys was analyzed by X-ray diffractometry. The microstructure was examined by optical microscopy and scanning electron microscopy. The surface chemical states were assessed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The corrosion behavior was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization. The samples remained immersed in the electrolyte for up to 28 days. In the present text the results obtained for short immersion times are presented (up to 24 h). The electronic properties of the passive film will be determined in the next steps of the project, based on Mott-Schottky plots. The results obtained so far indicate that the CoCrFeNi alloy is comprised of one single face centered cubic (FCC) crystalline phase. Aluminum addition promoted the formation of a mixed structure, comprised of two crystalline phases, one body centered cubic (BCC) and one ordered BCC phase (B2). The passive film is comprised of a complex mixture of oxides and hydroxides (chromium, iron, nickel, cobalt, and, for the CoCrFeNiAl alloy, also aluminum). The major components of the CoCrFeNi alloy surface oxide film are Cr₂O₃ and Cr(OH)₃. Aluminum addition modified the composition of the passive film, leading to a predominance of Al₂O₃ and Al(OH)₃ for the CoCrFeNiAl alloy. Pitting corrosion susceptibility was dependent on the chemical composition of the high entropy alloy. Aluminum promoted the formation of a thicker oxide film. However, it decreased the corrosion resistance with respect to the CoCrFeNi alloy.

Keywords: High entropy alloys; CoCrFeNiAl; microstructure; passive film; XPS; corrosion

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1: Evolução histórica da engenharia dos materiais – nascimento das ligas de alta entropia..... | 22 |
| Figura 2: Áreas da metalurgia física influenciadas pelos principais efeitos das LAEs. | 31 |
| Figura 3: Previsão de fase em diferentes ligas de alta entropia (LAE) utilizando a relação entre entalpia de mistura e diferença de raios atômicos..... | 33 |
| Figura 4: Relação entre o número de elementos e a entropia de mistura em uma LAE equiatômica..... | 36 |
| Figura 5: Ilustração representando uma estrutura cristalina CCC em diferentes condições: a) rede cristalina do elemento cromo sem nenhuma distorção; b) rede cristalina apresentando distorção devido a adição do elemento vanádio de raio atômico diferente ao do cromo (solução sólida Cr-V) e c) distorção severa da rede cristalina devido a adição de uma quantidade maior de átomos de diferentes tamanhos com distribuição aleatória com a mesma probabilidade de ocupação de sítios de rede em soluções sólidas de múltiplos elementos..... | 38 |
| Figura 6: Difração de raios-X de uma rede cristalina com: um elemento (a), e com diversos elementos (b)..... | 40 |
| Figura 7: Durezas das ligas de Al _x CoCrCuFeNi em função da adição de alumínio em sua composição..... | 43 |
| Figura 8: - a) Forno a Arco Elétrico; b) cadinho de cobre e eletrodo de Tungstênio no interior do forno, c) lingote cilíndrico, e, d) molde de cobre cilíndrico..... | 62 |
| Figura 9: Padrões de difração de raios X para as ligas de alta entropia CrCoFeNi (LAE 1) e CrCoFeNiAl (LAE 2)..... | 68 |
| Figura 10: a) Macroestrutura obtida por microscópio eletrônico da liga de alta entropia CrCoFeNi e b) microestrutura típica de região colunar obtida por microscópio eletrônico de varredura para a mesma liga, mostrando alguns grãos dendríticos..... | 70 |
| Figura 11: a) Macrografia obtida por microscópio eletrônico para a liga de alta entropia CrCoFeNiAl e b) micrografia obtida por microscópio eletrônico de varredura para a mesma liga..... | 72 |

| | |
|---|----|
| Figura 12: Perfil de Microdureza Vickers ao longo da seção transversal de amostras cilíndricas das ligas LAE 1 e LAE 2..... | 74 |
| Figura 13: Curvas tensão – deformação compressivas à frio das ligas LAE 1 e LAE 2..... | 74 |
| Figura 14: Espectros de alta resolução obtidos para o filme passivo formado ao ar na superfície da LAE 1: a) Co 2p _{3/2} , b) Cr 2p _{3/2} , c) Fe 2p _{3/2} e d) Ni 2p _{3/2} | 77 |
| Figura 15: Espectros de alta resolução obtidos para o filme passivo formado ao ar na superfície da LAE 2, onde: a) Al 2p , b) Co 2p _{3/2} , c)Cr 2p _{3/2} , d) Fe 2p _{3/2} e e)Ni 2p _{3/2} . . | 78 |
| Figura 16: Perfis de profundidade de XPS da distribuição de elementos no filme passivo da LAE 1 para diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente: a) filme formado ao ar; b) 1 h; c) 4 h; d) 8 h; e) 24 h. | 81 |
| Figura 17: Perfis de profundidade de XPS da distribuição de elementos no filme passivo da LAE 2 para diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente: a) filme formado ao ar; b) 1 h; c) 4 h; d) 8 h; e) 24 h. | 82 |
| Figura 18: Diagramas de Nyquist para as ligas de alta entropia após diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 3,5% em massa à temperatura ambiente: a) liga CrCoFeNi (LAE 1); b) detalhe em escala expandida para a liga de CrCoFeNi; c) liga CrCoFeNiAl (LAE 2) e d) detalhe em escala expandida para a liga CrCoFeNiAl. | 84 |
| Figura 19: Circuito elétrico equivalente usado para modelar os resultados experimentais obtidos por EIE para as LAE 1 e 2 para tempos de imersão de até 24 h em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente..... | 85 |
| Figura 20: Variação da concentração relativa das diferentes espécies no filme passivo da LAE 1 para tempos de <i>sputtering</i> selecionados, após diferentes períodos de imersão em solução de NaCl 3,5% em massa: a) 1 h; b) 4 h; c) 8 h; d) 24 h..... | 86 |
| Figura 21: Razões Cr ₂ O ₃ /Cr (a) e FeO/(Fe ₂ O ₃ +FeOOH) (b) para tempos de sputtering selecionados, calculadas a partir dos dados mostrados na Figura 20..... | 88 |
| Figura 22: Variação da concentração relative das diferentes espécies no filme passivo da LAE 1 para tempos de sputtering selecionados, após diferentes períodos de imersão em solução de NaCl 3,5% em massa: a) 1 h; b) 4 h; c) 8 h; d) 24 h..... | 89 |
| Figura 23: Razões Al ₂ O ₃ /Al (a), Cr ₂ O ₃ /Cr (b) e Al ₂ O ₃ /Fe _{ox} (c) para tempos de exposição selecionados, calculadas a partir dos dados mostrados na Figura 22..... | 90 |

| | |
|--|-----|
| Figura 24: Perfil de profundidade (<i>Depth profile</i>) da distribuição de elementos para a) LAE 1 e b) LAE 2..... | 96 |
| Figura 25: Razão entre o cromo e outros elementos de liga ($\text{Cr} / (\text{Cr}+\text{Co}+\text{Fe}+\text{Ni}+\text{Al})$) para as LAE 1 e 2..... | 97 |
| Figura 26: Diagramas de Nyquist após 28 dias de imersão em solução de NaCl 3,5% em massa à temperatura ambiente para as LAEs 1 e 2..... | 99 |
| Figura 27: Circuito elétrico equivalente usado para modelar os resultados experimentais obtidos por EIE para as LAE 1 e 2 para o tempo de 28 dias de imersão em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente..... | 100 |
| Figura 28: Curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras LAE 1 e LAE 2, após 28 dias de imersão em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente..... | 103 |
| Figura 29: Gráficos de Mott-Schottky das amostras: (a) LAE 1 e (b) LAE 2, após 28 dias de imersão em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente..... | 105 |
| Figura 30: Concentrações relativas de espécies de Al, Co, Cr, Fe e Ni nos filmes passivos das amostras: a) LAE 1 e b) LAE 2 para tempos de sputtering selecionados..... | 107 |
| Figura 31: Fração relativa de espécies oxidadas de cromo ($\text{Crox}+\text{Crhid}$) no filme passiva das amostras LAE 1 e LAE 2, após 28 dias de imersão em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente..... | 108 |
| Figura 32: Razão entre óxidos/hidróxidos de caráter semicondutor do tipo-p em relação aos do tipo-n no filme passivo das amostras LAE 1 e LAE 2 para tempos de sputtering selecionados, após 28 dias de imersão em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente..... | 109 |
| Figura 33: Representação esquemática das reações físico-químicas que ocorrem nos filmes passivos das LAEs, com base no PDM, sendo m = átomo de metal; M_M é o cátion em um sítio da rede do metal; V_M é uma vacância em um sítio da rede do metal; V_M^{x+} é uma vacância catiônica; M_i^{x+} é um cátion intersticial; $M\delta^+$ é um cátion em solução; V_O é uma vacância de oxigênio; O_O é um ânion de oxigênio em um sítio aniônico..... | 110 |
| Figura 34: Mapa adaptado para previsão de fases em diferentes ligas, soluções sólidas não-ordenadas e ordenadas (S), mistura de fases ordenadas e fases intermetálicas (S+I) e vidros metálicos de grande volume (B) baseados na correlação parâmetro Ω e diferença de raios atômicos δ | 128 |

| | |
|--|-----|
| Figura 35: Diagrama VEC-Temperatura para o sistema Fe-Co-Cr-Ni-Al, onde (MUL = liga multicomponente), e, (2.d) Diagrama pseudo-binário para o sistema FeCoCrNi – 60%at.Al..... | 130 |
| Figura 36: Espectros de alta resolução obtidos após imersão em solução de NaCl 3,5% em massa à temperatura ambiente para o filme passivo formado na superfície da LAE 1, onde: a) Co 2p _{3/2} , b) Cr 2p _{3/2} , c) Fe 2p _{3/2} e d) Ni 2p _{3/2} | 131 |
| Figura 37: Espectros de alta resolução obtidos após imersão em solução de NaCl 3,5% em massa à temperatura ambiente para o filme passivo formado na superfície da LAE 2, onde: a) Al 2p, b) Co 2p _{3/2} , c) Cr 2p _{3/2} , d) Fe 2p _{3/2} e e) Ni 2p _{3/2} | 131 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela 1: Valores de entalpia de mistura (ΔH_{mix}) para diferentes pares de átomos para a LAE 1 calculados pelo Modelo de Miedema..... | 58 |
| Tabela 2: Valores de entalpia de mistura (ΔH_{mix}) para diferentes pares de átomos para a LAE 2 calculados pelo Modelo de Miedema..... | 58 |
| Tabela 3: Parâmetros calculados das LAEs 1 e 2..... | 59 |
| Tabela 4: Parâmetros para os elementos componentes das LAE 1 e 2..... | 59 |
| Tabela 5: Reativos químicos utilizados para decapagem dos elementos componentes das LAE 1 e 2..... | 60 |
| Tabela 6: Composição química nominal em % atômica e % massa para as LAEs 1 e 2..... | 60 |
| Tabela 7: Composições químicas das regiões dendríticas e interdendríticas da liga CoCrFeNi determinadas por análise EDS..... | 71 |
| Tabela 8: Propriedades mecânicas e dureza Vickers das ligas LAE 1 e LAE 2..... | 75 |
| Tabela 9: Parâmetros ajustados obtidos pelo ajuste dos dados de EIE para a liga de alta entropia com composição CrCoFeNi (LAE 1)..... | 85 |
| Tabela 10: Parâmetros ajustados obtidos pelo ajuste dos dados de EIE para a liga de alta entropia com composição CrCoFeNiAl (LAE 2)..... | 86 |
| Tabela 11: Parâmetros obtidos com o ajuste dos dados experimentais de EIE, utilizando o CEE mostrado na Figura 22..... | 100 |
| Tabela 12: Capacitância efetiva (C_{eff}) e espessura do filme passivo (d) das amostras LAE 1 e LAE 2, calculadas de acordo com as equações (6) e (7)..... | 101 |
| Tabela 13: Densidade de doadores (ND) e aceitadores (NA) no filme passivo das amostras LAE 1 e LAE 2, após 28 dias de imersão em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente..... | 105 |

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 19 |
| 2. OBJETIVO..... | 21 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 22 |
| 3.1 Ligas de alta entropia..... | 22 |
| 3.2 Termodinâmica e cálculos de parâmetros de ligas de alta entropia..... | 25 |
| 3.3 Efeitos principais das ligas de alta entropia..... | 30 |
| 3.3.1 Formação de solução sólida e alta entropia..... | 32 |
| 3.3.3 Efeito de difusão lenta..... | 40 |
| 3.3.4 Efeito coquetel..... | 42 |
| 3.4 Comportamento eletroquímico de ligas de alta entropia..... | 44 |
| 3.4.1 Propriedades eletrônicas do filme passivo (Mott-Schottky)..... | 53 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 58 |
| 4.1 Formulação das ligas de alta entropia..... | 58 |
| 4.2 Preparo das ligas..... | 60 |
| 4.2.1 Preparo das amostras..... | 62 |
| 4.3 Caracterização das ligas..... | 62 |
| 4.3.1 Difratometria de raios X (DRX)..... | 62 |
| 4.3.2 Caracterização microestrutural..... | 63 |
| 4.3.3 Caracterizações mecânicas..... | 63 |
| 4.3.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)..... | 64 |
| 4.4 Ensaios eletroquímicos..... | 65 |
| 4.4.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)..... | 65 |
| 4.4.2 Polarização potenciodinâmica..... | 65 |
| 4.4.3 Propriedades eletrônicas do filme passivo (gráficos de Mott-Schottky)..... | 66 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 67 |
| 5.1 Caracterizações microestruturais..... | 67 |
| 5.1.1 Difração de raios-X (DRX)..... | 67 |

| | |
|---|-----|
| 5.1.2 Microscopia de varredura eletrônica (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS)..... | 69 |
| 5.1.3 Caracterizações mecânicas..... | 73 |
| 5.2 Composição do filme passivo e comportamento de corrosão até 24 h de imersão em solução de NaCl 3,5% em massa..... | 76 |
| 5.2.1 Resultados de XPS..... | 76 |
| 5.2.2 Comportamento eletroquímico – Espectroscopia de impedância eletroquímica... | 84 |
| 5.2.3 Correlação entre a composição do filme passivo e a resistência à corrosão até o tempo de 24 h de imersão em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente..... | 86 |
| 5.4 Composição do filme passivo e comportamento de corrosão após 28 dias de imersão em solução de NaCl 3,5% em massa..... | 94 |
| 5.4.1 Resultados de XPS..... | 94 |
| 5.4.2 Comportamento de corrosão após 28 dias de imersão..... | 98 |
| 5.4.3 Propriedades eletrônicas do filme passivo (gráficos de Mott-Schottky)..... | 104 |
| 5.4.4 Correlação entre composição química do filme passivo, propriedades eletrônicas e comportamento de corrosão..... | 106 |
| 6. CONCLUSÕES..... | 112 |
| 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 114 |
| REFERÊNCIAS..... | 115 |

1. INTRODUÇÃO

As ligas de alta entropia (LAEs) foram propostas recentemente por Jien-Wei Yeh e Brian Cantor e são definidas como ligas compostas por cinco ou mais elementos principais, sendo que cada elemento deve apresentar teores entre 5% e 35% em composições equivalentes ou quase equivalentes. Devido ao maior número de elementos de liga, sua entropia configuracional se torna mais alta, permitindo maior estabilização de soluções sólidas simples, como também a formação de microestruturas formadas apenas por fases cristalinas dos tipos cúbica de corpo centrado (CCC) ou cúbica de face centrada (CFC). São caracterizadas por apresentarem valores de entropia de mistura mais altos no estado de solução sólida, líquida ou aleatória quando comparados às ligas convencionais.

Devido à presença de mais de um elemento principal, as ligas de alta entropia têm despertado grande interesse na comunidade metalúrgica devido à possibilidade de se obter novos materiais que apresentem propriedades especiais, como alta resistência mecânica, elevada dureza, excelente resistência ao desgaste e estabilidade em altas temperaturas. Estudos investigam o comportamento eletroquímico para propriedades relacionadas à corrosão, já que as mesmas também são de suma importância para que essas ligas possam ser empregadas em aplicações práticas de engenharia. Além de propriedades excepcionais, também podem ser facilmente fabricadas, não exigindo novas tecnologias ou equipamentos.

A resistência à corrosão de ligas de alta entropia está diretamente relacionada à presença ou ausência de determinados elementos, como por exemplo, o cromo, cobre, alumínio e titânio, os quais atuam como elementos passivantes. Um dos efeitos muito estudados é a influência do teor de alumínio sobre o comportamento eletroquímico das LAEs. Lee et al. (2008) notaram uma redução da resistência à corrosão por pite de ligas de alta entropia com composição $Al_xFe_{1,5}MnNi_{0,5}$ com variação do teor de alumínio em solução 1 M de NaCl. Uma liga com um alto teor de alumínio e baixo teor de cromo tende a formar um filme passivo poroso na superfície, o qual favorece a penetração de íons cloreto, como também favorece a formação de uma fase CCC rica em alumínio e níquel e empobrecida em cromo. O mesmo comportamento também foi observado por Kao et al. (2010) para uma liga $Al_xCoCrFeNi$ em solução de ácido sulfúrico contendo cloreto.

Segundo Rodriguez et al. (2018), ligas de alta entropia compostas por CoCrFeMnNi apresentaram maiores taxas de corrosão em uma solução desaerada de NaCl para um teor de cromo acima de 22% em massa, enquanto menores teores de cromo na composição resultaram em taxas de corrosão mais baixas, como também em pites, após a polarização potenciodinâmica. Logo, nota-se que a presença de cromo pode não ser o suficiente para conferir propriedades protetoras ao filme passivo de LAEs.

Apesar de todos os estudos realizados até o momento, o comportamento frente à corrosão de LAEs continua inexplorado quando se considera a composição e estabilidade do filme passivo formado em sua superfície. MacDonald (1992) desenvolveu um modelo de defeito pontual (PDM), o qual levou a um aumento do interesse em relação aos mecanismos de estabilidade e quebra dos filmes passivos em ligas metálicas. O modelo é baseado na difusividade de defeitos pontuais como lacunas e intersticiais de cátions ou, então, de lacunas de oxigênio presentes no filme passivo, originando um fluxo de espécies carregadas que podem ser encontradas na interface metal/eletrólito, influenciando diretamente a resistência à corrosão da liga. Ainda que este modelo seja empregado com êxito para caracterizar o comportamento em relação à corrosão de alguns metais passivos, como aços inoxidáveis e ligas de titânio, a aplicação para LAEs não está bem documentada na literatura. Ainda assim, é possível encontrar algumas tentativas para se explicar tal efeito, como pode ser visto em um trabalho de Lu e Jin (2020) que analisaram o mecanismo de corrosão de uma liga de alta entropia composta por FeCoCrNiMo fundida. Foi observado que a formação do filme passivo poderia ser descrita pelo PDM a partir do movimento de lacunas de oxigênio ou intersticiais ou lacunas catiônicas. Entretanto, apesar destas informações importantes encontradas na literatura, a natureza do filme passivo das LAEs permanece desconhecida, tal como sua influência no comportamento frente à corrosão desta nova classe de materiais metálicos.

No presente trabalho, dois tipos de ligas de alta entropia com composição CrCoFeNi e CrCoFeNiAl foram formuladas e preparadas de modo a se analisar a microestrutura resultante, composição química e propriedades eletrônicas do filme passivo formado na superfície das amostras, relacionando seu comportamento frente à corrosão em diferentes períodos de imersão.

2. OBJETIVO

O objetivo principal deste trabalho é a investigação do comportamento frente à corrosão de ligas de alta entropia de composição CrCoFeNi (LAE 1) e CrCoFeNiAl (LAE 2) em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente.

Os objetivos específicos do projeto são:

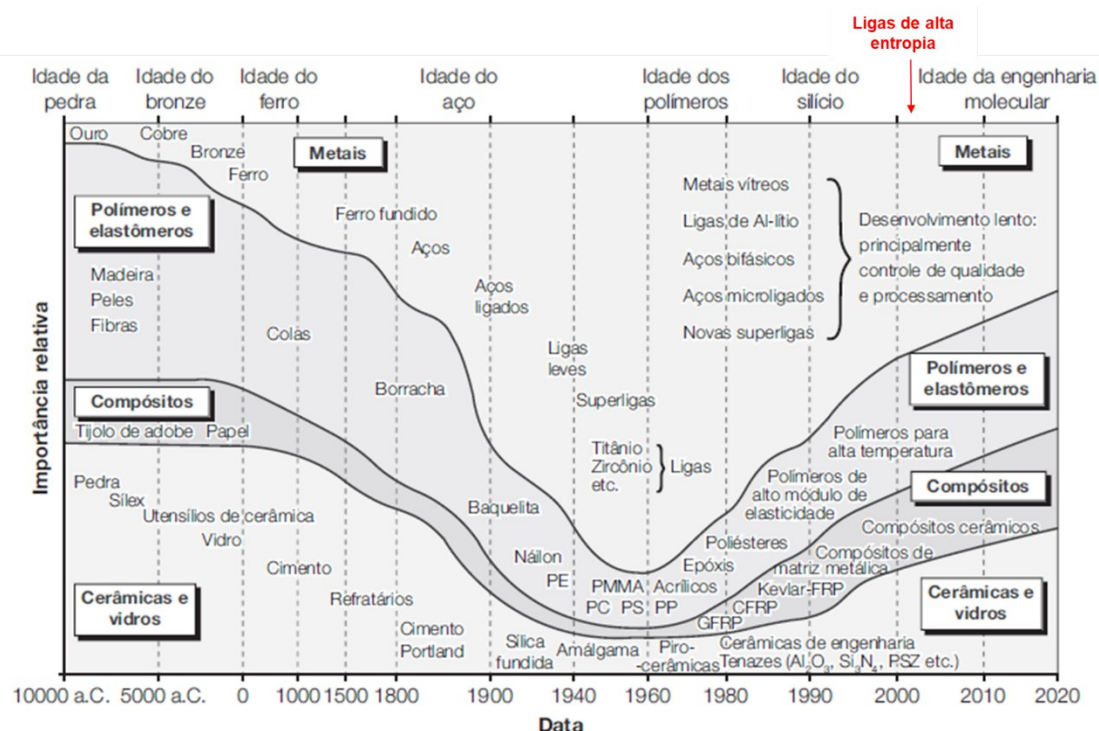
- a) Investigar o efeito do tempo de imersão sobre o comportamento de corrosão das duas ligas de alta entropia até 28 dias, utilizando espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica;
- b) Investigar a correlação entre a composição química do filme passivo das duas ligas de alta entropia e seu comportamento de corrosão;
- c) Analisar as propriedades eletrônicas do filme passivo das duas ligas de alta entropia por meio da abordagem de Mott-Schottky e sua correlação com o comportamento de corrosão.
- d) Analisar a influência da adição do alumínio na resistência à corrosão em ligas de alta entropia.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Ligas de alta entropia

A trajetória da civilização humana se iniciou com a descoberta de metais como ouro, cobre e metais puros. Atualmente é possível se encontrar uma variedade enorme de materiais. Tal fato pode ser constatado na Figura 1, a qual oferece uma visão dinâmica do desenvolvimento do uso de materiais no decorrer de 10 milênios. Ao se analisar a escala de tempo, nos últimos 50 anos pode-se notar um período em que metais, cerâmicas, compósitos e polímeros sintéticos apresentaram uma grande expansão. As ligas de alta entropia podem ser notadas a partir do ano 2000, surgindo próximo ao desenvolvimento dos materiais citados anteriormente.

Figura 1: Evolução histórica da engenharia dos materiais – nascimento das ligas de alta entropia.



Foten: adaptado de Ashby (2011).

A maioria das ligas comuns é composta por um ou dois componentes majoritários, sendo elementos de liga adicionados com o objetivo de alterar

propriedades específicas. As ligas de alta entropia (LAE) são um novo conceito de material metálico, compostas por cinco ou mais elementos principais em teores equiatômicos ou quaseequiatômicos. Tal conceito foi desenvolvido inicialmente por Brian Cantor e Jien-Wei Yeh em 1981 e 1995, respectivamente. Em 2004, ambos os autores publicaram de forma desconectada conteúdos de suas pesquisas em revistas científicas. Estas ligas singulares apresentavam nítido contraste quando comparadas às ligas tradicionais, de modo a despertar grande interesse na comunidade acadêmica, visto que exibem uma característica distinta: uma entropia de mistura excepcionalmente alta.

Huang e Yeh (1996) definiram tais ligas como sistemas de ligas multicomponentes, Chen et al. (2004) como ligas de alta entropia de n multi-elementos, e ligas de multielementos principais foi a definição dada por Huang et al. (2004).

Inicialmente, as ligas de alta entropia eram classificadas como frágeis, de difícil processabilidade e análise devido a diversas fases intermetálicas formadas em razão da maior quantidade de elementos adicionados, de modo que seus estudos foram desencorajados. Após pesquisas realizadas por Yeh e Cantor (2004), apontando resultados favoráveis, a atenção do setor industrial e da comunidade científica voltou-se à pesquisa e desenvolvimento destas ligas. A atração pelas ligas de alta entropia se deve às excelentes propriedades mecânicas tanto em temperatura ambiente quanto em elevadas temperaturas, excepcional resistência à corrosão podendo ser comparadas a superligas, além de ótima estabilidade térmica, elevada dureza e propriedades magnéticas e elétricas especiais. Apresentam um amplo conjunto de potenciais aplicações, como, por exemplo, na indústria de transporte e energia devido à possível combinação de alta resistência associada à baixa densidade, como também a capacidade de resistir a condições de trabalho severas, como o aquecimento por fricção na superfície de aeronaves e em compressores dos motores de turbinas de jatos. Também são encontradas aplicações relacionadas a revestimentos na indústria eletrônica, nas quais um revestimento à base da liga de alta entropia atua como um bloqueador de interferências de campos eletromagnéticos e como barreira à interdifusão do cobre e do silício, elementos comumente utilizados em componentes eletrônicos devido a características condutoras. Segundo Lai et al. (2006), ligas de alta entropia como AlCrTaTiZr e NbSiTaTiZr apresentam tal capacidade bloqueadora, de modo a

formarem finas camadas nanométricas de bloqueio à interdifusão em dispositivos microeletrônicos. Outras aplicações potenciais para as LAE são para componentes que atuam em altas temperaturas de trabalho, visto que exibem excelentes propriedades mecânicas nestas condições. São exemplos de ligas de alta entropia refratárias as compostas por MoNbTaVW, HfNbTaTiZr e CrNbTiVZr, as quais apresentam estruturas cúbicas de face centrada (CCC), sendo que a última pode ser deformada por volta de 50% sem ocorrência de fratura durante ensaios de compressão em temperaturas acima de 1300 °C, exibindo um elevado limite de escoamento e de resistência à compressão.

No estudo desenvolvido por Cantor et al. (2004) foram fundidas duas ligas com composições equimolares diferentes, sendo uma composta por vinte elementos (Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, W, Mo, Nb, Al, Cd, Sn, Pb, Bi, Zn, Ge, Si, Sb, e Mg) e outra com dezesseis (Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, W, Mo, Nb, Al, Cd, Sn, Pb, Zn e Mg). Foi observada a formação de diversas fases, no entanto, houve uma predominância de uma fase cúbica de face centrada equiatômica formada por CoCrFeNiMn. Com isto, foi apresentada uma liga equiatômica com esta composição, sendo suas propriedades e diferentes combinações com outros elementos analisadas. Também foi verificado que a quantidade de fases formadas é relativamente menor quando comparado ao número calculado pela regra de fases de Gibbs em condições de solidificação dentro do equilíbrio termodinâmico.

Yeh (2016) acreditava que a elevada entropia de mistura em razão do maior número de componentes diminuiria a quantidade de fases. Em parceria com outros pesquisadores, estudou a dureza, microestrutura e resistência à corrosão de 40 tipos de ligas equiatômicas compostas por 59 elementos. Dentre as 40 ligas desenvolvidas, foram selecionadas 20, as quais apresentavam em sua composição os elementos Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Zr, Pd e Al. Tais ligas apresentaram altas durezas, com valores compreendidos entre 590 a 890 HV, podendo ser atribuídos a distorções na rede causadas por átomos de raios atômicos maiores. O comportamento frente à corrosão destas ligas foi avaliado em soluções de HCl, H₂SO₄, HNO₃ e HF em um período de imersão de 24h, durante o qual se observou baixa susceptibilidade à dissolução. Os resultados foram relacionados à baixa energia livre de Gibbs proveniente da alta entropia de mistura, como também à adição de elementos passivadores, como o molibdênio e o cromo. Os resultados

sugeriram a presença de dois grandes efeitos característicos de ligas de alta entropia: o efeito da baixa difusão e da distorção de rede.

As ligas de alta entropia apresentam entalpia de mistura significativamente mais alta quando comparada à de ligas convencionais, o que influencia diretamente nas fases presentes, na cinética de formação de tais fases, deformações na rede cristalina, e, como consequência, nas propriedades físicas e mecânicas. Ligas convencionais, como a de magnésio, apresenta uma entropia de mistura aproximadamente 4,5 menor quando comparado a uma liga de alta entropia composta por 5 componentes. Para uma liga de cobre, o valor é de aproximadamente 2,5 menor e para um aço de baixa liga, o valor é 7 vezes menor. Segundo Murty et al. (2019), à medida que se aumenta a quantidade de componentes da liga de alta entropia, esta diferença entre valores é mais notada.

As LAEs predominantemente constituem-se de estruturas cristalinas cúbicas de corpo centrado (CCC), cúbicas da face centrada (CFC) e soluções sólidas de fases CCC+CFC. Conforme Alaneme et al. (2016), em geral, as ligas de alta entropia com estruturas cristalinas CFC apresentam menor resistência mecânica e elevada plasticidade, enquanto LAE com estruturas cristalinas CCC apontam elevada resistência mecânica, podendo tais fatos serem diretamente relacionados à quantidade de planos de escorregamento de cada tipo de estrutura cristalina.

3.2 Termodinâmica e cálculos de parâmetros de ligas de alta entropia

A termodinâmica trata da relação entre variáveis macroscópicas, como temperatura, volume e pressão, que caracterizam as propriedades físicas do material. Conforme DeHoff (2006), pode-se dividir os termos termodinâmicos em funções de estado e variáveis de processos. As funções de estado são as propriedades de um sistema que devem estar em um estado, podendo ser definidas em determinado instante e não dependem do trajeto percorrido para se alcançar o valor em questão; são funções de estado: pressão, volume, temperatura, energia interna, energia livre de Gibbs, entropia e entalpia. As variáveis de processo são aplicadas a um sistema que o modificam por meio de um processo, como o calor (Q) e trabalho (W), sendo dependentes do trajeto percorrido pelas variáveis durante a mudança de estado.

Para LAEs, é possível se aplicar a segunda lei da termodinâmica para se indicar a fase mais estável, ou seja, de menor energia livre de Gibbs. De acordo com Cantor (2021), em uma solução sólida monofásica multicomponente, a energia livre de Gibbs (ΔG) a uma temperatura T é dada por:

$$\Delta G = \sum_i x_i \mu_i + \Delta G_{mix} = \sum_i x_i \mu_i + \Delta H_{mix} - T \Delta S_{mix} \quad (1)$$

Onde i é o i ésimo componente, x_i e μ_i são, respectivamente, as frações molares e os potenciais químicos dos componentes. ΔG_{mix} , ΔH_{mix} e ΔS_{mix} são, respectivamente, as variações de energia livre de mistura, entalpia de mistura e entropia de mistura. O primeiro termo do lado direito da expressão para ΔG corresponde à energia livre dos componentes ainda não misturados, enquanto o segundo termo corresponde à mudança da energia livre causada pela mistura dos elementos para formação de uma solução sólida monofásica. Se a solução sólida for considerada ideal, não existirá energia de interação entre os diferentes átomos que atuam efetivamente em sua formação, sendo o calor da mistura igual a zero ($\Delta H_{mix} = 0$). A entropia de mistura é dada pela entropia configuracional de uma distribuição aleatória dos diversos átomos presentes na solução sólida, podendo ser definida a partir da Equação 2.

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_i x_i \ln x_i \quad (2)$$

Onde R equivale à constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K) e \ln a base natural de e . Logo, a energia livre ideal global do material pode ser definida conforme a Equação 3:

$$\Delta G = \sum_i x_i \mu_i + RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (3)$$

Se a solução sólida for considerada regular, poderão ser encontradas pequenas energias de interação (ω_{ij} , ψ_{ijk} , X_{jkl} , etc.) entre diferentes átomos, assim o

calor da mistura não é igual a zero, ou seja, $\Delta H_{mix} = f(\omega_{ij}, \psi_{ijk}, X_{jkl}...) \neq 0$. Entretanto, as interações atômicas não são suficientemente fortes para que afete de modo significativo a entropia da mistura, a qual ainda é dada pela entropia configuracional de um arranjo aleatório de diferentes átomos presentes na solução sólida. Logo, a energia livre geral pode ser descrita conforme Equação 4, segundo Gaskell e Laughlin (2017):

$$G = \sum_i x_i \mu_i + \Delta H_{mix}(\omega_{ij}, \psi_{ijk}, X_{jkl} ...) + RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (4)$$

Para soluções sólidas irregulares, as energias de interação (ω_{ij} , ψ_{ijk} , X_{jkl} , etc.) são maiores entre os diversos átomos, de forma que a entropia de mistura não é mais expressa apenas pela entropia configuracional de uma distribuição aleatória dos diferentes átomos presentes na solução sólida. A energia livre não regular total, segundo Grum (2009), pode ser dada pela Equação 5:

$$G = \sum_i x_i \mu_i + \Delta H_{mix}(\omega_{ij}, \psi_{ijk}, X_{jkl} ...) + RT \sum_i x_i \ln x_i - T \Delta S_{mix}^{xs}(\omega_{ij}, \psi_{ijk}, X_{jkl} ...) \quad (5)$$

Onde $\Delta S_{mix}^{xs} = f(\omega_{ij}, \psi_{ijk}, X_{jkl}...) \neq 0$ pode ser considerado como o excesso da entropia de mistura acima da entropia configuracional aleatória². A contribuição da entropia configuracional em excesso pode atuar de forma positiva ou negativa: excesso de entropia de mistura configuracional devido a uma distribuição não aleatória de diferentes átomos provocada pelas interações presentes e; excesso de entropia vibracional de mistura resultante de uma distribuição não aleatória dos diferentes átomos provocada pelas interações presentes. Miracle e Senkov (2017) estudaram o excesso de entropia vibracional de mistura, indicando que, muitas vezes, a mesma pode ser mais significativa quando comparada à entropia

¹ Em termodinâmica, a entropia de mistura é o aumento da entropia total quando vários sistemas inicialmente separados de composição diferente, cada um em um estado termodinâmico de equilíbrio interno, são misturados sem reação química pela operação termodinâmica de remoção de impermeáveis.

² A entropia de configuração é a porção da entropia de um sistema que está relacionada a posições representativas discretas de suas partículas constituintes. Se refere a todas as configurações possíveis ou posições de partículas de um sistema, excluindo a entropia de sua velocidade ou momento, mas esse uso raramente ocorre.

configuracional de mistura devido ao seu aumento com a temperatura. Para ligas de alta entropia, o valor para que haja sua formação em relação à variação da entropia de mistura é fixado na faixa de $11 \leq \Delta S_{\text{mix}} \leq 19,5$ (K.J/mol).

Segundo Gaskell e Laughlin (2017), algumas teorias, análises e aproximações tem sido utilizadas para avaliar e calcular valores para entalpia de mistura (ΔH_{mix}) e o excesso de entropia de mistura ($\Delta S_{\text{mix}}^{\text{XS}}$) para interações diferentes entre átomos em soluções sólidas binárias e ternárias, de modo a permitir a obtenção de fatores como ordem de curto e longo alcance, mistura espinodal e diferenças em volumes molares.

Para se calcular a entalpia de mistura para uma liga de alta entropia, o cálculo é feito por meio da soma da entalpia de mistura dos pares binários em função da relação da concentração de cada elemento (Equação 6).

(6)

$$\Delta H_{\text{mix}} = 4 \sum_i c_i c_j \Delta H$$

Conforme Zhang et al. (2008), em casos em que o valor de ΔH_{mix} é positivo, ocorrerá menor miscibilidade dos elementos, de modo a favorecer a segregação dos elementos da liga. Para valores de ΔH_{mix} negativos, deverá ocorrer uma força de ligação maior entre os elementos, de modo a se formarem compostos intermetálicos quando $-22 \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 7$ (K.J/mol). Quando ΔH_{mix} apresenta valores próximos a zero, dá-se o favorecimento de uma distribuição aleatória dos diversos elementos de liga, resultando na formação de uma solução sólida desordenada.

De acordo com Murty et al. (2019), para se determinar a temperatura média de fusão (T_m) da liga de alta entropia, devem-se somar as temperaturas de cada elemento proporcionalmente às suas concentrações, conforme mostrado na Equação 7, onde i representa o elemento da liga.

$$T_m = \sum c_i T_{m_i} \quad (7)$$

O parâmetro VEC (concentração de elétrons na camada de valência) é importante para as propriedades mecânicas e fases de equilíbrio de ligas de alta

entropia. A adição de elementos com maior VEC (valor maior ou igual a 8) favorece a formação de soluções sólidas com estrutura cristalina CFC. Para a adição de elementos com menor VEC (valores menores que 6,8), a formação de soluções sólidas com estrutura cristalina CCC é favorecida, como também em valores intermediários de VEC, deverá ocorrer uma mistura de fases CCC e CFC. A Equação 8 mostra sua definição, conforme Murty et al. (2019):

$$VEC = \sum c_i VEC_i \quad (8)$$

O parâmetro de interação regular entre elementos (Ω) indica a formação de solução sólida desordenada quando $\Omega \geq 1,1$, conforme apresentado na Equação 9 por Tong et al. (2005).

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|} \quad (9)$$

Conforme Yang e Zhang (2012), a diferença de tamanho de raio atômico, ou distorção na rede cristalina (δ) também auxilia a previsão de formação de solução sólida ou não. Esta diferença deve ser reduzida de modo a se impedir a amorfização da liga de alta entropia. A diferença de tamanho de raio atômico pode ser calculada por meio da Equação 10, considerando-se a concentração de cada elemento na liga (c_i), o raio atômico do elemento (r_i), e por fim, o raio médio entre os elementos que compõem a liga de alta entropia (r_m) (Equação 11).

$$\delta = \sqrt{\sum c_i \left(1 - \frac{r_i}{r_m}\right)^2} \quad (10)$$

$$r_m = \sum c_i r_i \quad (11)$$

Amplas diferenças de raios atômicos não favorecem a formação de soluções sólidas. Para que ocorra sua formação, é necessário que o parâmetro δ apresente

um valor menor que 6,6%, segundo estudos desenvolvidos por Yang e Zhang (2012).

3.3 Efeitos principais das ligas de alta entropia

A maioria das pesquisas sobre LAEs foi induzida substancialmente a partir de publicações de Cantor e Yeh (2004), em que as propriedades promissoras observadas em ligas de alta entropia como elevada dureza, excelente resistência ao desgaste, resistência mecânica em elevadas temperaturas e resistência à corrosão podem ser diretamente relacionadas aos propostos “efeitos principais das ligas de alta entropia”. Segundo Miracle e Senkov (2017), são eles:

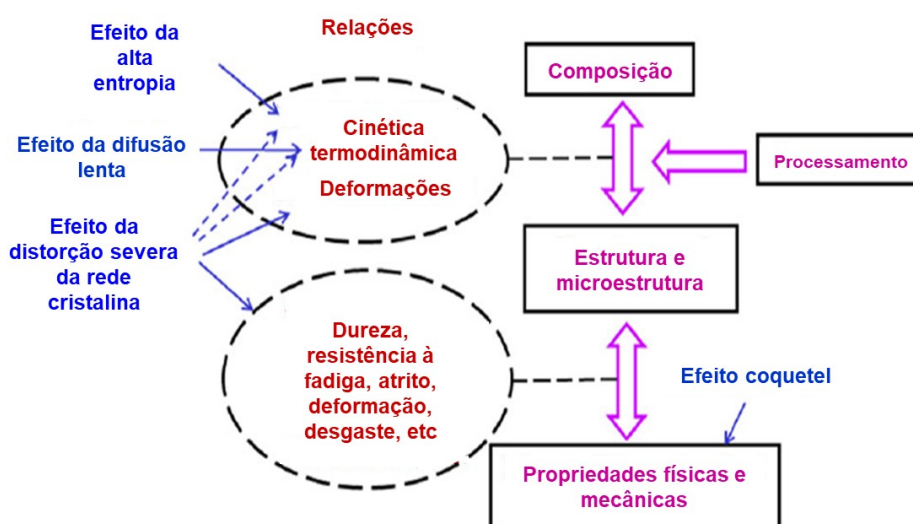
- (i) Formação de solução sólida devido à alta entropia configuracional, a qual apresenta um efeito dominante na energia de Gibbs, fazendo com que ocorra a estabilização das soluções sólidas em relação a fases intermetálicas.
- (ii) Efeito da distorção severa de rede ocasionada pela diferença de tamanho dos elementos de liga, resultando em variados efeitos nas propriedades físicas e mecânicas das LAEs.
- (iii) Efeito da difusão lenta, dado que a difusão atômica através de soluções sólidas é dificultada devido a altas concentrações de diversos elementos presentes na composição, como também a variação no ambiente de ligações adjacentes através das redes.
- (iv) Efeito coquetel, o qual é derivado de interações entre os elementos presentes na composição e que dão início a comportamentos incomuns, assim como também a propriedades relacionadas à regra de misturas.

Os conceitos de metalurgia física estabelecem relações entre composição, processamento, estrutura cristalina e microestrutura e propriedades físicas e mecânicas. Segundo Reed-Hill (1973), a composição da liga e os processamentos envolvidos determinam a estrutura e a microestrutura resultantes, que, por sua vez, determinam as propriedades físicas e mecânicas. A primeira relação (composição da liga e processamento) está relacionada à termodinâmica, cinética e teoria da

deformação, enquanto que as relações estrutura/microestrutura e propriedades físicas/mecânicas correspondem à física do estado sólido, envolvendo características como endurecimento, fadiga, fluência e mecanismos de desgaste. O conhecimento de metalurgia física é muito importante e útil para que ocorra um melhor controle de propriedades e processamento de materiais.

Segundo Yeh (2015), na Figura 2 podem-se observar as condições de influência dos principais efeitos das ligas de alta entropia em relação aos conceitos de metalurgia física. O efeito da alta entropia está envolvido em cálculos de termodinâmica para que o equilíbrio de formação da microestrutura e estrutura cristalina seja determinado. O efeito da difusão lenta está diretamente relacionado com a cinética de transformação de fases. Já o efeito de distorção severa na rede está relacionado não só com a deformação da rede e todos os vínculos entre propriedades, estrutura e microestrutura, mas também atinge a termodinâmica e a cinética das transformações. Já o efeito coquetel está relacionado à composição, estrutura e microestrutura das LAEs. Desse modo, os conceitos da metalurgia física das LAEs devem ser diferentes da metalurgia física atual devido à influência destes efeitos.

Figura 2: Áreas da metalurgia física influenciadas pelos principais efeitos das LAEs.



Fonte: adaptado de Yeh (2015).

A relevância destes efeitos foi destacada por numerosos estudos relacionados à LAEs, desempenhando uma função significativa no estímulo e

direção de grande parte das pesquisas. Tais efeitos serão discutidos com maior detalhe nos tópicos seguintes.

3.3.1 Formação de solução sólida e alta entropia

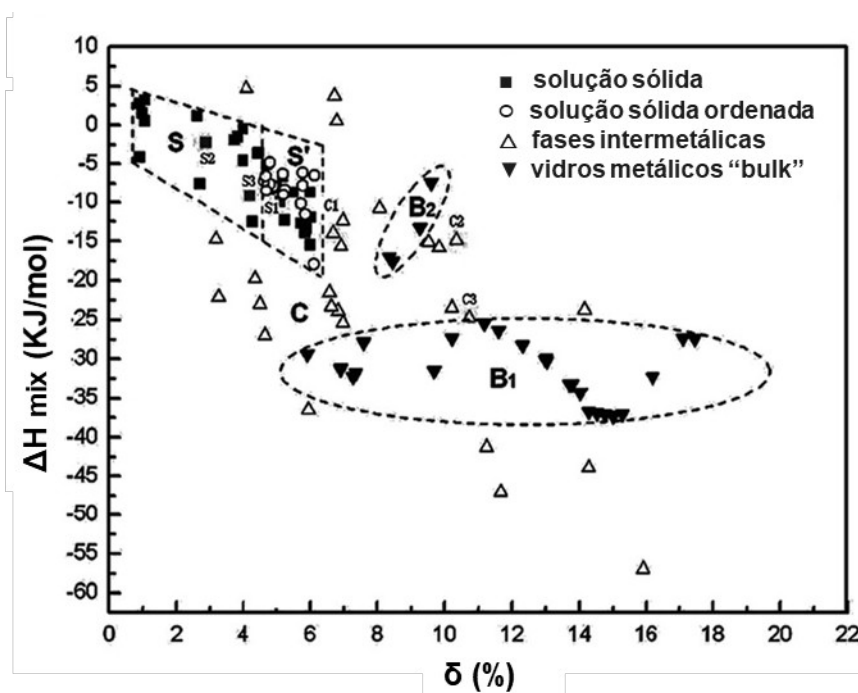
A alta entropia é a característica mais importante das LAEs, pois leva à formação de constituintes com solubilidade completa, de modo a não se encontrar nenhuma fase intermetálica ou elementar e seu efeito pode melhorar a formação de soluções sólidas, além de tornar a microestrutura resultante simples. Segundo Yeh (2013), para as ligas metálicas são encontradas três categorias de estados sólidos: fases elementares, compostos intermetálicos e soluções sólidas. As fases elementares podem ser definidas como soluções sólidas baseadas em apenas um elemento, como por exemplo, um material composto por titânio puro. Os compostos intermetálicos são constituídos comumente por dois elementos, apresentando ordem de longo alcance e fortes ligações entre os átomos. Eles podem ser estequiométricos, em que a composição química é fixa (como a cementita), ou, então, não estequiométricos, em que é possível observar sua formação em uma faixa de composição química (como a precipitação de cobre no envelhecimento de uma liga de alumínio). As soluções sólidas consistem no estado de total solubilidade entre os elementos presentes na liga metálica, apresentando um compartilhamento destes elementos de forma aleatória ou ordenada em uma rede cristalina na estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), cúbica de face centrada (CFC) e hexagonal compacta (HC).

Para Yeh (2015), nas LAEs ocorre um efeito de expansão nos limites de solubilidade entre os elementos, resultando em um número de fases obtido menor do que o esperado pela regra de fases de Gibbs. A energia livre de mistura de Gibbs (ΔG_{mix}) é uma função da entalpia de mistura (ΔH_{mix}) e da entropia da mistura (ΔS_{mix}), sendo que, se o número de elementos for maior em uma liga, o valor de ΔG_{mix} será menor, uma vez que a contribuição do ΔS_{mix} será maior, especialmente em altas temperaturas. Deste modo, a formação de fases é especialmente consequência da competição entre entalpias de mistura de fases concorrentes. Fases com uma menor entalpia de mistura são fases em equilíbrio de acordo com a segunda lei da termodinâmica. Todavia, as entropias de mistura de fases de uma solução sólida

composta por diversos elementos em uma LAE são muito maiores quando comparadas a ligas convencionais, tornando necessário que sejam consideradas na previsão de formação de solução sólida.

A regra de formação de fases em LAE é um ponto importante quando se trata de metalurgia física e do projeto de ligas. As regras são semelhantes às de Hume-Rothery para ligas binárias, a qual se refere à solubilidade mútua em altas temperaturas. Muito embora tenham sido apresentadas propostas diferentes, podem-se citar dois exemplos. Zhang et al. (2008) propuseram um modelo no qual são utilizadas a entropia e entalpia de mistura e a diferença entre raios atômicos (δ) para a previsão das fases. A Figura 3 apresenta dados experimentais para a previsão de formação de fases em função da variação da entalpia de mistura (ΔH_{mix}) e da diferença do raio atômico (δ).

Figura 3: Previsão de fase em diferentes ligas de alta entropia (LAE) utilizando a relação entre entalpia de mistura e diferença de raios atômicos.



Fonte: adaptado de Zhang et al. (2008).

Segundo Yeh (2015), para que ocorra a formação de soluções sólidas simples, podendo incluir fases desordenadas ou parcialmente ordenadas, devem-se satisfazer alguns critérios: i. $-20 \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 5$ kJ/mol; ii) $12 \leq \Delta S_{\text{mix}} \leq 17,5$ kJ.mol, e; iii) $\delta \leq 6,4\%$.

Onde C_i representa a concentração de cada elemento, r_i o raio atômico do elemento e, r_m (conforme apresentado na Equação 12, representa o raio médio entre os elementos os quais compõem a LEA. (12)

$$r_m = \sum C_i r_i$$

Como os diagramas de fase representam o equilíbrio das fases em relação à composição e temperatura em atmosfera ambiente, os mesmos são de suma importância para análise e previsão de fases. Como o efeito de alta entropia melhora a mistura entre os componentes da liga de modo a formar soluções sólidas cúbicas de corpo centrado (CCC), cúbicas de face centrada (CFC), hexagonais compactas (HC) ou, então, soluções sólidas parcialmente ordenadas, a quantidade de fases nos diagramas de fases das ligas de alta entropia é reduzida.

A entropia configuracional pode ser definida como a função do número absoluto de diferentes formas a partir das quais os átomos são capazes de se organizar, seja no estado líquido ou estado sólido. Quando não há nenhuma variação na temperatura ou volume durante a interação dos átomos, haverá apenas a contribuição da entropia configuracional na entropia de mistura do sistema. O efeito da entropia configuracional em relação à estabilidade de soluções sólidas em ligas compostas por diversos elementos é mais acentuado. Yeh et al. (2004) propuseram uma equação a qual relaciona a entropia configuracional da liga, a constante universal dos gases (R) e a quantidade de elementos na liga (n) em questão conforme é mostrado na Equação 13: (13)

$$\Delta S_{config} = -R \ln 1/n = R \ln n$$

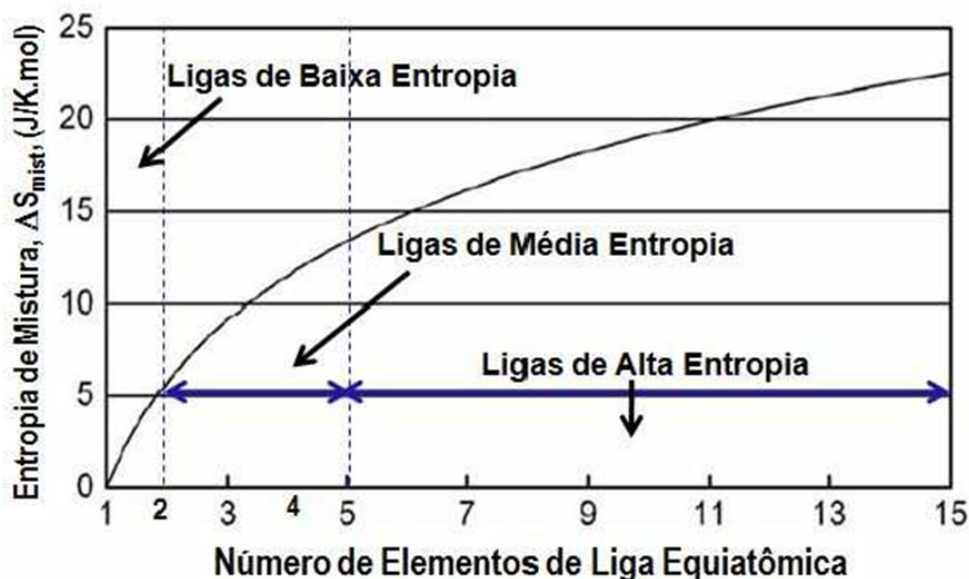
Segundo Miracle e Senkov (2017), como as LAEs devem conter no mínimo cinco elementos com no mínimo 5% de concentração, também se deve atender à condição de variação de entropia configuracional maior ou igual a $1,5 R$ ($\Delta S_{conf} \geq 1,5 R$). A maior parte das superligas, ligas a base níquel ou cobre, são ligas as quais

apresentam um valor de variação de entropia configuracional menor que 1 R, enquanto vidros metálicos apresentam valores entre 1 e 1,5 R (ligas de média entropia). Posto isto, nenhuma liga tradicional apresenta entropia configuracional superior a 1,5 R, sendo por convenção, adotado como o valor mínimo para que uma liga seja classificada como de alta entropia. Na Tabela 1 são apresentados os valores para variação da entropia configuracional de algumas ligas conhecidas, estando exposta a diferença entre ligas tradicionais (baixa entropia), superligas e vidro metálico (média entropia). Ligas com valores de entropia configuracional menor que 0,69 R podem ser consideradas como ligas de baixa entropia; valores entre 0,69 R e 1,5 R de média entropia, e valores igual ou maior que 1,5 R de alta entropia. É importante ressaltar que nem todas as ligas compostas por 5 elementos podem ser classificadas como ligas de alta entropia, uma vez que tal definição dependerá da fração molar de cada um dos elementos que compõem a liga. A Tabela 2 apresenta a relação entre a quantidade de elementos presentes em uma liga e valores da entropia configuracional.

Fonte: Murty et al. (2019)

Segundo Murty et al. (2019), a relação entre o aumento da entropia e o aumento da quantidade de elementos em uma liga é apresentada na Figura 4, sendo possível notar uma tendência de estabilização da entropia de mistura para um elevado número de elementos componentes da liga. A presença de no mínimo cinco elementos resulta em uma entropia de mistura elevada o suficiente para que ocorra um equilíbrio com a entalpia de mistura, garantindo a formação de uma solução sólida e a minimização da energia livre de Gibbs. Em vista disso, quanto maior a entropia de configuração, menor será a energia de formação de fase de solução sólida e mais simples será a microestrutura formada em equilíbrio.

Figura 4: Relação entre o número de elementos e a entropia de mistura em uma LAE equiatômica.



Fonte: adaptado de Murty et al. (2019).

Apesar de não ser observada uma estabilização da curva na Figura 4, Murty et al. (2019) afirmam que ligas compostas por mais de treze elementos podem alcançar um nivelamento, havendo um incremento cada vez menor na entropia configuracional. Deste modo, foi proposto que a quantidade de elementos principais de uma liga de alta entropia pode variar de 5 a 13 elementos, uma vez que mais elementos principais não irão resultar em mudanças significativas no valor da entropia configuracional da liga, impactando apenas no aumento da complexidade no manuseio dos elementos como matérias primas ou, então, na reciclagem da liga.

Soluções sólidas tendem a ser mais estáveis energeticamente quando comparadas a compostos intermetálicos e fases elementares devido à sua entropia de mistura, sendo que para LAE, a inibição da formação de compostos intermetálicos se dá por energia de ligações mais fortes entre os elementos constituintes. Segundo Yeh (2013), para ligas tradicionais, a entropia e entalpia de mistura apresentam valores menores, e as fases formadas apresentam valores maiores de entropia de mistura e de entalpia de mistura menores; para soluções sólidas que contém vários elementos, são encontrados valores de entropia e entalpia de mistura maiores, resultando em fases mais estáveis em temperaturas altas, como também competitivas para o estado de equilíbrio. Logo, um maior número de elementos permite que o estado aleatório apresente uma entalpia de

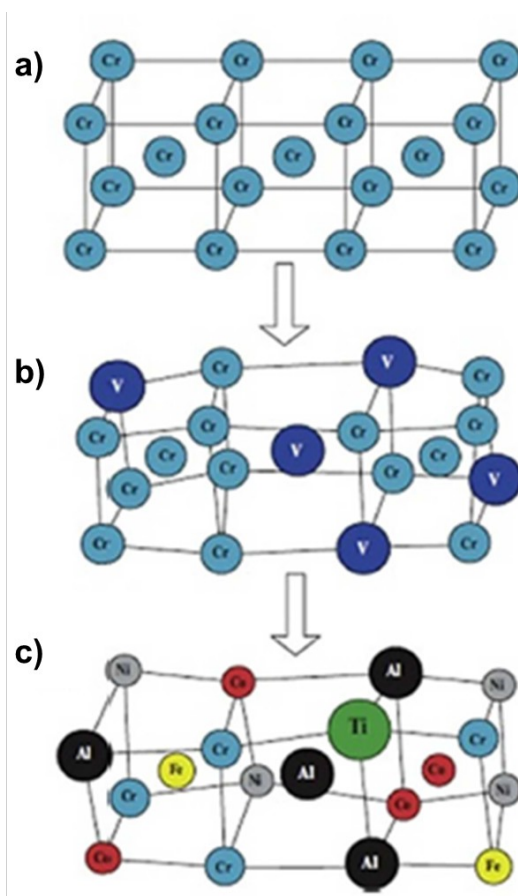
mistura mais próxima da qual o estado completamente ordenado apresenta, se tornando, ainda, mais competitivo com o mesmo com a influência de sua entropia de mistura.

Devido a diferenças entre as estruturas dos múltiplos elementos que compõem as ligas de alta entropia, é esperada uma estrutura resultante complexa e multifásica, porém foi notado que, quando átomos compatíveis são combinados, a microestrutura resultante pode ser multifásica ou monofásica, sendo ambas formadas somente por soluções sólidas. Para Guo et al. (2013), tal fato ocorre devido à entropia configuracional ser elevada e promover a total solubilidade entre os elementos, além de evitar a formação de compostos intermetálicos e fases elementares. Porém, em determinadas ligas de alta entropia, compostos intermetálicos podem ser formados devido à elevada energia de ligação entre certos elementos metálicos, tendendo a incluir outros elementos em sua estrutura e resultando em uma redução no grau de ordenação da estrutura.

3.3.2 Efeito da distorção severa de rede cristalina

O efeito de distorção da rede cristalina pode ser explicado devido à presença de diversos elementos na composição da liga de alta entropia e às diferenças de tamanho dos átomos que a constituem. Estas diferenças no tamanho dos átomos acabam levando, inevitavelmente, à distorção da rede cristalina. Átomos que apresentam maior tamanho tendem a afastar seus átomos adjacentes (força de compressão), enquanto átomos com menor tamanho têm espaço extra, causando uma deformação de tração na rede. A Figura 5 apresenta uma ilustração esquemática reproduzida por Yang e Zhang (2012) de uma estrutura cristalina CCC sem nenhuma distorção (a), com uma distorção gerada pela inserção do elemento vanádio (b) e com maiores distorções geradas pela adição de átomos de diferentes elementos e tamanhos (c).

Figura 5: Ilustração representando uma estrutura cristalina CCC em diferentes condições: a) rede cristalina do elemento cromo sem nenhuma distorção; b) rede cristalina apresentando distorção devido a adição do elemento vanádio de raio atômico diferente ao do cromo (solução sólida Cr-V) e c) distorção severa da rede cristalina devido a adição de uma quantidade maior de átomos de diferentes tamanhos com distribuição aleatória com a mesma probabilidade de ocupação de sítios de rede em soluções sólidas de múltiplos elementos.



Fonte: adaptado de Yang e Zhang (2012)

O fator da distorção da estrutura cristalina pode ser determinado em função da diferença de raios atômicos (δ) e pode ser calculado conforme a Equação 12.

A energia de deformação causada pela distorção da rede por átomos de diferentes tamanhos aumenta a energia livre da rede das LAEs. A redução da condutividade elétrica e térmica também pode ser afetadas devido à distorção da rede cristalina em função do espalhamento de elétrons.

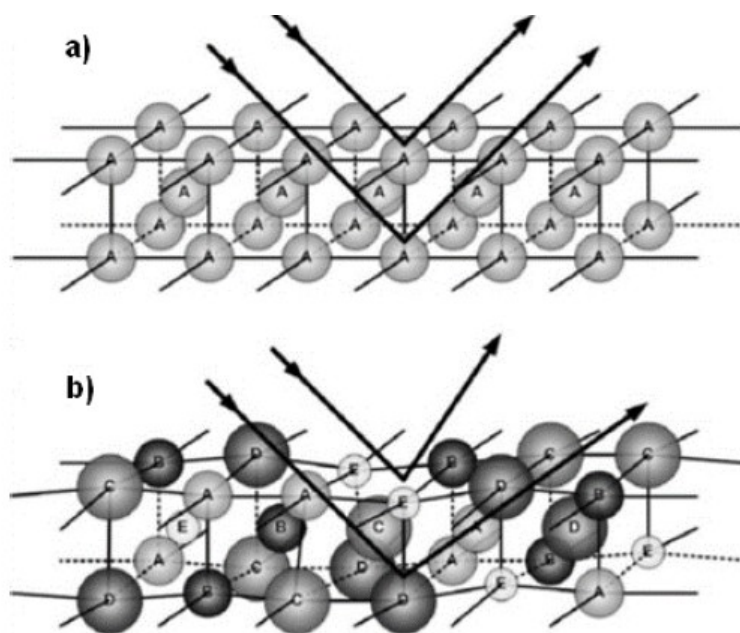
Segundo Guo et al. (2018), tais distorções da rede cristalina também resultam em maiores impedimentos em relação ao deslocamento de discordâncias, levando a um endurecimento pronunciado da solução sólida; isto também eleva a dispersão e propagação de elétrons e fônons, propiciando menor condutividade elétrica e

térmica Este endurecimento pronunciado pode ser minimizado quando há a formação de estrutura cristalina CFC, já que a mesma apresenta um maior fator de empacotamento atômico (FEA), quando comparado à estrutura cristalina CCC, resultando em uma redução no efeito de distorção.

Visto que, por definição, as LAEs devem apresentar formação de solução sólida sem a presença de compostos intermetálicos ou fases elementares, o fator da distorção de rede é essencial na formulação de LAEs, de maneira que a distorção seja minimizada e a formação de fases amorfas impedida. A distorção da rede cristalina em ligas de alta entropia é estabelecida em função da diferença de raios atômicos (δ) e calculada conforme Equação 10, e, conforme Yang et al. (2012), a formação de solução sólida em LAEs é desfavorecida quando há uma grande diferença entre os tamanhos dos raios atômicos, sendo necessário um valor menor que 6,6% para o parâmetro δ para que haja a formação.

O efeito da distorção da rede cristalina também influencia na redução da intensidade de picos difratados em análises de difração de raios X. Resultados experimentais obtidos por Yeh et al. (2007) apontaram que à medida que se aumenta o número de elementos em uma liga, a distorção na rede cristalina tende a aumentar e, como consequência, observa-se um maior espalhamento dos feixes difratados. Deste modo, os planos de Bragg difratam em direções diferentes quando comparados a padrões de difração em ligas de apenas um elemento (Figura 6).

Figura 6: Difração de raios-X de uma rede cristalina com: um elemento (a), e com diversos elementos (b).



Fonte: adaptado de Yang e Zhang (2012)

3.3.3 Efeito de difusão lenta

Segundo Cantor (2021), a difusão e a cinética de transformação de fases na matriz de múltiplos elementos de uma fase em ligas de alta entropia tendem a ser mais lentas, quando comparadas às ligas convencionais, as quais têm como base um ou dois elementos principais. Logo, a formação de novas fases a partir de uma fase anterior exige que ocorra uma difusão mútua de todos os elementos presentes na composição. Este fenômeno pode ser explicado de duas maneiras. Em ligas de alta entropia, os átomos adjacentes a cada sítio ocupado por um determinado átomo são diferentes, isto é, quando há a movimentação de um átomo para uma lacuna, os átomos vizinhos antes e após tal movimentação não serão os mesmos. Tal alteração da configuração atômica resulta em diferentes ligações, como também em variações da energia potencial local em cada sítio. Quando um átomo se movimenta para um estado de baixa energia, ele tende a ficar aprisionado neste sítio, já que a chance de que ele se movimente deste estado de energia para um mais alto é pequena. Já para átomos que se movimentam de um estado de energia potencial local mais baixo para um mais alto, a chance de que ele retorne a seu estado original de energia é maior. Tais cenários atrasam o processo de difusão nestas ligas, já que

em ligas convencionais é observada uma configuração idêntica à anterior quando há movimentação de um átomo para um sítio desocupado. O outro aspecto está relacionado à diferente taxa de difusão de cada elemento componente das ligas, sendo que alguns elementos são menos ativos como também apresentam menor energia potencial local. Para que a transformação de fase ocorra é necessário que haja a movimentação de muitos elementos, logo, os elementos que apresentam uma taxa de difusão baixa (como elementos com altos pontos de fusão) atuam como limitadores, fazendo com que seja reduzida a velocidade da difusão.

Gaertner et al. (2018), conduziram um estudo referente à difusão em LAEs com uma liga de composição CoCrFeMnNi a qual apresentou uma fase em solução sólida CFC. Foram considerados três pares de elementos para que a atuação da difusão fosse observada: cromo e manganês, ferro e cobalto e ferro e níquel. A partir de análises considerando o coeficiente de difusão de cada elemento e uma faixa de temperatura de 1400 °C a 1550°C, foi notado que os átomos do elemento manganês apresentaram maior difusividade, seguido pelo cromo, ferro, cobalto e níquel. Para os mesmos elementos, foi realizada uma comparação de suas energias de ativação normalizadas na difusão (Q/T_m J/mol.K) entre uma liga de alta entropia com estrutura CFC, alguns aços inoxidáveis e os metais puros. A partir dos resultados obtidos, foi observado que a LAE em questão apresentou maior energia de ativação, quando comparada aos aços inoxidáveis e aos metais puros, os quais apresentaram menores energias de ativação. Assim, o estudo possibilitou a confirmação da relação entre entropia e taxa de difusão. Deve-se considerar que, quanto maior o valor da entropia, menor será a taxa de difusão. Segundo Tsai et al. (2009), como a transformação de fase exige uma difusão cooperativa de todos os elementos constituintes da liga, a difusão causaria uma redução na taxa geral de transformação de fases, e os elementos que apresentam elevado coeficiente de difusão determinariam a taxa de transformação.

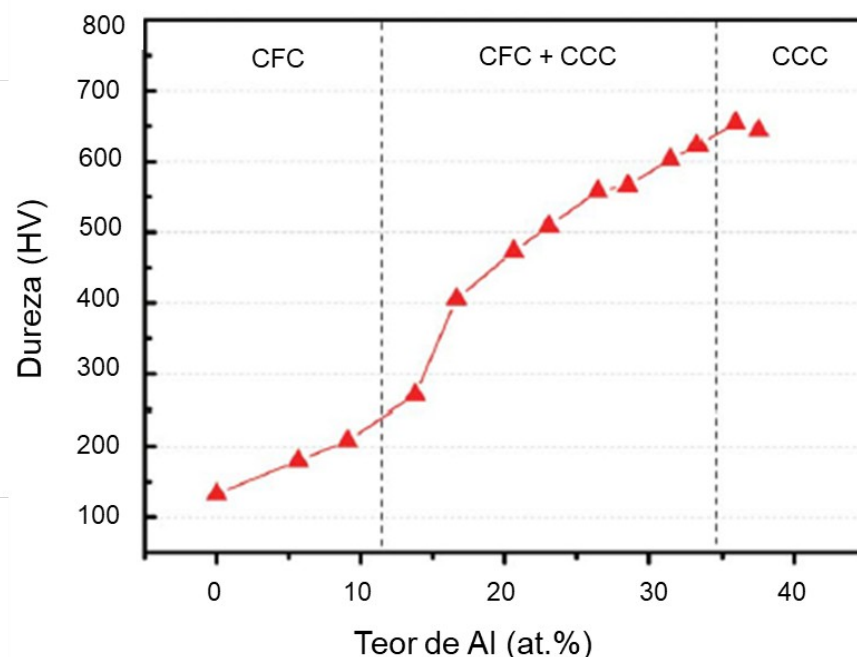
Tsai et al. (2009) também analisaram sete sistemas para se calcular o efeito da oscilação da energia local durante a difusão, os quais apontaram que para átomos de níquel difundidos em cobalto, cromo, ferro, ligas de manganês e níquel (todos os sistemas apresentam estrutura de uma única fase CFC), a diferença de energia potencial média entre os sítios da rede é de aproximadamente 60,3 meV resultando em um maior tempo de ocupação em baixa energia nos sítios (1,73 vezes maior quando comparado aos sites de alta energia).

A formação de precipitados supersaturados e de tamanho nanométrico no estado fundido é facilitada pela cinética lenta das ligas de alta entropia. Tais precipitados contribuem para o desempenho de revestimentos compostos por ligas de alta entropia, atuando como barreiras de difusão. O surgimento de nanocristais em ligas CoCrFeNiAl_x em seguida ao tratamento de recozimento pode ser entendido como difusão lenta. Temperaturas elevadas de recristalização e aumento da resistência à fluência podem ser relacionados à difusão lenta

3.3.4 Efeito coquetel

As propriedades excepcionais das LAEs estão diretamente relacionadas às propriedades dos elementos presentes em sua composição, sendo necessário se considerar a interação entre tais elementos. Segundo Wu et al. (2006), o alumínio é um elemento com menor dureza e com baixo ponto de fusão e sua adição em ligas de alta entropia pode aumentar a dureza final. Foi analisado que o aumento do teor de alumínio em uma LAE composta por $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ resulta em um aumento significativo na dureza final da liga, sendo aproximadamente 120 HV com nenhuma adição de alumínio e 650 HV com a adição de 40% at. em alumínio. Dessa forma, o aumento na dureza pode ser relacionado à formação de uma fase resultante final CCC mais dura causada por uma ligação mais forte entre o alumínio e os outros elementos, como também ao seu maior tamanho atômico. A Figura 7 mostra o aumento da dureza, tal como as mudanças de fases presentes com a adição de alumínio em uma LAE composta por $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$.

Figura 7: Durezas das ligas de Al_xCoCrCuFeNi em função da adição de alumínio em sua composição.



Fonte: adaptado de Murty et al. (2014)

Logo, as propriedades macroscópicas das LAEs não são proporcionadas apenas pelas propriedades médias dos elementos componentes, mas também compreendem os efeitos de quantidades excessivas causadas pelas reações que ocorrem entre os elementos, como também pela distorção da rede cristalina.

Segundo Dabrowa et al. (2019), o efeito coquetel pode ser definido como uma combinação sinérgica de propriedades dos elementos presentes nas ligas, sendo que o resultado final consiste em propriedades imprevisíveis quando comparado às propriedades individualizadas de cada elemento, ou seja, as propriedades não podem ser aproximadas a partir de interações lineares entre os elementos e fases. Tal comportamento também é encontrado em vidros metálicos, assim como em metais superelásticos, os quais apresentam propriedades estruturais e funcionais específicas. Algumas propriedades são viabilizadas por este efeito nas LAEs, como por exemplo, o coeficiente de expansão térmica próximo a zero, características termoelétricas, elevada resistência à tração e à fadiga, como também elevada dureza e ductilidade. Ainda assim, conforme Cantor et al. (2004), diferentes resultados ainda podem ser esperados a partir da combinação de diversos elementos e microestruturas.

3.4 Comportamento eletroquímico de ligas de alta entropia

O comportamento eletroquímico de ligas de alta entropia é influenciado pelos tipos de elementos presentes na liga, como também suas concentrações.

Os principais elementos das LAE são alumínio, cromo, ferro, níquel, cobalto, titânio, molibdênio, manganês e cobre, porém também há LAEs compostas por elementos como silício, estanho, vanádio, carbono, nitrogênio, nióbio, tântalo e zircônio. Segundo Fu et al. (2021.b), é importante enfatizar que tanto a microestrutura quanto o processamento da liga podem afetar diretamente o comportamento frente à corrosão da LAE. Por exemplo, se há a formação de uma microestrutura multifásica devido a adições de elementos específicos, ao invés de se formar uma única solução sólida, é possível a ocorrência de corrosão galvânica devido a diferenças de potenciais de corrosão, influenciando diretamente na resposta eletroquímica da liga.

O molibdênio pode apresentar efeitos diferentes dependendo do tipo do eletrólito que está em contato. Chou et al. (2010) observaram que o molibdênio reduziu a susceptibilidade ao pite em LAE compostas por $\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mo}_x$ em solução de NaCl. Um efeito positivo relacionado ao molibdênio depende de seu teor, onde é possível se observar que, com o aumento de 0,1 para 0,8% em massa na composição, é formada uma fase rica em molibdênio e cromo nas regiões interdendríticas. Nas regiões dendríticas, por sua vez, os elementos cromo e molibdênio não são encontrados, de modo a resultar em um efeito galvânico adverso (baixa razão de área superficial entre os dendritos anódicos e as regiões interdendríticas catódicas). Para 0,1% em massa de molibdênio, o filme passivo consistiu em um filme rico em Cr_2O_3 com a incorporação de óxidos de molibdênio, aumentando sua estabilidade e resistência à corrosão. No entanto, maiores quantidades de molibdênio levaram à formação de pares galvânicos entre a matriz empobrecida em cromo e molibdênio e os precipitados ricos em molibdênio e cromo. Portanto, se uma liga multifásica for formada, os efeitos galvânicos podem prejudicar a resistência à corrosão da LAE. A caracterização completa da composição do filme passivo não foi relatada pelo autor. Shang et al. (2019) confirmaram tal fato para LAEs compostas por CoCrFeNiMo_x ($x = 0,1$ a $0,5$) em soluções de ácido sulfúrico e cloreto de sódio. Para $x=0,3$ a $0,5$ a precipitação de uma fase σ secundária na região interdendrítica foi prejudicial à resistência à corrosão devido a um efeito de

acoplamento galvânico entre regiões ricas em molibdênio e cobre e pobres ao redor da fase σ .

O cromo faz parte da composição de várias ligas multicomponentes tradicionais. Seu caráter passivante é bem conhecido para ligas convencionais à base de ferro, logo, é possível supor que um efeito semelhante também ocorre para LAEs. Para se analisar o papel importante do cromo na resistência à corrosão de LAEs, Chai et al. (2020) estudaram o comportamento eletroquímico de uma LAE composta por FeCoNiCr_x ($x = 0, 0,5, 1,0$) em soluções de H_2SO_4 e NaCl . A resistência à corrosão da liga foi dependente do teor de cromo, onde um maior teor acarreta em sua segregação nas regiões interdendríticas, levando, assim, a uma severa corrosão localizada nessas regiões. Por outro lado, o teor intermediário de cromo promoveu a formação de um filme passivo altamente resistente à corrosão composto principalmente por Cr_2O_3 . Na ausência de cromo, o filme passivo é composto por Fe_2O_3 , NiO e CoO que se mostraram menos estáveis no eletrólito ácido, dissolvendo-se muito mais rapidamente, quando comparado ao filme passivo rico em cromo da liga $\text{FeCoNiCr}_{0,5}$. A partir desses resultados, destaca-se que existe um teor de cromo ótimo para se obter a melhor resistência à corrosão no sistema FeCoNiCr . Chen et al. (2021) estudaram o efeito da adição de cromo na resistência à corrosão de LAEs compostas por $(\text{CuFeNiMn}_{1-x})\text{Cr}_x$ ($x = 0, 0,05, 0,10, 0,15, 0,20$ e $0,25$) em solução de ácido nítrico. Notou-se que a taxa de corrosão depende do teor de cromo e a segregação de elementos nas regiões dendríticas e interdendríticas está associada às diferentes respostas eletroquímicas das ligas. Foram encontrados cobre e manganês segregados nas regiões interdendríticas, formando uma fase CFC estável. Cromo, ferro e níquel foram segregados principalmente nas regiões dendríticas, formando também uma fase CFC. À medida que o teor de cromo atinge 15%, uma fase CCC adicional é formada nas regiões dendríticas, onde o cromo também é segregado. Tal distribuição elementar deu origem a efeitos galvânicos entre regiões interdendríticas ricas em cobre e regiões dendríticas ricas em cromo, desencadeando o processo de corrosão. Como a fração de volume da fase dendrítica CCC rica em cromo aumentou com o aumento do teor de cromo, também se notou um aumento da resistência à corrosão da liga. A região interdendrítica rica em cobre é o ânodo nesta célula galvânica, sendo preferencialmente corroída. A microestrutura da liga foi, portanto, um fator importante para o comportamento eletroquímico das LAEs compostas por $(\text{CuFeNiMn}_{1-x})\text{Cr}_x$. O relato de Parakh et al.

(2021) confirmou o papel relevante desempenhado pela microestrutura da liga para as propriedades de corrosão da LAE composta por AlNiCoCrFe em solução de cloreto de sódio. Esta liga apresentou uma estrutura mista CFC e CCC, sendo que o cromo e alumínio enriqueceram a fase CCC, enquanto o níquel, cobalto e ferro enriqueceram a fase CFC. Como a fase CFC é mais compacta, quando comparada a fase CCC, a energia para remover um átomo de sua superfície é maior, havendo uma tendência em se formar camadas de óxido não porosas de modo a aumentar a resistência à corrosão de uma liga rica em fase CFC. Por outro lado, a fase CCC é empobrecida de elementos passivantes como o cromo e o alumínio, e rica nos elementos níquel, ferro e cobalto os quais são mais facilmente corroídos. Deve haver um equilíbrio entre as duas fases, a fim de se alcançar uma elevada resistência à corrosão.

Para outros outros sistemas, outras tendências podem ser encontradas. Por exemplo, Yang et al. (2019) prepararam uma LAE composta por $\text{AlCr}_x\text{FeNi}_2\text{Cu}_{1.6}$ e investigaram o efeito do teor de cromo na resistência à corrosão em solução de NaCl a 3,5% em massa. A estrutura da liga não foi significativamente alterada pelo teor de cromo, sendo composta por uma mistura das fases CFC e CCC em regiões dendríticas e interdendríticas, respectivamente. A distribuição de elementos em cada fase e a composição geral do filme passivo devem afetar a resistência à corrosão das ligas. No entanto, a composição do filme passivo não foi avaliada em detalhes.

Em uma publicação recente, Yan et al. (2021) chegaram a conclusões semelhantes sobre o efeito do cromo no comportamento de corrosão de ligas de alta entropia compostas por $\text{Al}_{0.3}\text{Cr}_x\text{FeCoNi}$. A resistência à corrosão aumentou com o teor de cromo na liga, principalmente devido ao enriquecimento de Cr_2O_3 do filme passivo e não devido a aspectos microestruturais das diferentes ligas contendo cromo. Com base em análises de XPS do filme passivo, foi observado um aumento no sinal relacionado a Cr^{3+} à medida que o teor de cromo aumentava. O relato de Wang et al. (2020) revela uma tendência semelhante para o filme passivo de uma LAE equiatômica composta por CoCrFeMnNi formada em solução ácida. O cromo foi enriquecido na camada de óxido devido à sua lenta taxa de dissolução quando comparado ao ferro. Outro aspecto interessante observado é a predominância do Cr_2O_3 como fase de óxido no filme passivo, superando as concentrações dos óxidos de ferro, manganês e cobalto, enquanto o óxido de níquel não foi detectado. A alta estabilidade termodinâmica do Cr_2O_3 explica a prevalência de íons Cr^{3+} no filme

passivo. Han et al. (2020) evidenciaram o papel central desempenhado pelo empobrecimento de cromo no comportamento de corrosão de uma LAE com grão ultrafinos compostas por CoNiFeCrMn. Regiões empobrecidas de cromo foram formadas na liga de granulação ultrafina, enquanto uma distribuição de cromo mais homogênea foi observada para o material convencional de granulação grossa. A difusão aprimorada de defeitos pontuais através do filme passivo formado no material de granulação ultrafina (como vacâncias de oxigênio e vacâncias catiônicas), ocorreria facilmente em regiões empobrecidas em cromo, reduzindo, assim, a estabilidade do filme passivo. Com base nos relatos de efeitos tão variados da adição de cromo para diferentes sistemas de LAE, Fu et al. (2021.b) destacaram a necessidade de novas investigações que levem em consideração o sinergismo entre o cromo e diferentes elementos de liga com potencial influência nas propriedades de corrosão de LAE.

O níquel é outro elemento de liga comum de LAEs. Verificou-se que o teor de níquel afeta a microestrutura e, em última análise, a dureza das ligas VCRMnFeCoNi_x e CrFeMnCoNi_x. Em ambos os sistemas, a dureza diminuiu com o aumento do teor de níquel, havendo a formação de uma única fase CFC para as ligas com alto teor de Ni (> 10 at.%) sendo responsável pelo caráter com menor dureza das ligas CrFeMnCoNi_x. Em relação às ligas compostas por VCrMnFeCoNi_x, a diminuição da dureza foi associada à diminuição da concentração da fase sigma (matriz) e à formação de uma microestrutura bifásica composta por uma mistura das fases sigma e CFC (estrutura composta). O caráter plástico da liga foi, portanto, dependente da quantidade relativa de cada uma dessas fases. Apesar de seu efeito bem conhecido na microestrutura e nas propriedades mecânicas de algumas ligas multicomponentes, a relação entre o teor de níquel e a resistência à corrosão de LAEs não é relatada com frequência. Qiu e Liu (2013) deram uma contribuição para a compreensão do papel do níquel nas propriedades de corrosão de LAEs compostas por Al₂CrFeCoCuTiNi_x e preparadas por laser *cladding*. A resistência à corrosão foi melhorada até quando x = 1,0 para o níquel. Por outro lado, aumentando ainda mais o teor molar de níquel, a densidade da corrente de corrosão aumentou, acelerando a taxa de corrosão. Tal efeito foi explicado com base em aspectos microestruturais. No entanto, não havia detalhes sobre a composição do filme passivo, e o mecanismo de corrosão não estava claramente descrito. Mais recentemente, López Ríos et al. (2020) investigaram o efeito do teor de níquel sobre

o comportamento de corrosão de LAEs AlCoCrFeNi_x. Qiu e Liu (2013) observaram que a resistência à corrosão não segue uma relação linear com o teor de níquel. Tal tendência foi levantada a partir da hipótese de que outros fatores podem causar influência, como a microestrutura da liga e a distribuição dos elementos de liga sobre as fases constituintes. Huang et al. (2021) estudaram o comportamento de corrosão de LAEs compostas por CoCrNiAlTi com diferentes teores de níquel em solução de ácido sulfúrico. Foi observado que o níquel não aumenta a estabilidade do filme passivo, atuando como um promotor de hidrólise para os íons Cr³⁺, diminuindo assim a resistência à corrosão da liga.

O efeito da concentração de cobalto na resistência à corrosão de LAEs não tem recebido muita atenção na literatura. Qiu (2019) não encontrou uma conexão clara entre o teor de cobalto e a resistência à corrosão de um revestimento composto por Al₂CrFeCo_xCuNiTi em soluções alcalinas ou de cloreto de sódio. Zhao et al. (2019), por sua vez, relataram um aumento na estabilidade do filme passivo de LAEs compostas por Co_xCrCuFeMnNi. Segundo os autores, tal resultado decorre de dois fatores: (i) à medida que o conteúdo de elementos passivantes (como o cobalto) aumenta, também aumenta a estabilidade do filme passivo; (ii). o cobalto desencadeia a estabilidade dos filmes passivos ricos em Cr₂O₃ e Ni(OH)₂ à medida que uma camada de adsorção de Co(OH)₂ é formada. No entanto, a caracterização completa da composição do filme passivo não foi apresentada. Além disso, os autores consideraram que a resistência à corrosão também seria determinada pela microestrutura da liga que, por sua vez, depende da concentração de cobalto. As ligas eram compostas por duas fases CFC. Uma das fases era rica em ferro e cromo, enquanto a outra era rica em cobalto, cobre, níquel e manganês. A concentração relativa da fase rica em cobalto aumentou com o teor de cobalto, assim como a resistência à corrosão da LAE. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica sugeriram que a espessura do filme passivo aumentou com o teor de cobalto, aumentando, assim, seu caráter protetor contra a corrosão.

O manganês é um dos principais elementos de liga em muitos sistemas de LAEs devido ao seu efeito na estabilidade de fase e propriedades mecânicas. Torbati-Sarraf et al. (2019) concederam uma importante contribuição neste tema ao estudar o efeito da incorporação de manganês na corrosão por pite de LAEs compostas por CrFeCoNi em diferentes temperaturas. A liga livre de manganês foi menos propensa à corrosão, quando comparada a que apresentava manganês. As

análises de XPS dos filmes passivos foram eficazes em revelar que a adição de manganês reduziu os compostos de cromo no filme passivo, aumentando, assim, sua taxa de dissolução e reduzindo os potenciais de pite. Resultados semelhantes foram encontrados por Wong et al. (2019) para ligas compostas por $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNiMn}_x$. Compostos de cromo e níquel foram reduzidos à medida que o teor de manganês aumentou, dificultando, assim, a capacidade de proteção contra corrosão do filme de óxido. O efeito negativo do manganês em relação à resistência à corrosão de ligas metálicas convencionais está documentado na literatura, sendo o óxido de manganês considerado instável em ligas compostas por ferro e manganês. Sahu et al. (2020) confirmaram a conexão entre o manganês e a suscetibilidade à corrosão por pite em LAEs não equiatômicas compostas por NiFeCrMnCo.

A adição de cobre aumenta a resistência à corrosão das LAES, fato tal avaliado por Abolkassem et al. (2021) ao analisar a resistência à corrosão de uma LAE preparada por metalurgia do pó composta por FeNiCoCr com adição de cobre em soluções ácidas. A LAE contendo cobre foi menos propensa à corrosão do que a liga à base de FeNiCoCr. A distribuição homogênea de elementos passivantes no filme passivo (incluindo cobre) é assumida como a principal causa da alta resistência à corrosão da liga contendo cobre. Embora esses resultados apontem para um efeito benéfico do cobre na resistência à corrosão, não se deve negligenciar a possível natureza prejudicial das segregações de cobre em contornos de grão. A relevância de evitar a segregação de cobre no sistema CoCrFeNiCu foi reconhecida por Zheng et al. (2020). A extensa segregação nos contornos de grão ou regiões interdendríticas surge de altas entalpias de mistura entre cobre e cobalto, e cromo e ferro. Nene et al. (2019) forneceram uma imagem clara do papel proeminente desempenhado pela segregação de cobre no comportamento de corrosão de uma LAE fundida a vácuo composta por $\text{Fe}_{38.5}\text{Mn}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{15}\text{Si}_5\text{Cu}_{1.5}$. Foi notado que a segregação de cobre atuou como um controle em relação à resposta de corrosão em uma solução de cloreto de sódio. A corrosão por pite não uniforme foi observada para a liga contendo cobre devido à sua segregação em locais específicos. Ao eliminar a segregação por meio de um processamento por fricção, o número de pites foi significativamente reduzido, bem como a suscetibilidade à corrosão por pite. Uma explicação mais aprofundada do mecanismo de corrosão foi baseada na menor tendência de passivação da liga na presença de segregações de cobre, pois o filme

passivo torna-se menos estável devido à ação de células microgalvânicas formadas entre a matriz da liga (empobrecida em cobre) e as regiões ricas em cobre.

Scully et al. (2020) apresentaram um excelente estudo em relação a como se selecionar elementos a fim de se desenvolver ligas com multielementos resistentes à corrosão. Foi destacada a importância de selecionar elementos de liga que possibilitem a formação de filmes de óxido protetores. Como regra geral para um projeto bem-sucedido contra a corrosão, alguns pontos foram identificados, como a capacidade de passivação do elemento escolhido, formando, assim, uma parte proeminente do óxido, adicionando dopantes que são conhecidos por aumentar a estabilidade de passivação do óxido dominante, e escolher elementos que sejam capazes de formar um novo composto de óxido.

Em um estudo desenvolvido por Fu et al. (2021), foi analisado o efeito da concentração de alumínio em uma liga formada por FeCoCrNiAl_x (onde $x = 0,1$ e $0,3$) em relação à corrosão em soluções de $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ e $0,5 \text{ M HCl}$, como também sua influência na formação de soluções sólidas. As condições foram comparadas a experimentos realizados com aço inoxidável austenítico AISI 304. A partir das análises dos resultados dos ensaios eletroquímicos, notou-se que o aumento no teor de alumínio permite que haja um aumento na resistência à corrosão da liga, de modo a se também aumentar o teor de óxido de cromo no filme passivo formado em sua superfície, tornando-o mais espesso na solução de $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Para a solução de HCl o efeito é negativo, pois os íons cloreto tendem a se combinar com o alumínio, formando complexos metaestáveis, os quais aceleram a dissolução das ligas de alta entropia. Os resultados de polarização potenciodinâmica indicaram que o aumento do teor de alumínio tende a inibir a dissolução ativa da liga imersa em ácido sulfídrico, como também, foi observado que estas ligas exibem uma boa resistência à corrosão com uma região passiva estável na mesma solução, sendo superior até mesmo ao aço inoxidável austenítico AISI 304. Para as ligas imersas em ácido clorídrico (FeCoCrNiAl_x e AISI 304), ambas exibiram uma dissolução ativa. Para o aço inoxidável austenítico AISI 304, segundo Krell et al. (2017), o comportamento é comum quando há íons cloreto presentes na solução.

Kao et al. (2010) investigaram o comportamento eletroquímico e a passividade de ligas com composição $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ (onde x corresponde a $0,025$, $0,50$ e $1,0$) imersas em H_2SO_4 . Foram realizados experimentos como polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica e análise de perda

de massa em temperaturas de 20 a 65° C. Pôde-se notar que o alumínio reduziu a resistência à corrosão em temperaturas acima de 27 °C, fato que foi explicado devido à natureza porosa do filme óxido de alumínio formado na superfície da liga estudada. Houve pequena variação de valores obtidos para o potencial de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), -0,094 a -0,081 V_{SHE} 13,1 a 16,7 $\mu A/cm^2$, respectivamente, com o aumento do teor de alumínio na liga. Este efeito pode ser relacionado à passivação espontânea do alumínio puro em ácido sulfúrico, conforme Bogar e Peterson (1985). O metal alumínio passiva-se espontaneamente em ácido sulfúrico, o que explica porque não há uma transição ativo-passivo. Por outro lado, elementos como ferro e cromo apresentam uma elevada densidade de corrente crítica (i_{cr}) para passivação, de modo que acabam por se dissolver mais quando comparados ao alumínio antes que a liga atinja alcance seu estado passivo. Os resultados de EIE apontaram que os filmes passivos formados para a liga tornaram-se mais espessos conforme se aumentou a concentração de alumínio em sua composição. Em relação ao efeito do íon cloreto no comportamento de corrosão, observou-se que ele facilita a formação de complexos de íons metaestáveis na camada passiva, como também aumenta sua dissolução em H_2SO_4 . Com a crescente concentração de cloreto e conforme se aumenta o teor de alumínio na composição, foi observado um deslocamento do potencial de pite (E_{pite}) para uma região mais ativa. A efeito da passivação secundária pode ser observado para os teores de alumínio de 0,50 e 1,0; resultando na dissolução seletiva de fases ricas em alumínio e níquel.

Um estudo conduzido por Li et al. (2013) apresentou a técnica de deposição por eletrofaísca (*Eletrospark Deposition* – EDS) de uma liga de alta entropia composta por AlCoCrFeNi depositada na superfície de aço AISI 1045. Foi analisada a relação entre a microestrutura obtida, como também a resistência à corrosão das amostras revestidas pela liga de alta entropia comparada com o revestimento de LAE fundido e vazado em molde de cobre. Os revestimentos foram depositados em diferentes números de passes. Conforme se aumentou o número de passes, aumentou-se a espessura do revestimento: o número de cinco passes resultou em uma espessura de cerca de 20 μm , vinte passes em 50 μm e, 50 passes em 100 μm . Foi observado que a microestrutruura da liga de alta entropia fundida apresentou cristais colunares e equiaxiais, enquanto os revestimentos apresentaram uma microestrutura completamente colunar. A LAE fundida apresentou segregação

interdendrítica rica em cromo, como também precipitados nanométricos no interior das dentritas da LEA. Os resultados de polarização potenciodinâmica apontaram que a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) da amostra revestida com a LAE ($3,92 \times 10^{-8}$ A/cm² a $1,04 \times 10^{-8}$ A/cm²) apresentou um valor significativamente menor quando comparada ao valor obtido para o aço AISI 1045 ($1,17 \times 10^{-5}$ A/cm²) e a LAE fundida ($1,49 \times 10^{-7}$ A/cm²). Tais resultados podem ser atribuídos ao fato de as amostras apresentarem um teor ligeiramente alto de óxido de cromo e óxido de alumínio na superfície. A ausência de uma fase interdendrítica rica em cromo nas amostras revestidas por LAE resultou em uma corrosão relativamente uniforme, diferente do observado para as amostras fundidas, as quais apresentaram corrosão galvânica.

Luo et al. (2018) analisaram o comportamento frente à corrosão de uma LAE equiatômica composta por CoCrFeMnNi em 0,1 M de H₂SO₄ por 30 dias em comparação com um aço inoxidável austenítico AISI 304L também com a mesma solução pelo mesmo período. Após análises microestruturais, ensaios eletroquímicos e análise da superfície por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), pôde-se notar que, tanto o aço inoxidável austenítico AISI 304L quanto a LAE, apresentaram boa capacidade para formação de filmes passivos em suas superfícies, porém nenhuma dissolução seletiva de elementos metálicos ocorreu durante a passivação da LAE. Foi possível observar mecanismos básicos e semelhantes de corrosão na LAE e o aço inoxidável quando expostos a solução de H₂SO₄, exibindo um processo misto de transferência de carga e controle por difusão. Após análise por XPS, observou-se que os principais constituintes do filme passivo formado na superfície da LAE são hidróxidos de cromo, ferro e níquel misturados com óxidos de manganês e cobalto, enquanto que o filme passivo para o aço inoxidável austenítico 304L apresentou apenas óxidos de cromo e de ferro; além disso, também foi observado que o teor de cromo encontrado no filme passivo da LAE é inferior quando comparado ao teor encontrado para o aço inoxidável austenítico 304L. Foi encontrada uma zona empobrecida em cromo e enriquecida em ferro no filme passivo da LAE, fato que pode explicar a menor resistência à corrosão desta liga quando comparada ao aço inoxidável.

Shi et al. (2017) estudaram a influência do teor de alumínio e da taxa de varredura (10 a 1000 mV/min) de potencial de pite estável e metaestável em ligas de alta entropia com composição Al_xCoCrFeNi (onde x = 0,3; 0,5 e 0,7) em solução de

3,5 % (m/v) NaCl. O aumento do teor de alumínio faz com que a fração de volume empobrecida de cromo aumente, resultando em filmes passivos com maior espessura; o filme passivo dispersivo o qual contém uma maior quantidade de óxido de alumínio, acaba por reduzir a sua capacidade protetora. Os diversos comportamentos em relação à formação de pites estáveis e metaestáveis em diferentes taxas de potenciais de varredura apontam que a formação de pites pode ser relacionada às propriedades dos filmes passivos e às interações entre os íons cloreto e sítios ativos. O comportamento de corrosão por pites metaestáveis foi alterado devido às taxas variadas de varredura, de modo a se influenciar as propriedades dos filmes passivos e suas interações. Com a análise dos resultados obtidos por EIE e polarização potenciodinâmica, foi observado que o aumento do teor de alumínio aumentou a resistência à corrosão da liga de alta entropia, podendo tal efeito ser associado ao aumento da espessura do filme formado na superfície.

3.4.1 Propriedades eletrônicas do filme passivo (Mott-Schottky)

As propriedades eletrônicas do filme passivo que se forma na superfície das ligas de alta entropia podem ser investigadas segundo a teoria de Mott-Schottky, sendo que a capacitância deste filme é calculada e relacionada a um semicondutor tipo-p ou tipo-n. Um semicondutor extrínseco tipo-p é um semicondutor que apresenta excesso de cargas positivas, enquanto um semicondutor tipo-n apresenta excesso de cargas negativas.

De acordo com a teoria de Mott-Schottky, a capacitância do filme passivo pode ser calculada a partir da expressão mostrada na Equação 14 para um semicondutor do tipo-p, assumindo que a capacitância de carga espacial seja desprezível em comparação à capacitância de Helmholtz. A Equação 15 mostra a equação para o comportamento semicondutor do tipo-n.

$$\frac{1}{C^2} = - \frac{2}{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot e \cdot NA} \left(E - E_{fb} - \frac{\kappa T}{e} \right) \quad (14)$$

$$(15)$$

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot e \cdot N_D} \left(E - E_{fb} - \frac{\kappa T}{e} \right)$$

Nestas equações, E pode ser definido como o potencial aplicado, E_{fb} é o potencial de banda plana, κ é a constante de Boltzman, T é a temperatura absoluta, e é a carga elementar, ε é a constante dielétrica do filme do óxido (neste trabalho o valor considerado foi 12, conforme Luo et al. (2020)), ε_0 é a permissividade do vácuo ($8,85 \times 10^{-14}$ F/cm), N_A é a densidade dos aceitadores e N_D é a densidade dos doadores. Os valores de N_A e N_D podem ser calculados a partir das inclinações das regiões lineares dos gráficos de Mott-Schottky, sendo inversamente proporcionais a elas. As inclinações negativas podem ser relacionadas a um comportamento de um semicondutor tipo-p, enquanto inclinações positivas estão relacionadas a um semicondutor tipo-n.

Feng et al. (2018) estudaram uma liga de alto nitrogênio e média entropia composta por CrCoNiN a qual apresentava maior resistência e menor ductilidade quando comparada a uma liga composta por CrCoNi. O comportamento semicondutor dos filmes passivos formados na superfície das ligas de média entropia CrCoNi e CrCoNiN em solução de NaCl 3,5% em massa em diferentes temperaturas foi analisado a partir de gráficos de Mott-Shottky. Os gráficos apontaram uma relação linear com uma inclinação negativa, indicando um comportamento para semicondutores tipo-p. Os valores obtidos para N_A para as duas ligas foram determinados a partir da inclinação de $1/C^2$ vs. E e são todos da ordem de 10^{21}cm^{-3} , os quais, segundo Moayed et al. (2003), estão em uma faixa de valores similares para aços inoxidáveis. Os valores de N_A para a liga CrCoNi aumentaram significativamente com o aumento da temperatura, enquanto os valores para a liga CrCoNiN apresentaram um ligeiro aumento, sendo menores quando comparados a liga CrCoNi. Foi indicado que a adição de nitrogênio na liga reduziu a densidade de defeitos no filme passivo, reduzindo assim sua suscetibilidade à corrosão.

Lou et al. (2020) estudaram a corrosão microbiológica de uma liga de alta entropia composta por FeCoCrNiMo_{0.1} por bactérias do tipo *pseudomonas aeruginosa*. Os resultados obtidos por espectroscopia de fotoelétrons por raios X e espectroscopia de elétrons Auger apontaram que o filme passivo foi enfraquecido e

afinado na presença do biofilme. Assim, a dissolução seletiva da LAE é facilitada. O comportamento semicondutor do filme passivo foi analisado a partir de gráficos de Mott-Schottky. Foram analisadas duas condições: após a incubação da bactéria *pseudomonas aeruginosa* por 7 e 14 dias e sem sua incubação. Conforme Feng et al. (2010), os óxidos semicondutores do tipo-n (Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e MoO_3) presentes em filmes passivos de LAEs podem ser formados por difusão de ânions no metal ou, então, pelo transporte de cátions por meio de difusão intersticial, enquanto que para filmes passivos onde há vacâncias de cátions (Cr_2O_3 , MoO_2 e NiO), são apresentadas propriedades semicondutores do tipo-p. Os valores de N_D e N_A para a LAE imersa em um meio incubado após 7 e 14 dias apresentaram-se maiores quando comparados com o meio de contato estéril, de modo a implicar no aumento da densidade dos defeitos no filme passivo, tornando-o mais fraco devido a ataques de íons agressivos. No meio incubado, o valor encontrado para N_D após os 14 dias de imersão apresentou um aumento de quase 3 vezes quando comparado com o valor após 7 dias de imersão, enquanto que o valor de N_A apresentou um ligeiro aumento. Os resultados sugeriram que a formação do biofilme tornou o filme passivo mais fraco e mais fino, impedindo o enriquecimento superficial em ferro e cromo.

Luo et al. (2020) investigaram o comportamento frente à corrosão como também as características do filme passivo formado na superfície de uma liga de alta entropia intersticial equiatômica composta por CoCrFeMnNi com diferentes concentrações de carbono em uma solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturada com NaCl 3,5% em massa. Os gráficos de Mott Schottky para o filme passivo formado na LAE apresentaram uma heterojunção p-n, quando analisados diversos teores de carbono adicionado. A região negativa linear apontou que o comportamento eletrônico do filme passivo apresentou um comportamento típico de um semicondutor tipo-p, caracterizando os defeitos pontuais típicos de vacâncias de cátions. A região positiva apontou que o filme passivo exibiu um comportamento típico de um semicondutor do tipo-n, sugerindo que as vacâncias de oxigênio ou intersticiais catiônicos poderiam ser apontados como os principais defeitos pontuais. Conforme Ningshen et al. (2007), o mesmo comportamento também pode ser observado para um aço inoxidável 316LN. A adição de carbono sucedeu em efeitos significativos nos resultados de capacitância, onde 0,5% em massa de carbono levou a um aumento no valor da capacitância, fato o qual, segundo Hakiki et al. (2000), pode ser atribuído a um aumento na concentração de sítios vazios na banda de valência ocasionados

pela adsorção de ânions. O menor valor encontrado de capacitância neste estudo foi com a adição de 0,8% em massa de carbono, sendo relatado em estudos anteriores por Ningshen et al. (2007) que a redução da capacitância está relacionada a um aumento na espessura da camada empobrecida de elétrons ou, então, devido a uma diminuição do número de portadores de carga. Deste modo, de acordo com os resultados de capacitância obtidos, a espessura ou a composição do filme passivo é alterada devido às adições de carbono em sua composição. Os valores obtidos para N_A e N_D estavam na faixa de 10^{21}cm^{-3} , sendo a mesma ordem de grandeza para os aços inoxidáveis. Os autores também citaram que doadores ou aceitadores podem ser considerados defeitos, incluindo vacâncias catiônicas, intersticiais e vacâncias aniônicas, onde as vacâncias podem atuar como elementos dopantes, de modo a impossibilitar a movimentação de cátions e ânions halogênicos nocivos. O carbono pode atuar como modificador ou neutralizador do dopante no filme passivo, modificando ainda mais suas propriedades semicondutoras. Os valores de N_A e N_D apresentados foram maiores para a concentração de 0,8% em massa de carbono quando comparado com os demais, apontando uma alta atividade eletroquímica na interface solução/metal. Em contrapartida, de acordo com o modelo de defeito pontual (PDM) de Macdonald, os íons cloreto adsorvem do eletrólito para o metal e produzem vacâncias de cátions. A densidade de doares (N_D) representa a afinidade de íons cloreto com o filme passivo e a facilidade de nucleação de pites em solução. Neste estudo, foi apontado que a LAE com o teor de 0,5% em massa de carbono apresentou um menor valor de N_D , indicando uma menor sensibilidade à nucleação por pite quando comparado às demais condições, como também que a capacidade de adsorção ou incorporação de íons cloreto era menor. Jinlong e Jin (2020) investigaram a resistência à corrosão de uma LAE fundida composta por FeCoCrNiMn. De acordo com os resultados obtidos para os gráficos de Mott Schottly, os filmes passivos apresentam características de um semicondutor tipo-n e tipo-p devido a linhas retas com inclinações positivas e negativas. Os autores testaram filmes passivos formados em diferentes condições de potencial fixo (crescimento potencioestático do filme a potenciais fixos de 0,2 V a 0,8 V vs. ECS, sendo ECS = eletrodo de calomelano saturado). Os autores não mencionaram no artigo o tempo de crescimento do filme passivo. O potencial fixo de crescimento do filme passivo foi chamado de “potencial passivo”. Pode-se relacionar o aumento dos valores de N_A e N_D com o aumento do “potencial passivo”, indicando que um

“potencial passivo” de elevada magnitude irá induzir a formação de um filme passivo mais defeituoso e reduzirá a resistência à corrosão da liga. O “potencial passivo” mais alto também aumentará a taxa de formação e difusão de vacâncias catiônicas, tendo também, ao mesmo tempo, a redução da taxa de aniquilação dos defeitos pontuais, resultando na quebra do filme passivo e redução da resistência à corrosão.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Formulação das ligas de alta entropia

Duas ligas de alta entropia de composições diferentes CoCrFeNi (Liga 1) e CoCrFeNiAl (Liga 2) foram formuladas. As LAEs 1 e 2 apresentaram uma composição equiatômica e porcentagens proporcionais de cada elemento de 25% e 20%, respectivamente.

Os cálculos teóricos para formulação destas ligas levaram em consideração a entalpia de mistura (ΔH_{mix}) de cada elemento (Tabelas 3 e 4). A entropia de mistura (ΔS_{mix}), capacidade de formação de soluções sólidas (Ω), diferença de raios atômicos (δ), temperatura de fusão (T_f), concentração de elétrons de valência da liga (VEC_T) e estrutura cristalina prevista (Tabela 5) foram calculados em função das equações apresentadas na seção 3.2.

Tabela 1: Valores de entalpia de mistura (ΔH_{mix}) para diferentes pares de átomos para a LAE 1 calculados pelo Modelo de Miedema.

| Elemento | Cr | Co | Fe | Ni |
|----------|----|----|----|----|
| Cr | 0 | -4 | -1 | -7 |
| Co | | 0 | -1 | 0 |
| Fe | | | 0 | -2 |
| Ni | | | | 0 |

Fonte: Tsai et al. (2009)

Tabela 2: Valores de entalpia de mistura (ΔH_{mix}) para diferentes pares de átomos para a LAE 2 calculados pelo Modelo de Miedema.

| Elemento | Cr | Co | Fe | Ni | Al |
|----------|----|----|----|----|-----|
| Cr | 0 | -4 | -1 | -7 | -10 |
| Co | | 0 | -1 | 0 | -19 |
| Fe | | | 0 | -2 | -11 |
| Ni | | | | 0 | -22 |
| Al | | | | | 0 |

Fonte: Tsai et al. (2009)

Tabela 3: Parâmetros calculados das LAEs 1 e 2.

| Parâmetros | Liga 1 | Liga 2 |
|----------------------------------|---------------|---------------|
| ΔH_{mix} [kJ/mol] | -3,75 | -12,32 |
| ΔS_{mix} [J/mol] | 11,53 | 13,38 |
| Ω [K] | 5,71 | 1,82 |
| δ [%] | 1,06 | 5,77 |
| Tf. [°C] | 1863,25 | 1677,20 |
| VEC _T | 8,25 | 7,83 |
| r | 1,2467 | 1,2838 |
| Estrutura Cristalina | CFC | CCC+CFC |

Fonte: autoria própria

Para que os parâmetros da Tabela 5 fossem calculados, alguns dados referentes aos elementos utilizados na composição das LAE 1 e 2 foram utilizados conforme mostrado na Tabela 6, a qual apresenta valores, segundo Cantor (2021), para o raio atômico, temperatura de fusão, eletronegatividade, como também estrutura cristalina e quantidade de elétrons presentes na camada de valência.

Tabela 4: Parâmetros para os elementos componentes das LAE 1 e 2.

| Elemento | Raio Atômico (nm) | Estrutura Cristalina | Temperatura de fusão (K) | Eletronegatividade | VEC |
|-----------------|--------------------------|-----------------------------|---------------------------------|---------------------------|------------|
| Co | 0,1251 | HCP | 1768 | 1,88 | 9 |
| Cr | 0,1249 | CCC | 2173 | 1,66 | 6 |
| Fe | 0,1241 | CCC | 1808 | 1,83 | 8 |
| Ni | 0,1246 | CFC | 1728 | 1,91 | 10 |
| Al | 0,1432 | CFC | 933 | 1,61 | 3 |

Fonte: Cantor (2021)

Os parâmetros termodinâmicos calculados para as LAEs 1 e 2 são apresentados no Apêndice A.

4.2 Preparo das ligas

No preparo das ligas CoCrFeNi e CoCrFeNiAl os teores foram previamente calculados baseados nas propriedades termodinâmicas que regem o conceito de ligas de alta entropia. Foram utilizados elementos em pedaços (alguns milímetros) com elevado grau de pureza, os quais foram fundidos em forno de fusão a arco. Antes da fusão, os elementos foram limpos com reativos químicos (decapagem), conforme mostrado na Tabela 7. De acordo com os pesos atômicos de cada elemento foram, então, calculadas as massas de cada material que compõe as duas ligas para um fundido final de aproximadamente 12 g. A composição química nominal equiatômica em % atômica e em massa das ligas estudadas é mostrada na Tabela 8.

Tabela 5: Reativos químicos utilizados para decapagem dos elementos componentes das LAE 1 e 2.

| Elemento | Pureza (%) | Decapagem |
|----------|------------|---|
| Co | 99,95 | 5 ml de HCl em 95 ml de H ₂ O |
| Cr | 99,99 | 90 ml de HCl em 10 ml de H ₂ O |
| Fe | 99,96 | 5 ml de HCl em 95 ml de H ₂ O |
| Ni | 99,98 | 5 ml de HCl em 95 ml de H ₂ O |
| Al | 99,99 | 5 ml de HF em 95 ml de H ₂ O |

Fonte: autoria própria

Tabela 6: Composição química nominal em % atômica e % massa para as LAEs 1 e 2.

| Elemento | LAE 1 | | LAE 2 | |
|----------|-------|------|-------|------|
| | % at. | % m. | % at. | % m. |
| Co | 25 | 26,1 | 20 | 23,3 |
| Cr | 25 | 23,1 | 20 | 20,6 |
| Fe | 25 | 24,8 | 20 | 22,1 |
| Ni | 25 | 26 | 20 | 23,3 |
| Al | - | - | 20 | 10,7 |
| Total | 100 | 100 | 100 | 100 |

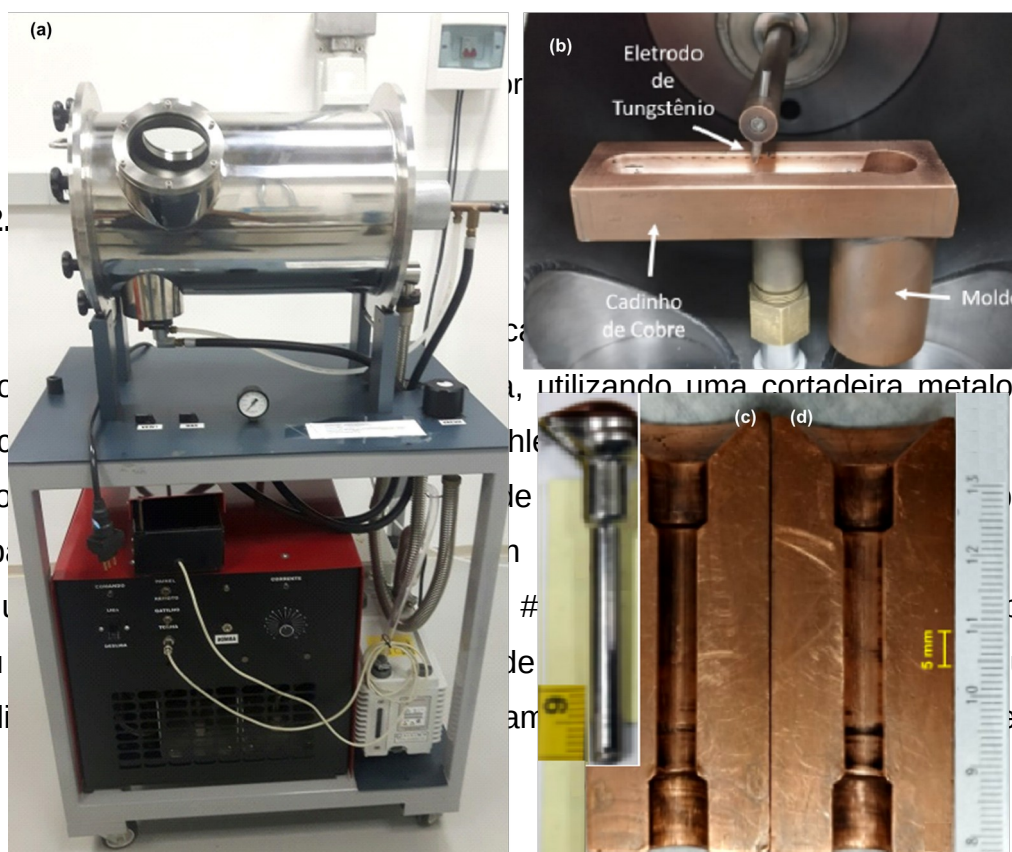
Fonte: autoria própria

A rota de processamento escolhida para preparar as ligas foi a fusão em forno a arco voltaico (Figura 8.a), em virtude da disponibilidade do equipamento no

Laboratório de Materiais Não Convencionais da UFABC. Neste tipo de processamento é gerado um arco elétrico entre um eletrodo, no caso não consumível de Tungstênio, e o cadinho de cobre (Fig. 8.b). Alguns procedimentos para preparação do forno foram realizados, tais como uma limpeza no interior do forno onde se localiza o cadinho e o eletrodo de Tungstênio (região em que a liga é fundida), de modo a se evitar contaminantes e se eliminar a presença de oxigênio na liga. Este procedimento consistiu no preenchimento do interior da câmara com gás argônio e, posteriormente, a mesma foi esvaziada e se manteve com vácuo por 10 minutos por pelo menos 3 vezes antes de cada nova fundição. Um outro fator importante foi o de se inserir o elemento alumínio no cadinho de cobre antes dos outros materiais para que este não entrasse em contato direto com o eletrodo de tungstênio e desta forma não sofresse volatilização.

Foi realizada a fusão e obtenção das ligas em forma de botões, e após o resfriamento, estes foram novamente fundidos no forno de fusão a arco voltaico, porém, desta vez em um molde de cobre cilíndrico (Fig. 8.d). Após uma rápida refusão no cadinho de cobre, foi realizado um vazamento rápido da liga líquida para o interior do molde cilíndrico. Após a solidificação no interior do molde de cobre, foram retiradas as ligas em formato cilíndrico do forno e do molde (Fig. 8.c), obtendo-se lingotes da forma cilíndrica de 5 mm de diâmetro e 50 mm de comprimento. As perdas de massa totalizaram aproximadamente 0,65% durante o preparo dos lingotes. As temperaturas de fusão para as ligas 1 e 2, são, respectivamente, 1863,25 °C e 1677,20 °C.

Figura 8: - a) Forno a Arco Elétrico; b) cadinho de cobre e eletrodo de Tungstênio no interior do forno, c) lingote cilíndrico, e, d) molde de cobre cilíndrico



4.3 Caracterização das ligas

4.3.1 Difractometria de raios X (DRX)

A estrutura cristalina das fases constituintes de cada liga foi avaliada por difratometria de raios X (DRX). O equipamento utilizado foi um difratômetro Bruker modelo D-8 Focus, pertencente à Central Experimental Multiusuário da UFABC. A faixa de ângulos investigada foi de 20° a 90° , a uma velocidade de $0,64^\circ/\text{min}$ (tamanho do passo de $0,026^\circ$). A condição de radiação foi de 40 kV e 40 mA com uma fonte de radiação Cu- α ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$).

4.3.2 Caracterização microestrutural

A caracterização microestrutural das LAEs foi realizada por microscopia óptica e por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Para o microscópio óptico, as amostras analisadas sofreram ataque químico com água régia ($3\text{HCl} + \text{HNO}_3$) por períodos de tempo de 180 segundos para a LAE 1 e 20 segundos para LAE 2. O microscópio óptico utilizado foi o de luz refletida e polarizada (Zeiss-AX 10). Na medida do comprimento do tamanho de grão foram utilizadas as ferramentas do analisador de imagens AxioVision 4.9.1 acoplado ao microscópio óptico. Na caracterização por microscopia eletrônica de varredura (JEOL-6010 LA), o equipamento operou com uma tensão fixa de 15kV e no modo de elétrons secundários (SEI) elétrons retro espalhados (BSE). (16)

A técnica de EDS foi utilizada para identificar os elementos presentes nas regiões dendríticas e interdendríticas. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura de alto vácuo da marca JEOL - modelo JMS-6010LA, acoplado com sistema para microanálise química por Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS) selecionado o modo de elétrons retroespalhados (BSE) 15 kV.

4.3.3 Caracterizações mecânicas

A dureza foi analisada usando um durômetro automático, marca Future-Tech, modelo FV-700.

As medidas de dureza foram realizadas ao longo da seção transversal dos lingotes cilíndricos de 5,0 mm de diâmetro embutidas e polidas e atacadas quimicamente. Seguindo a norma ASTM E384-17 (ASTM International: ASTM E384-17, 2017), cada valor médio de dureza corresponde a um total de 5 medidas. A carga de impressão foi de 1kgf (9,8N) por um período total de 15 segundos. O valor da dureza é determinado pela Equação 16:

$$HV = \frac{1,8544Q}{D^2}$$

O ensaio de compressão foi realizado seguindo a norma ASTM E9 – 19 (ASTM International: ASTM E9 – 19, 2019) no laboratório de Materiais I, S 507-1 na UFABC utilizando a máquina de ensaios universal INSTRON 3369. A célula de carga utilizada foi de 50 kN, sendo a taxa de deslocamento de 0,5 mm/min. Os ensaios de compressão foram realizados em amostras como obtidas com dimensões de 5,0 mm de diâmetro e 8,0 mm de altura sem o uso de lubrificantes.

4.3.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A fração atômica dos elementos químicos presentes na superfície das amostras nas diferentes condições foi determinada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), utilizando-se um espectrômetro da marca ThermoFisher Scientific, modelo K-alpha⁺ com fonte de radiação de Al-K α (1486,6 eV). Para as análises, as amostras foram preparadas da mesma maneira conforme apresentado na seção 4.2.1. As análises dos filmes passivos formados na superfície das amostras foram realizadas para as duas ligas de alta entropia para as condições de imersão em solução de NaCl 3,5 % em massa a temperatura ambiente em tempos variados, como também para o filme passivo formado ao ar.

A pressão na câmara de análise se encontrava na faixa de 10^{-7} Pa e o tamanho do feixe de raios X foi de 400 μ m. A escala de energia de ligação foi calibrada em relação ao pico do C 1s (carbono adventício - contaminação da superfície) a 284,8 eV. Espectros de alta resolução do Fe 2p_{3/2}, Co 2p_{3/2}, Cr 2p_{3/2} e Ni 2p_{3/2} foram adquiridos para as LAEs 1 e 2, sendo o sinal de Al 2p apenas para a LAE 2. A contribuição de cada componente foi obtida por meio da deconvolução dos espectros de alta resolução, utilizando um método baseado em um ajuste de picos a partir de funções Gaussianas-Lorentzianas e se utilizando *background* do tipo *Smart* no programa Advantage ©.

Além dos espectros de alta resolução de energia, a composição do filme passivo também foi avaliada através de sua espessura, realizando experimentos de perfis de profundidade (*depth profile*) promovidos por pulverização catódica da superfície dos elementos com íons Ar⁺ com uma energia de 3 keV.

4.4 Ensaios eletroquímicos

Para os ensaios eletroquímicos, as amostras foram cortadas conforme descrito na seção 4.2.1 tendo um fio de cobre conectado a uma das superfícies de todas as amostras por uma suspensão coloidal de prata, sendo os conjuntos embutidos em resina epóxi de cura a frio e retirados de seus moldes, após 12 h de cura. Após o embutimento, as amostras foram lixadas até a granulação de #2400 e polidas com pasta de diamante 3 μ m, lavadas com água destilada e secas ao ar.

Os ensaios foram conduzidos utilizando uma configuração de célula convencional com arranjo de três eletrodos: i) eletrodo de referência de Ag/AgCl (KCl, 3 M); ii) fio de platina pura como contra eletrodo; e iii) liga de alta entropia como eletrodo de trabalho. O eletrólito foi uma solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente.

As condições de imersão analisadas foram de 1 h, 4 h, 8 h, 24 h, e 28 dias para o ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica, e, para polarização potenciodinâmica e Mott-Schottky, os dados foram coletados com um período de 28 dias de imersão no eletrólito.

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram conduzidos em um potenciostato/galvanostato Ametek, modelo VersaStat 3F enquanto os ensaios de polarização potenciodinâmica e de Mott-Schottky foram realizados em um potenciostato/galvanostato Autolab M101.

4.4.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Inicialmente, o potencial de circuito aberto (PCA) foi monitorado por 1 h. Em seguida, as medidas de impedância eletroquímica foram realizadas no potencial de circuito aberto. Para os tempos de imersão de até 24 h, a faixa de frequência aplicada foi de 100 kHz a 1,0 Hz, devido ao ruído observado em frequências mais baixas. Para o tempo de imersão de 28 dias, a faixa de frequências foi de 100 kHz a 0,01 Hz. Em todos os ensaios o sinal de perturbação senoidal teve uma amplitude de ± 10 mV (rms) com a aferição de 10 pontos por década de frequência.

4.4.2 Polarização potenciodinâmica

As curvas de polarização potenciodinâmica foram obtidas logo após as medições de espectroscopia de impedância eletroquímica após 28 dias de imersão, utilizando o mesmo arranjo experimental e eletrólito. Os ensaios foram realizados na faixa de potenciais de -0,3 V em relação ao PCA até +1,0 V vs. Ag/AgCl a uma taxa de varredura de 1 mV.s^{-1} .

4.4.3 Propriedades eletrônicas do filme passivo (gráficos de Mott-Schottky)

As propriedades semicondutoras dos filmes passivos foram estudadas utilizando a abordagem de Mott-Schottky. Os gráficos de Mott-Schottky foram obtidos na faixa de potencial de $0,7 \text{ V}_{\text{Ag} / \text{AgCl}}$ até $-0,3 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ a uma frequência fixa de 1 kHz, sendo o potencial varrido na direção catódica a um passo de 25 mV.

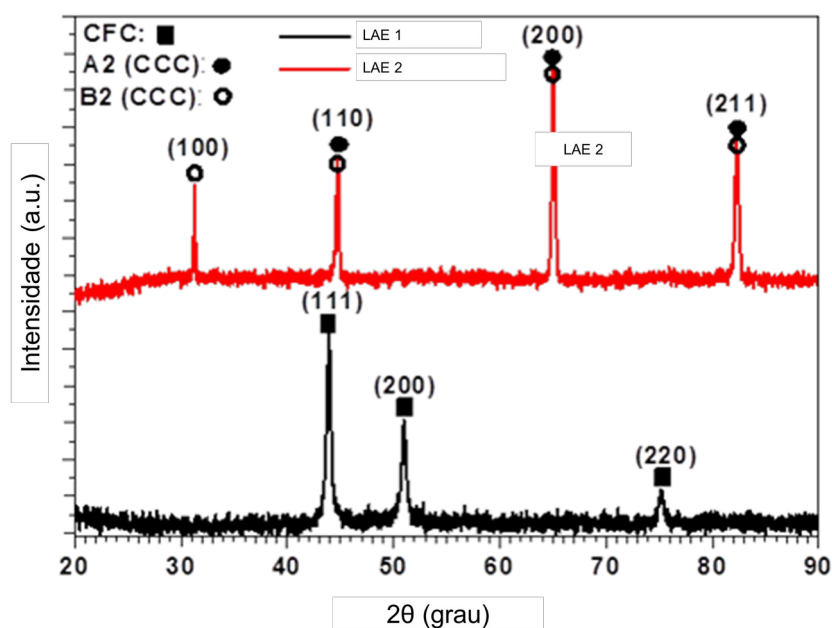
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterizações microestruturais

5.1.1 Difração de raios-X (DRX)

Os padrões de difração de raios X das LAEs são mostradas na Figura 9. O difratograma da LAE 1 (FeCoCrNi) é composto por uma única solução sólida cúbica de face centrada (CFC), apresentando reflexões de raios X em planos cristalinos (111), (200) e (220), em ângulos de. 43,68 °, 50,60 ° e 74,63 °, fato também observado por Huo et al. (2017). Os picos de difração foram indexados de acordo com o cartão ICDD (*International Center for Diffraction Data*) número 033-0397. Devido à alta solubilidade entre os componentes da liga, diferentes composições podem ser obtidas, como: $\text{Co}_{0,25}\text{Cr}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}$, $\text{Co}_{0,2}\text{Cr}_{0,2}\text{Fe}_{0,4}\text{Ni}_{0,2}$, $\text{Co}_{0,2}\text{Cr}_{0,2}\text{Fe}_{0,2}\text{Ni}_{0,4}$ e $\text{Co}_{0,4}\text{Cr}_{0,2}\text{Fe}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}$, apresentando a mesma estrutura cristalina CFC. Segundo He et al. (2017), apenas adições de cromo acima de 25% at. levariam à formação de compostos intermetálicos nestas ligas. Modificações na composição abaixo de 25% at. entre as regiões dendríticas e interdendríticas encontradas em sua microestrutura não levariam à formação de uma fase cristalina diferente na liga, logo, a fase CFC seria predominante.

Figura 9: Padrões de difração de raios X para as ligas de alta entropia CrCoFeNi (LAE 1) e CrCoFeNiAl (LAE 2).



Fonte: autoria própria

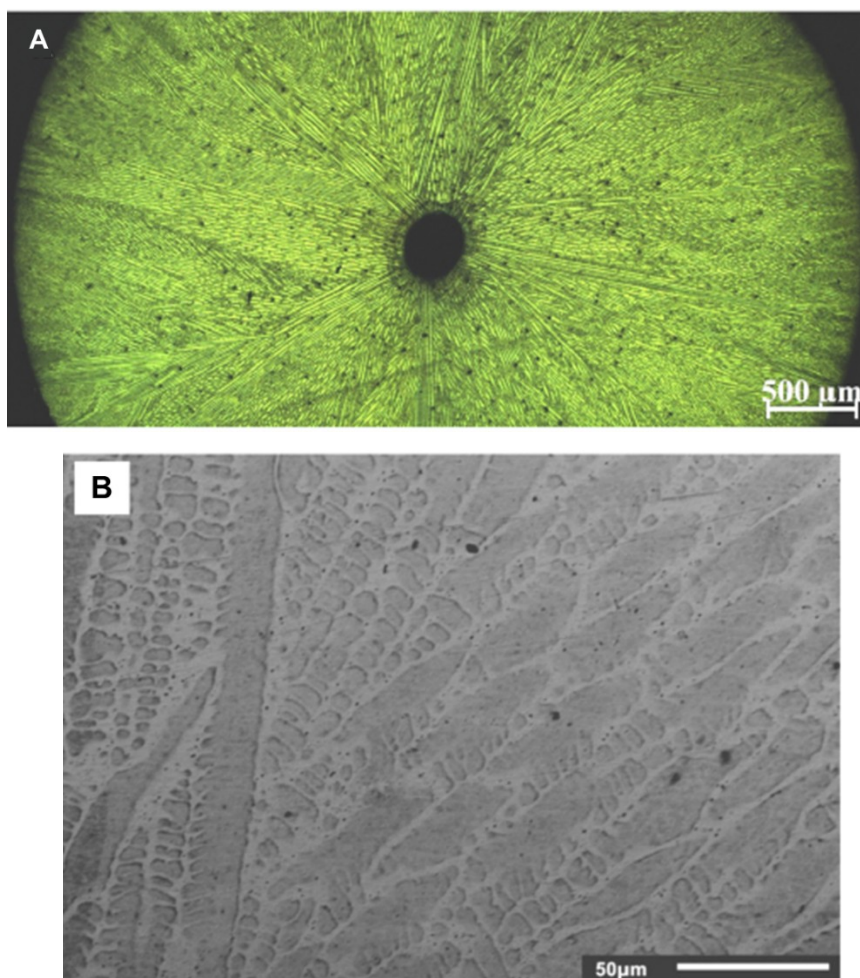
No difratograma para a LAE 2 (FeCoCrNiAl) pode-se observar a presença de duas fases cristalinas diferentes, sendo composta por uma mistura da fase cúbica de corpo centrado (CCC) ordenada, designada B2 (ICDD #044-1187), e uma fase desordenada (ICDD #006-696) a qual tem sua formação favorecida pela adição de alumínio, típica do sistema CoCrFeNiAl. Segundo Shi et al. (2018), o favorecimento da fase CCC com a adição de alumínio se deve à diferença entre o raio atômico dos elementos constituintes da liga (Co, Cr, Fe e Ni) e o do Al, o qual é maior, causando um aumento na energia de distorção de rede, alterando a estrutura cristalina original CFC (LAE 1) para CCC+ B2 (LAE 2). Wang et al. (2012) também relataram o efeito da adição de alumínio em uma liga de alta entropia CoCrFeNiAl_x (onde x varia de 0 a 2,0). Foi observado que uma liga com baixo teor de Al (0 a 0,4) apresentou um único pico característico da estrutura cristalina CFC, enquanto que para um teor de 0,5 (11% at.%Al), é notado um pequeno pico característico da estrutura cristalina CCC. Nas ligas com maior teor de Al ($\text{Al}_{0,9}$ e $\text{Al}_{2,0}$), somente picos de difração da estrutura cristalina CCC são observados, porém também se observou menor reflexão para CCC ordenada (estrutura B2) para $\text{Al}_{0,7}$ a $\text{Al}_{2,0}$ junto a fase CCC. Logo, neste estudo, notou-se que ligas com baixo teor de Al formam uma estrutura cristalina CFC e o aumento de Al leva à formação da fase CCC. Também foi notado que para a

formação de fases CFC e CCC é necessário que haja uma variação de alumínio de aproximadamente 0,5 (11,0 at.%Al) a 0,9 (18,7 at.%Al).

5.1.2 Microscopia de varredura eletrônica (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS)

A macroestrutura da LAE 1 é mostrada na Figura 10.a, e sua microestrutura na Figura 10.b. A macroestrutura apresenta morfologia típica de solidificação em coquilha (molde de cobre cilíndrico). Neste caso observa-se a presença de uma zona coquilhada (tamanho de grão de aproximadamente $320 \pm 145 \mu\text{m}$) e grãos colunares (tamanho de grão de aproximadamente $1220 \pm 470 \mu\text{m}$). Esta macroestrutura sugere que o processo de solidificação desde o início de vazamento do metal líquido é direcional e corresponde a taxas de resfriamento relativamente elevadas. Na microestrutura apresentada na Figura 10.b podem-se notar duas regiões com cores diferentes: regiões dendríticas que são caracterizadas por uma fase cinza escura, e as regiões interdendríticas (ID), cinza clara. Tais resultados também foram encontrados por Dahlborg et al. (2016) para uma liga de alta entropia com a mesma composição produzida por fusão a arco.

Figura 10: a) Macroestrutura obtida por microscópio eletrônico da liga de alta entropia CrCoFeNi e b) microestrutura típica de região colunar obtida por microscópio eletrônico de varredura para a mesma liga, mostrando alguns grãos dendríticos.



Fonte: autoria própria

Na análise de EDS foi possível se avaliar a composição química das regiões dendríticas e interdendríticas, cujos resultados são mostrados na Tabela 9. O elemento níquel se faz presente tanto nas regiões dendríticas como em regiões interdendríticas em concentrações mais elevadas que os demais constituintes da liga. O elemento cobalto se faz presente em regiões ID em concentrações elevadas, enquanto que o cromo é encontrado em maiores concentrações nas regiões dendríticas. No entanto, os resultados de DRX mostram apenas uma única fase em solução sólida, sugerindo que tanto a região dendrítica e interdendrítica exibem composições químicas com a mesma estrutura CFC.

Tabela 7: Composições químicas das regiões dendríticas e interdendríticas da liga CoCrFeNi determinadas por análise EDS.

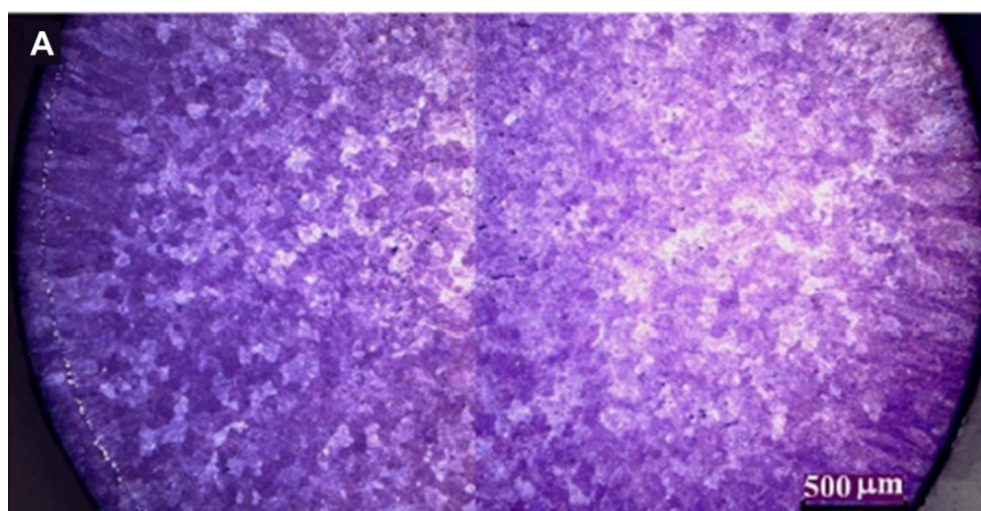
| Elemento | Regiões dendríticas (at.%) | Regiões interdendríticas (at.%) |
|----------|-------------------------------|------------------------------------|
| Co | 22,66 | 25,22 |
| Cr | 24,53 | 21,84 |
| Fe | 23,08 | 24,2 |
| Ni | 29,74 | 28,73 |

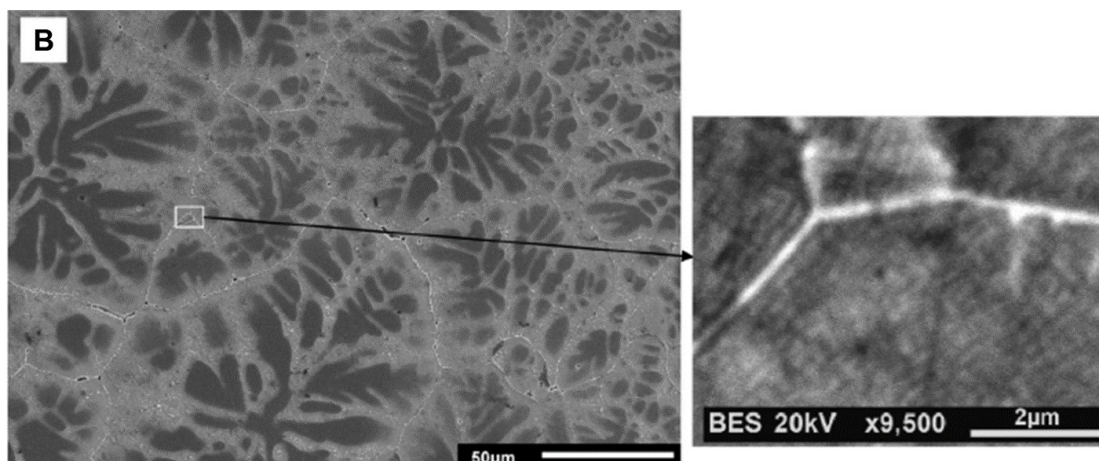
Fonte: autoria própria

A macroestrutura da LAE 2 é mostrada na Figura 11.a, e sua microestrutura na Figura 11.b. A macroestrutura é caracterizada por uma pequena região coquilhada, com tamanho de grão de $412 \pm 39 \mu\text{m}$ e grãos equiaxiais na região central da amostra (tamanho de grão $83 \pm 39 \mu\text{m}$). A microestrutura desta mesma liga é apresentada na Figura 11 .b, onde o detalhe à direita corresponde a uma imagem de melhor resolução obtida por elétrons retroespalhados, de modo a se analisar mais claramente as diferenças de composição próximas à região do contorno de grão. As regiões dendríticas correspondem à coloração cinza escuro, enquanto regiões ID são caracterizadas por cinza claro, podendo também ser relacionadas à sua estrutura cristalina (CCC para regiões dendríticas e CCC ordenado para regiões ID). A análise de EDS mostra a composição química das regiões dendríticas e interdendríticas encontradas para a LAE 2 (Tabela 10). É notado que a fase CCC é enriquecida em cromo e ferro, enquanto que os elementos níquel e alumínio estão relacionados a regiões interdendríticas, as quais apresentam baixa concentração de cromo e ferro. Um estudo conduzido por Mazoni et al. (2015) apontou que a segregação de solutos de níquel e alumínio na direção do centro das dendritas para a região ID apresenta uma mistura de fases CCC e B2, a qual é formada na região ID por decomposição espinodal. Essa mistura de fases CCC e B2 por decomposição espinodal também pode se observar no detalhe mostrado na Figura 10.b. Pode-se notar a divisão de três regiões: a primeira é identificada pela fase cinza escura a qual é rica em Al e Ni (fase B2), a segunda é identificada pela fase cinza clara a qual é rica em Fe, Co e Cr (fase CCC), e a terceira é identificada como o contorno de grão rico em Cr.

A formação da fase B2, a qual é enriquecida em Ni e Al, é termodinamicamente favorecida devido à diferença de eletronegatividade entre os mesmos (1,91 e 1,61 respectivamente), como também devido à alta entropia negativa de mistura para os elementos Ni-Al (- 22 kJ/mol) em relação à entropia de mistura para Cr-Al (-10 kJ/mol) e também Fe-Al (-11 kJ/mol). Como as entalpias de mistura para Cr-Al e Fe-Al são menos negativas e as diferenças de eletronegatividade entre tais elementos são menores, quando comparadas a de Ni-Al, a dissolução de Cr e Fe na fase B2 acaba não sendo favorecida. Como efeito, os elementos permanecem em solução sólida na fase CCC, resultando na separação de fases enriquecidas em Cr e Fe (CCC) ou enriquecidas em Ni e Al (B2). O mesmo comportamento foi observado por Singh et al. (2011) para uma liga de alta entropia composta por FeCrCoCuNiAl.

Figura 11: a) Macrografia obtida por microscópio eletrônico para a liga de alta entropia CrCoFeNiAl e b) micrografia obtida por microscópio eletrônico de varredura para a mesma liga.





Fonte: autoria própria

Fonte: autoria própria

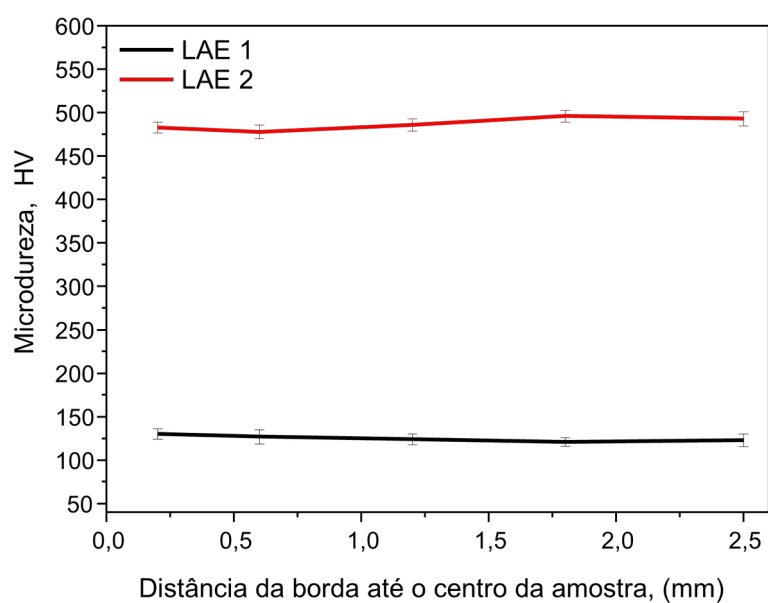
5.1.3 Caracterizações mecânicas

A caracterização mecânica foi realizada por ensaios de medidas de microdureza Vickers e ensaios de compressão a frio. Os resultados são apresentados nas Figuras 12 e 13. Na Figura 12, pode-se observar o perfil de microdureza ao longo da seção transversal das amostras cilíndricas das ligas LAE 1 e LAE 2. Observa-se que para ambas as ligas a microdureza se mantém quase constante desde a borda externa até a região central de amostra cilíndrica ($\sim 2,5$ mm de raio). O valor médio de microdureza para a LAE 1 como fundida em molde de cobre cilíndrico é de $125 \pm 4,6$ HV, valor inferior quando comparado à LAE 2, a qual apresenta valor em torno de $487,2 \pm 7,4$.

Na Figura 13 se observam as curvas tensão *versus* deformação compressiva para ambas as ligas LAE 1 e LAE 2. Os ensaios de compressão foram realizados à temperatura ambiente com deslocamento do travessão superior à velocidade de 0,5 mm/min. Observa-se que as propriedades de resistência ao escoamento em 0,2% de deformação é de $185,3 \pm 14,3$ MPa, máxima resistência compressiva para uma deformação de 35% igual a 1019 ± 41 MPa, e deformação compressiva $> 50\%$, apontando que a LAE 1 exibe elevada plasticidade. No entanto, a LAE 2 apresentou um aumento significativo, quando comparada à LAE 1, sendo quase 7 vezes maior a resistência ao escoamento compressivo para 0,2% de deformação e quase 3 vezes maior a máxima resistência compressiva para uma deformação de fratura em 33,5%,

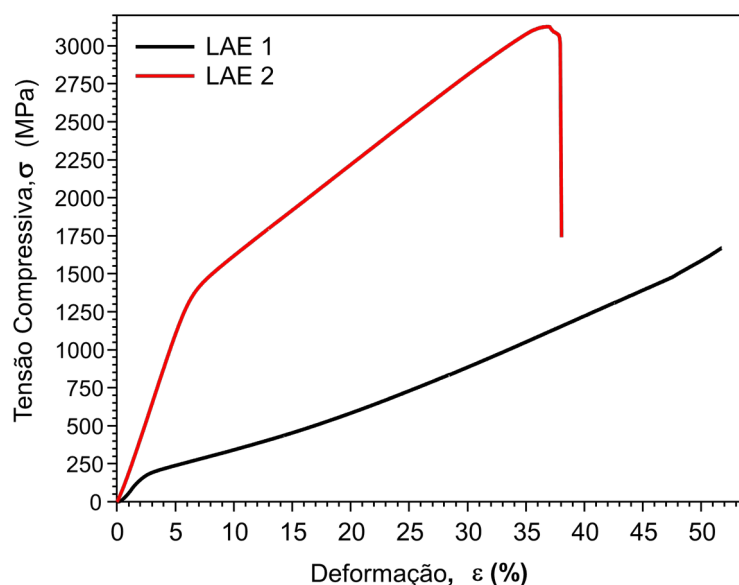
apontando que a LAE 2 exibe uma plasticidade limitada. Na Tabela 11, observam-se as propriedades mecânicas de ambas as ligas comparadas a outras literaturas, conforme Gali e George (2013), Brif e Todd (2015) e Wang et al. (2008), apresentando boa concordância com os resultados obtidos no presente trabalho.

Figura 12: Perfil de Microdureza Vickers ao longo da seção transversal de amostras cilíndricas das ligas LAE 1 e LAE 2.



Fonte: autoria própria

Figura 13: Curvas tensão – deformação compressivas à frio das ligas LAE 1 e LAE 2.



Fonte: autoria própria

Tabela 8: Propriedades mecânicas e dureza Vickers das ligas LAE 1 e LAE 2.

| | Resistencia ao Escoamento Compressivo $\sigma_{0,2\%}$ (MPa) | Máxima Resistencia Compressiva σ_{ucs} (MPa) | Deformação Compressiva na Fratura ϵ (%) | Dureza Média HV | Fases | Referência |
|-------------------------------|--|---|--|-----------------|--------------|----------------------|
| FeCoCrNi - como fundida | 185,3 \pm 14,3 | 1019,0 \pm 41* | >35,0** | 125 \pm 4,6 | CFC | Este trabalho |
| FeCoCrNi - fundida e recozida | 205*** | 580*** | 70,3*** | -- | CFC | Gali e George (2013) |
| FeCoCrNi – como fundida | 188*** | 457*** | 50,0*** | 118 | CFC | Brif et al. (2015) |
| FeCoCrNiAl – como fundida | 1387,3 \pm 26,6 | 2917,0 \pm 205 | 33,5 \pm 3,3 | 487,2 \pm 7,4 | B2 /A2 (CCC) | Este trabalho |
| FeCoCrNiAl – como fundida | 860 | 1630 | 28,5 | -- | CCC | Sim et al. (2022) |
| FeCoCrNiAl – como fundida | 1251 | 2004 | 32,7 | 538 | CCC | Wang et al. (2008) |

* Máxima resistência Compressiva na deformação de 35%

** Deformação compressiva de 35% sem fratura.

*** propriedades medidas em ensaio de tração.

Fonte: Adaptado de Gali e George (2013), Brif e Todd (2015) e Wang et al. (2008)

O maior valor de microdureza e resistência mecânica para a LAE 2 em comparação à liga LAE 1 está associado basicamente à adição de alumínio na liga, favorecendo a estabilidade de soluções sólidas ordenadas e não-ordenadas com estrutura CCC. Segundo Wang et al. (2012), a estabilidade da fase com estrutura

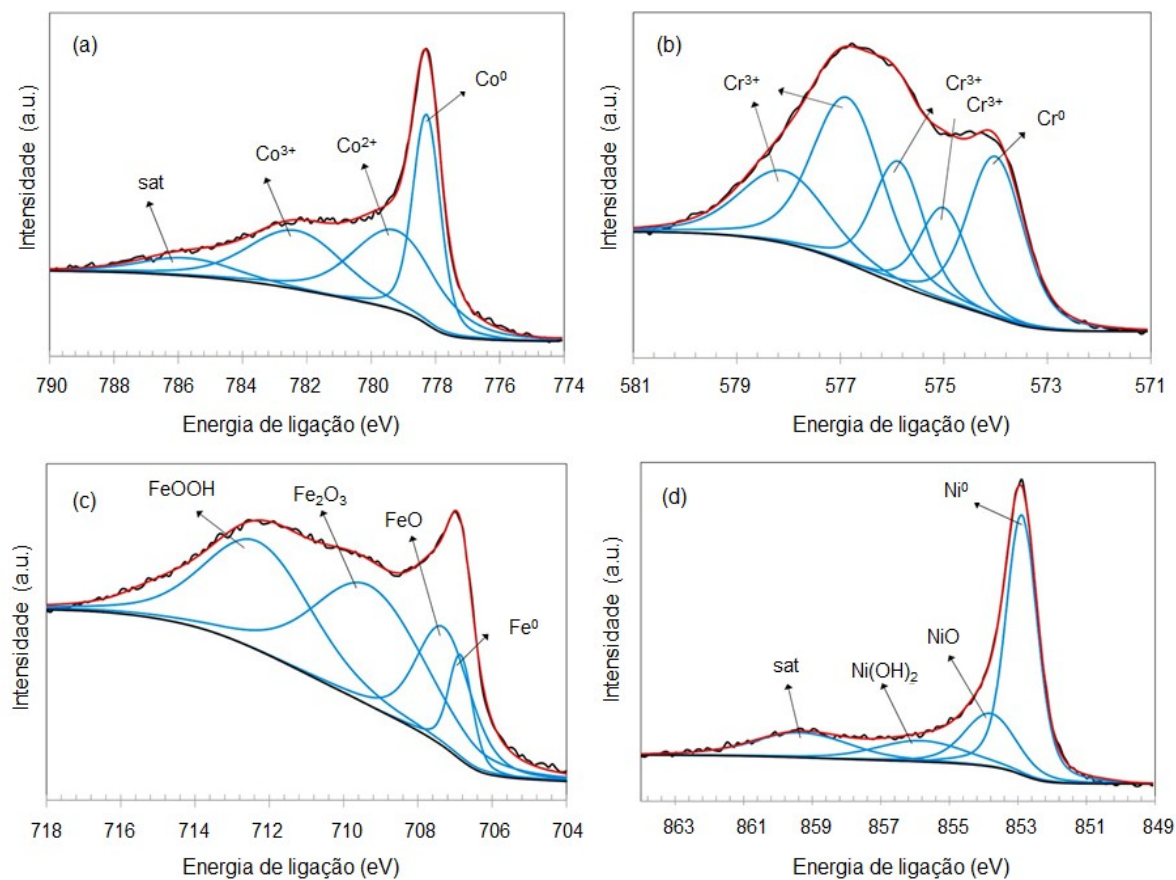
CCC é observada em ligas com teores de alumínio entre $Al_{0,9}$ e $Al_{2,0}$ em sistemas $FeCoCrNiAl_x$. Segundo Wang et al. (2007), quando se adicionam elementos com VEC menor ($Al / VEC = 3$) que o VEC médio da liga matriz ($FeCoCrNi / VEC = 8,25$) a fase CCC é favorecida, produzindo, assim, uma liga de maior resistência mecânica, com maior dureza e de menor plasticidade, quando comparada a soluções sólidas com estrutura CFC. Tal fato é associado à menor distância entre dois átomos e menor densidade atômica de estruturas CCC quando comparado à estrutura CFC. Segundo Smith e Hashemi (2013), é indicado que ambas as estruturas CCC e CFC exibem quase o mesmo número de sistemas de escorregamento (12 sistemas), no entanto, a maior resistência mecânica observada na estrutura CCC se deve a que essa estrutura possui planos de escorregamento de menor densidade atômica que as estruturas CFC, e para provocar o escorregamento em estruturas CCC são necessárias tensões de cisalhamento mais elevadas do que no caso de estruturas CFC. Além disso, segundo Karlsson et al. (2019) e Peyrouzet et al. (2019), o aumento da resistência mecânica na LAE 2 também está associado a possíveis tensões internas introduzidas durante o resfriamento relativamente rápido no molde de cobre, à presença de precipitados refinados tal como a fase ordenada B2 e a distorções da rede cristalina por adição de alumínio com o maior raio atômico.

5.2 Composição do filme passivo e comportamento de corrosão até 24 h de imersão em solução de NaCl 3,5% em massa

5.2.1 Resultados de XPS

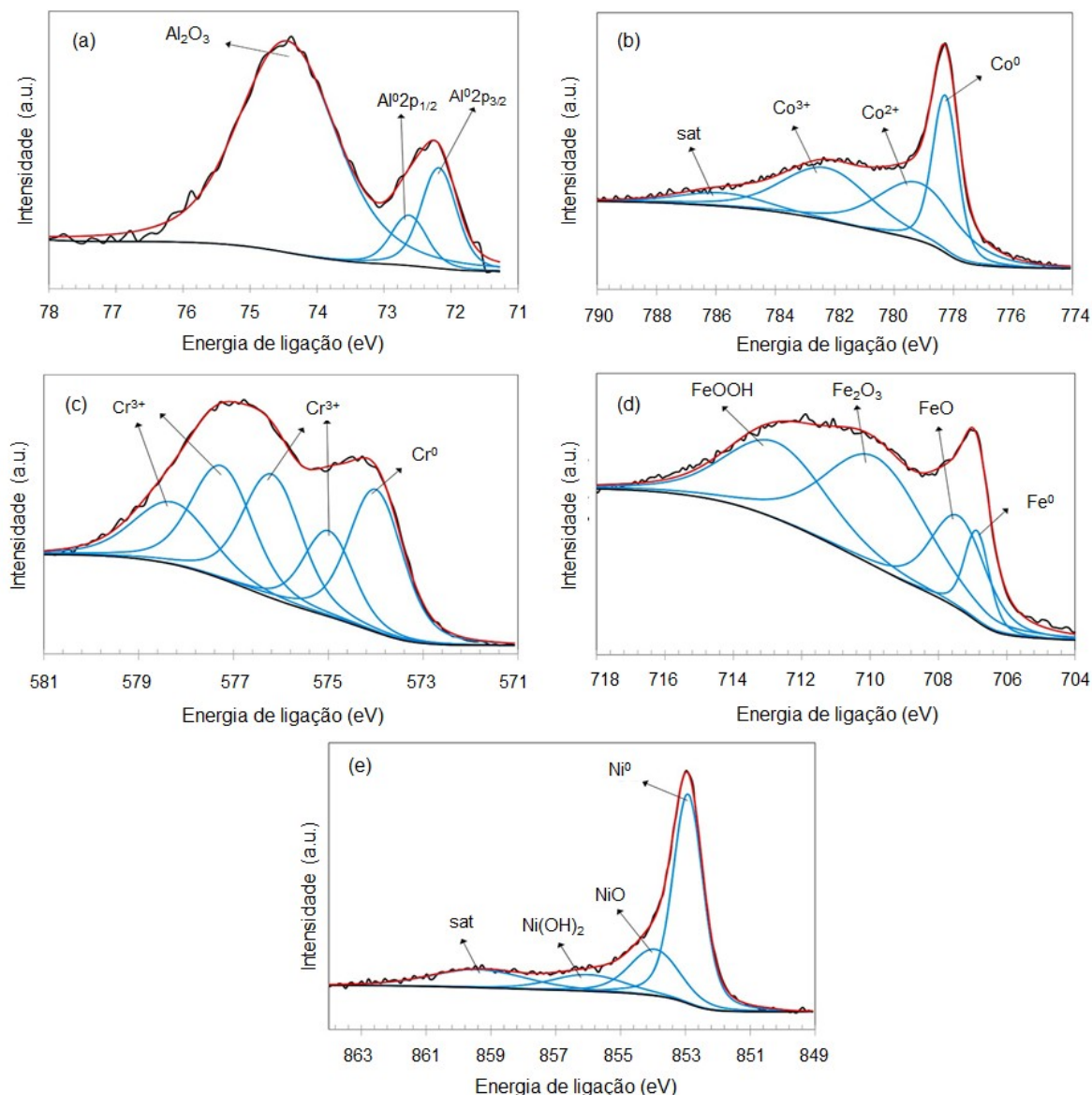
Uma análise detalhada das composições dos filmes passivos formados ao ar para as ligas de alta entropia 1 e 2 foi realizada, de modo a se avaliar os espectros de alta resolução obtidos por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X de seus principais elementos constituintes. Para a LAE 1 os espectros nas regiões do $Co\ 2p_{3/2}$, $Cr\ 2p_{3/2}$, $Fe\ 2p_{3/2}$ e $Ni\ 2p_{3/2}$ são mostrados na Figura 14. Para a LAE 2, os espectros de alta resolução são mostrados na Figura 15, sendo incluso o espectro do $Al\ 2p$.

Figura 14: Espectros de alta resolução obtidos para o filme passivo formado ao ar na superfície da LAE 1: a) Co 2p_{3/2}, b) Cr 2p_{3/2}, c) Fe 2p_{3/2} e d) Ni 2p_{3/2}.



Fonte: autoria própria

Figura 15: Espectros de alta resolução obtidos para o filme passivo formado ao ar na superfície da LAE 2, onde: a) Al 2p , b) Co 2p_{3/2}, c) Cr 2p_{3/2}, d) Fe 2p_{3/2} e e) Ni 2p_{3/2}.



Fonte: autoria própria

Para as condições de imersão em 3,5% NaCl de 1 h, 4 h, 8 h e 24 h, foram observados os mesmos componentes para os filmes passivos formados, e devido à semelhança, tais espectros não serão apresentados.

Os espectros apresentados para Co 2p_{3/2} para as duas ligas de alta entropia foram deconvoluídos considerando-se os três componentes exibidos nos gráficos e um pico satélite (Figuras 14.a e 15.a). O pico de energia de ligação mais baixo pode ser atribuído ao cobalto metálico em 778,3 eV, enquanto o Co²⁺ e Co³⁺ são encontrados em valores de energias de ligação intermediários (entre 782 eV a 779 eV), sendo o pico satélite encontrado em aproximadamente 786 eV. Resultados

semelhantes foram relatados por Luo et al. (2018) para uma liga de alta entropia composta por CoCrFeMnNi. Tais resultados também indicaram que CoO e Co_3O_4 coexistem no filme formado ao ar e nos filmes formados no período de até 24 h de imersão em NaCl 3,5 %.

Na região do Cr $2p_{3/2}$ os espectros obtidos no trabalho foram ajustados conforme o valor da energia de ligação do cromo metálico, já que o mesmo apresentou o menor valor (574 eV) dentre as energias observadas. Para a espécie Cr^{3+} , (Figuras 14.b e 15.c) foi atribuído um conjunto de quatro picos. Os componentes os quais apresentam condição oxidada predominam sobre os metálicos para as duas ligas e todas as condições de tempo de imersão. Qui et al. (2019) relatou recentemente os desdobramentos múltiplos (*multiplet splitting*) das espécies de Cr^{3+} para uma liga de alta entropia com composição $\text{Al}_x\text{CoCrFeNiTi}_y$.

As espécies oxidadas de ferro foram caracterizadas a partir dos espectros apresentados nas Figuras 14.c e 15.d. O ajuste dos picos foi realizado considerando quatro componentes, sendo que o ferro metálico apresenta menor energia de ligação (706,8 eV). Segundo Lochynski et al. (2017) e Wang et al. (2019), os componentes FeO, Fe_2O_3 e FeOOH exibem valores de energia de ligação gradativamente mais altas para o espectro Fe $2p_{3/2}$ do filme passivo formado em ligas a base de ferro. As espécies de Fe^{3+} (Fe_2O_3 e FeOOH) são os constituintes fundamentais, os quais integram a região Fe $2p_{3/2}$ para a LAE 1 e LAE 2 independentemente do tempo de imersão.

Os espectros de alta resolução para o Ni $2p_{3/2}$ são mostrados nas Figuras 14.d e 15.e para o filme passivo formado ao ar na superfície da LAE 1 e LAE 2, respectivamente. O componente metálico (Ni^0) apresenta uma energia de ligação de aproximadamente 852,6 eV, sendo a principal espécie observada para ambas as ligas nos espectros de alta resolução, enquanto as espécies NiO e $\text{Ni}(\text{OH})_2$ podem ser observadas em menores concentrações. O pico satélite apresentou uma energia de ligação de aproximadamente 859 eV, sendo o componente com maior energia de ligação dentre os componentes analisados. Tal fato também foi apontado por Wang et al. (2018) e Laszczyńska et al. (2017), sendo essas mesmas características notadas para todos os tempos de imersão analisados. O fato de que o componente metálico é a espécie principal no espectro do Ni $2p_{3/2}$ (e não as espécies oxidadas) é devido à menor propensão do níquel à oxidação, se comparado ao cromo, ferro e

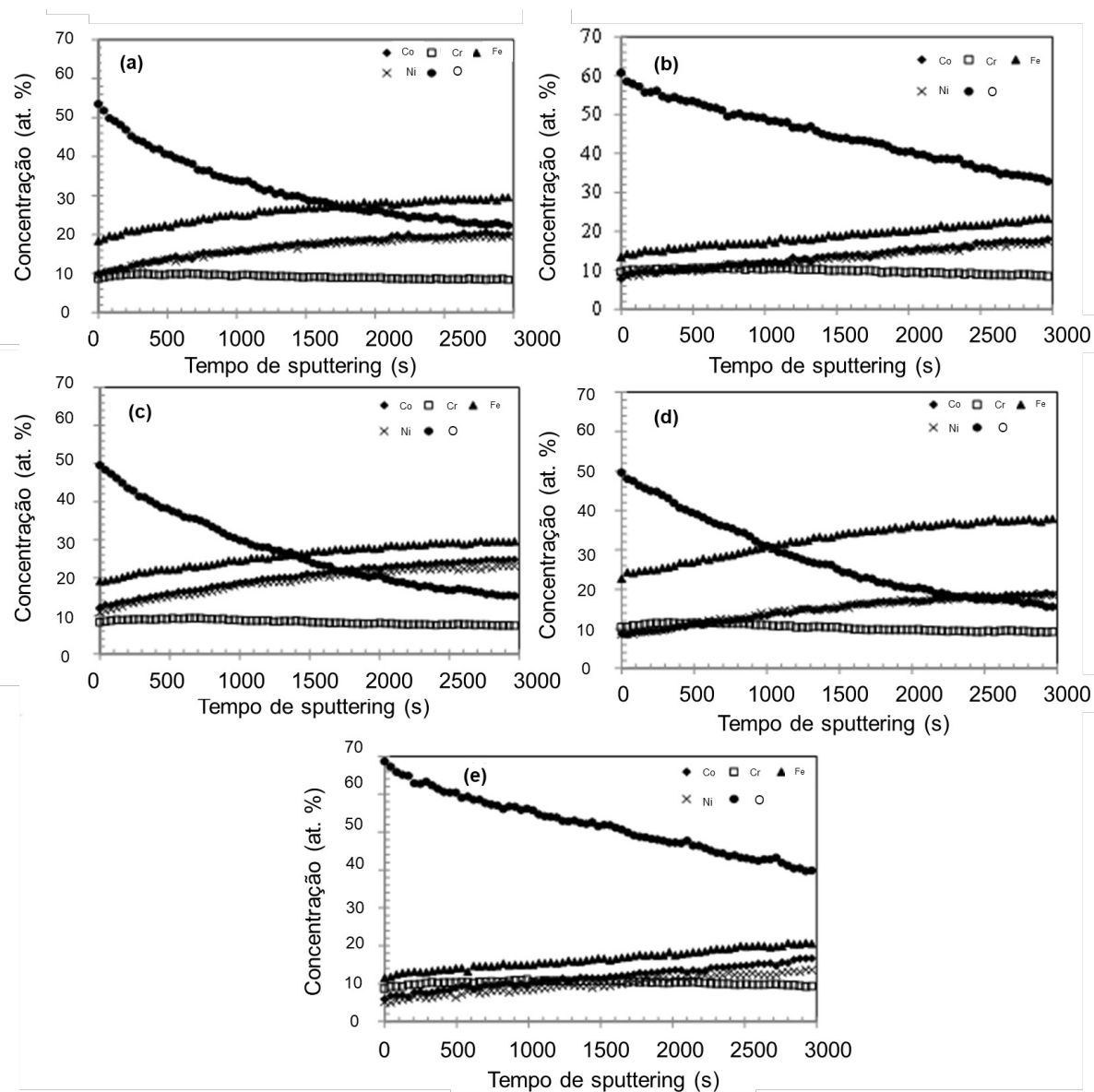
cobalto. Rocha et al. (2019) e Luo et al. (2013) também se depararam com resultados semelhantes também para aços inoxidáveis austeníticos.

Para o espectro do Al 2p do filme passivo formado ao ar na superfície da LAE 2, foi realizado um ajuste dos picos conforme exibido na Figura 15.a. O espectro foi ajustado por um dubleto na região de energia de ligação mais baixa, o qual foi atribuído ao alumínio metálico ($Al^0 2p_{3/2}$ e $Al^0 2p_{1/2}$) e a única espécie oxidada encontrada foi o Al_2O_3 em um único pico com energia de ligação de aproximadamente 74 eV. Resultados similares foram encontrados para todos os tempos de imersão. Para uma liga de alta entropia com composição $Al_xCoCrFeNiTi_y$, Qui et al. (2019) relataram resultados semelhantes para o espectro do Al 2p, estando também as posições dos picos de acordo com Wang et al. (2013). Shi et al. (2018) relatam que a adição de alumínio em uma liga composta por $Al_xCoCrFeNi$ promoveu a formação de uma camada mais espessa e porosa, a qual é rica em Al_2O_3 , reduzindo as espécies oxidadas de Cr^{3+} , de modo a diminuir sua resistência à corrosão.

Os resultados apontaram que a camada passiva formada na superfície da liga de alta entropia CoCrFeNi é composta por uma mistura de CoO, Co_3O_4 , Cr_2O_3 , FeO, Fe_2O_3 , FeOOH, NiO e $Ni(OH)_2$, sendo os mesmos constituintes encontrados para a liga de alta entropia CoCrFeNiAl, diferindo-se apenas na presença de Al_2O_3 em sua formação. Também foi possível se observar que os sinais dos componentes metálicos foram detectados em ambas as ligas em todas as condições. Qiu et al. (2017) relataram a presença de espécies não oxidadas na superfície da liga de alta entropia composta por CoCrFeNiAl. Levantou-se a hipótese de que poderia ser um atributo especial das ligas de alta entropia em que o filme passivo incorporaria espécies não oxidadas (processo chamado de oxidação superficial incongruente). Kocijan et al. (2007) também detectaram para filmes passivos de ligas convencionais (como aço inoxidável) o sinal de componentes metálicos, o qual pode ser atribuído à influência do substrato nos resultados e a não à incorporação de espécies metálicas no filme passivo.

A Figura 16 mostra os perfis de profundidade de XPS para a LAE 1 na condição fundida (filme passivo formado a ar) e após imersão em solução 3,5% em massa de NaCl à temperatura ambiente por 1 h, 4 h, 8 h e 24 h.

Figura 16: Perfis de profundidade de XPS da distribuição de elementos no filme passivo da LAE 1 para diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente: a) filme formado ao ar: b) 1 h: c) 4 h: d) 8 h: e) 24 h.



Fonte: autoria própria.

No caso do filme formado ao ar (Figura 16.a), a concentração de ferro é maior do que os outros elementos metálicos no filme passivo da LAE 1, pois ele é mais facilmente oxidado do que os outros constituintes da liga. As concentrações iniciais de cobalto, cromo e níquel são semelhantes. O cromo é levemente enriquecido na parte interna do filme passivo, principalmente na faixa de 0 a 500 s. As concentrações de níquel e cobalto seguem uma tendência semelhante ao longo de todo o período, aumentando com o tempo de sputtering. A concentração de ferro

aumentou continuamente e a fração de oxigênio diminuiu à medida que o filme passivo foi removido.

Este cenário permaneceu praticamente inalterado até 4 h de imersão na solução de NaCl a 3,5% em massa, como visto nas Figuras 16.b (1 h de imersão) e 16.c (4 h de imersão). Após 8 h de imersão, uma tendência diferente foi observada, especialmente até 500 s (Figura 16.d). A concentração de cromo é maior que a de cobalto e níquel nessa faixa, revelando que o filme passivo é enriquecido com cromo. As concentrações de cobalto e níquel seguem uma tendência de aumento semelhante, também observada até 4 h de imersão (Figura 16.c). A concentração de ferro é maior para os tempos de imersão mais curtos durante todo o experimento.

Algumas mudanças marcantes associadas à evolução do tempo de imersão até 24 h devem ser destacadas. Conforme visto na Figura 16.e, a concentração de oxigênio é significativamente menor no início do período quando comparada ao filme passivo formado ao ar (Figura 16.a) e aos formados por imersão na solução de NaCl a 3,5% em massa até 8 h. Além disso, há um enriquecimento óbvio de cobalto, cromo e níquel

imersão mais c
o experimento,
diferente dos te
níquel seguiran
se elevada até
ciclo de *sputter*

A Figura
condição fundi
NaCl à temper

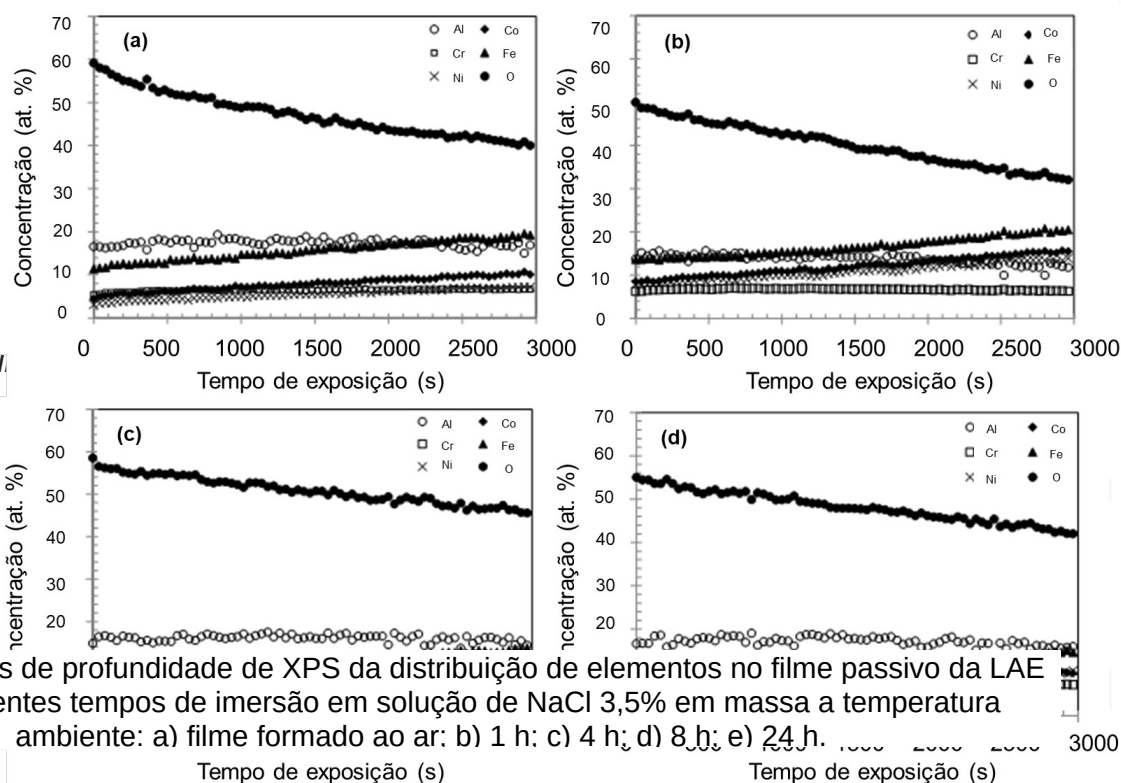
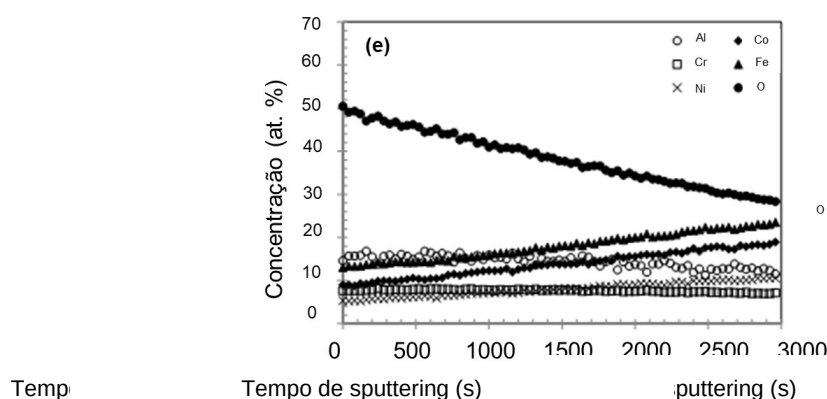


Figura 17: Perfis de profundidade de XPS da distribuição de elementos no filme passivo da LAE 2 para diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente: a) filme formado ao ar; b) 1 h; c) 4 h; d) 8 h; e) 24 h.

A preser
composição do
17.a (filme form
passivo formado



presentes em concentrações mais baixas e o níquel é o mais baixo. A concentração de cobalto apresentou tendência ligeiramente ascendente com o aumento do tempo de *sputtering*, mostrando que é mais enriquecido nas partes internas do filme passivo. As concentrações de cromo e níquel seguiram variação semelhante ao longo da espessura do filme passivo e são menores que as do cobalto. Além disso, quando comparada à LAE 1 (Figura 16), a concentração de oxigênio foi maior nos primeiros ciclos de *sputtering*, sugerindo que a LAE 2 é mais facilmente oxidável. Após aproximadamente 2000 s de *sputtering*, a concentração de ferro ultrapassou a de alumínio, indicando que é o componente majoritário da parte interna do filme passivo. Embora o Al também seja o elemento majoritário na superfície da amostra imersa por 1 h (Figura 17.b), a concentração de ferro superou a do Al após apenas 800 s de *sputtering*, sugerindo que o filme passivo tornou-se enriquecido com ferro após a imersão na solução de NaCl a 3,5% em massa. A fração de Al apresentou uma tendência descendente suave com o tempo de *sputtering* e foi menor que as de Co e Ni no final do experimento. O teor de cromo aumentou ligeiramente até 600 s e, a partir daí, apresentou um decréscimo muito leve até 3000 s, ficando praticamente constante após 2000 s.

A tendência descendente da concentração de alumínio e enriquecimento de ferro não foi particularmente pronunciada para as amostras imersas por 4 h e 8 h. De fato, a concentração de alumínio foi maior que a de ferro durante todo o experimento (Figuras 17.c e 17.d). O cromo foi ligeiramente enriquecido na superfície enquanto o níquel e o cobalto apresentaram concentrações menores. Quando o tempo de *sputtering* atingiu aproximadamente 1000 s, houve pouca diferença entre as concentrações de Cr, Co e Ni no filme passivo.

Após 24 h de imersão (Figura 17.e), o cenário tornou-se semelhante ao observado para o filme passivo da amostra imersa por 1 h (Figura 17.b). O alumínio foi o principal elemento na superfície do filme passivo, seguido pelo ferro. Porém, após 1000 s de *sputtering* a concentração de ferro ultrapassou a de alumínio que apresentou uma tendência descendente até o final do experimento. A concentração de cobalto, por sua vez, aumentou continuamente com o tempo de *sputtering* e as partes internas da camada passiva foram enriquecidas com cobalto. A concentração de níquel foi menor que a de cobalto, mas também apresentou tendência ascendente, quase superando a concentração de alumínio nos últimos ciclos de

sputtering. O cromo, por sua vez, foi mais enriquecido na superfície como denotado por suas maiores concentrações até 1000 s.

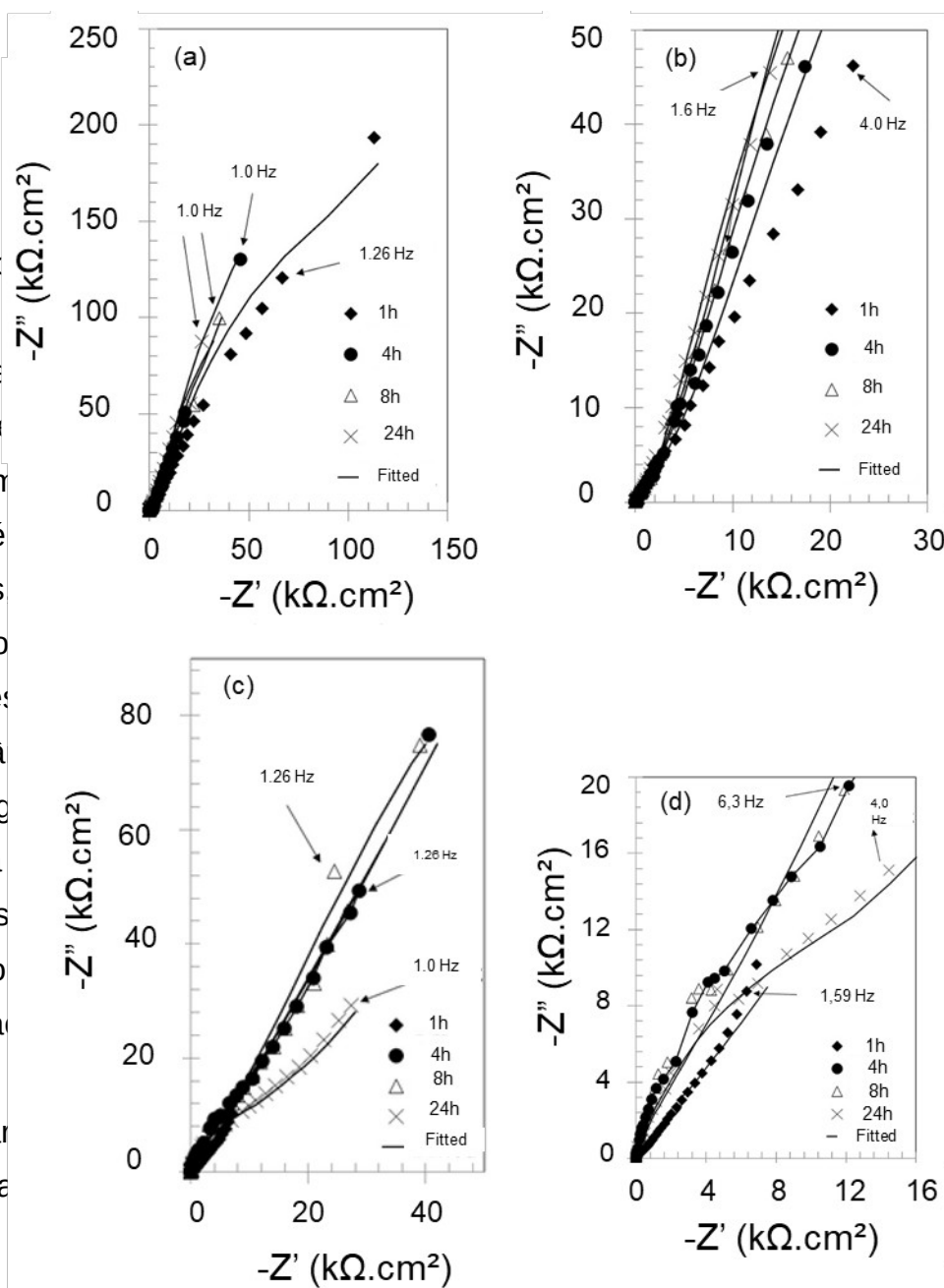
5.2.2 Comportamento eletroquímico – Espectroscopia de impedância eletroquímica

Os diagramas de Nyquist obtidos para os ensaios realizados com LAE 1 e 2 em tempos de imersão de 1 h, 4 h, 8 h e 24 h são apresentados na Figura 18.

Figura 18: Diagramas de Nyquist para as ligas de alta entropia após diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 3,5% em massa à temperatura ambiente: a) liga CrCoFeNi (LAE 1); b) detalhe em escala expandida para a liga de CrCoFeNi; c) liga CrCoFeNiAl (LAE 2) e d) detalhe em escala expandida para a liga CrCoFeNiAl.

Os diagramas de Nyquist para todos os tempos de imersão mostram um aumento nos diâmetros dos arcos. Conforme documentado anteriormente, a superfície do eletrodo é mais homogênea e é possível inferir que a impedância aumenta após 1 h de imersão e que, para imersões mais longas até 24 h, com escalas expandidas, não há deslocamento da impedância.

Para a LAE 2 (Figura 18d) foi observada uma maior quantidade de alumínio em sua composição (2017). De fato, os valores de impedância quando comparados aos da LAE 1 apresentam semelhanças entre as curvas, sendo caracterizado por um aumento relativamente estável que



aumento no diâmetro do semicírculo capacitivo com o aumento do tempo de imersão. Tal efeito é notável após 1 h de imersão, conforme é exibido na Figura 18.c, onde o arco capacitivo obtido para o período de 1 h é pequeno quando comparado aos outros arcos para os outros tempos de imersão, havendo dificuldade para identificá-lo. Na Figura 18.d, os baixos valores de impedância obtidos para período de imersão após 1 h são vistos de forma mais clara, apontando uma tendência crescente do arco capacitivo para tempos de imersão mais longos (até 8 h). Após o período de imersão de 24 h, o diâmetro do arco capacitivo apresentou uma redução, sugerindo que a resistência à corrosão da LAE 2 foi reduzida e que seu filme passivo começa a perder sua estabilidade.

A avaliação qualitativa dos dados obtidos através da EIE foi posteriormente confirmada se ajustando os resultados experimentais com circuitos elétricos equivalentes. O circuito mostrado na Figura 19 foi utilizado para ajustar os dados de EIE para as LAE 1 e 2, de modo que a adaptação foi realizada utilizando-se o software *EIS Spectrum Analyzer*. Neste circuito, R_{el} é a resistência do eletrólito, C_{ox} é a capacitância do filme passivo, C_{dl} é a capacitância da dupla camada elétrica e R_{ct} é a resistência de transferência de carga. Os resultados ajustados são exibidos nas Tabelas 12 e 13. Os valores encontrados para R_{ct} para a liga de alta entropia CrCoFeNi suprimem aqueles para a LAE 2 em todos os tempos de imersão. Foi observado que R_{ct} apresentou redução significativa após 24 h de imersão para a LAE 2, porém, houve um aumento gradual dos valores de R_{ct} para a LAE 1 de 1 h para 24 h, confirmando sua resistência à corrosão superior quando comparada à LAE 2 contendo alumínio.

Figura 19: Circuito elétrico equivalente usado para modelar os resultados experimentais obtidos por EIE para as LAE 1 e 2 para tempos de imersão de até 24 h em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente.

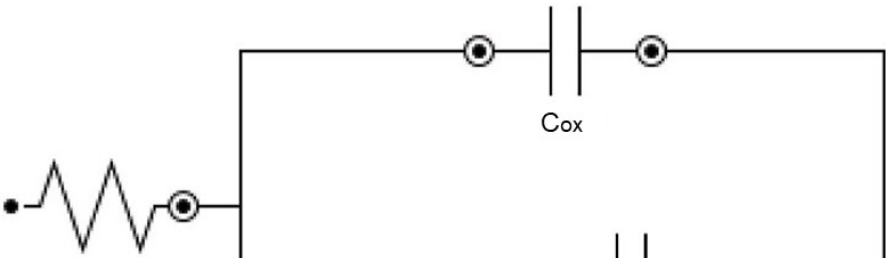



Tabela 9: Parâmetros ajustados obtidos pelo ajuste dos dados de EIE para a liga de alta entropia com composição CrCoFeNi (LAE 1).

| | | | | | |
|--|-----|-----|-----|--|--------------------------------|
|  | | | | C dl (10⁻⁶ F/cm²) | Rct (kΩ.cm²) |
| 24 h | 4,3 | 1 | 289 | | |
| | | 2,2 | 314 | | |
| | | 2,4 | 311 | | |
| | | 2,3 | 372 | | |
| | 1,3 | 228 | | | |

Fonte: autoria própria

Tabela 10: Parâmetros ajustados obtidos pelo ajuste dos dados de EIE para a liga de alta entropia com composição CrCoFeNiAl (LAE 2).

| Tempo de imersão | R_{el} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | C_{ox} (10^{-7}F/cm^2) | R_{ox} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | C_{dl} (10^{-6}F/cm^2) | R_{ct} ($k\Omega \cdot \text{cm}^2$) |
|------------------|---|--------------------------------------|---|--------------------------------------|--|
| 1 h | 3,3 | 1,7 | 107 | 69,4 | 115 |
| 4 h | 7,1 | 3,6 | 235 | 7,5 | 190 |
| 8 h | 7,3 | 3,4 | 247 | 7,7 | 191 |
| 24 h | 4,3 | 3,4 | 291 | 1,5 | 5,2 |

5.2.3 Correlação entre

corrosão até o tempo de 24 h de imersão em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente

A Figura 20 mostra a variação da concentração relativa das diferentes espécies no filme passivo do CoCrFeNi HEA em tempos de pulverização selecionados após imersão em solução de NaCl 3,5% em peso à temperatura ambiente por até 24 h. Os tempos de *sputtering* selecionados cobrem todo o período dos experimentos de perfil de profundidade e fornecem um panorama confiável da evolução das diferentes espécies oxidadas com o tempo.

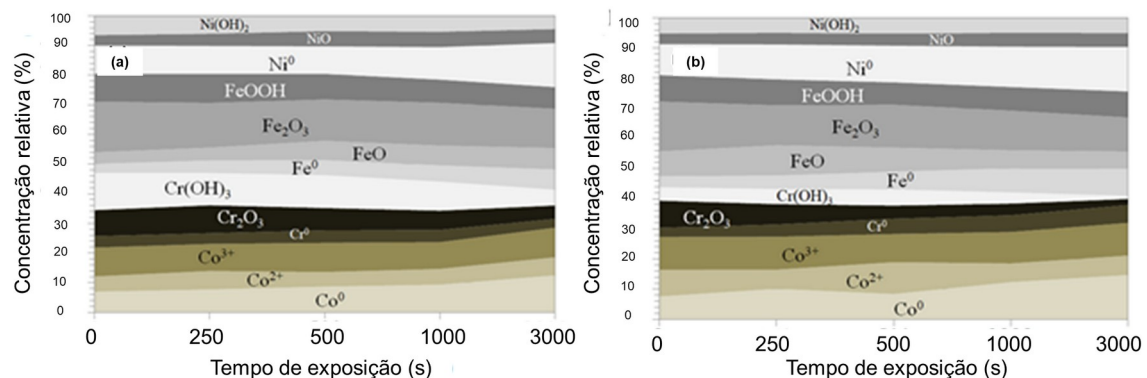
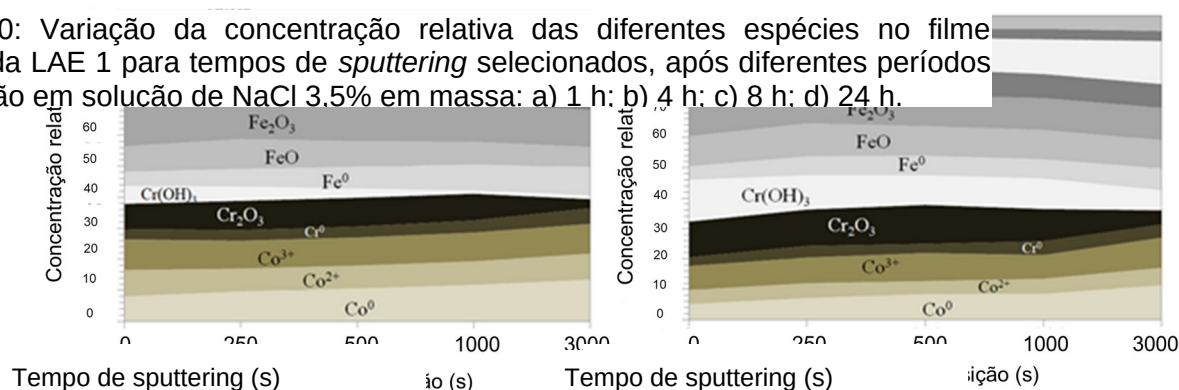


Figura 20: Variação da concentração relativa das diferentes espécies no filme passivo da LAE 1 para tempos de *sputtering* selecionados, após diferentes períodos de imersão em solução de NaCl 3.5% em massa: a) 1 h; b) 4 h; c) 8 h; d) 24 h.



Independentemente do tempo de imersão, os sinais dos estados metálicos foram detectados na superfície para todos os elementos, e apresentaram tendência crescente com o tempo de *sputtering* devido à remoção parcial dos filmes passivos, conforme observado Shuang et al. (2020). O sinal mais intenso de um elemento no estado metálico foi devido ao níquel, seguido do cobalto. Esses elementos têm cinética de oxidação mais baixa que o cromo e o ferro. De acordo com Zuo et al. (2015), as configurações eletrônicas de Ni e Co, que são caracterizadas por orbitais *d* quase totalmente preenchidos, tornam sua oxidação mais difícil do que a de outros metais de transição com orbitais *d* menos preenchidos, como o cromo.

O próprio filme passivo é composto principalmente por espécies de ferro oxidadas, seguidas por espécies de cromo, enquanto o cobalto e, especialmente, os óxidos ou hidróxidos de níquel estão presentes em concentrações relativamente baixas. Este cenário foi comum a todos os tempos de imersão. Os óxidos/hidróxidos de cobalto (Co^{2+} e Co^{3+}) estão presentes em concentrações relativamente altas durante todo o tempo de *sputtering*. No entanto, foi relatado que seu caráter passivante não é tão marcante quanto o dos óxidos de cromo, conforme também encontrado por Kharitonov et al. (2019) e Kaciulis (2012). No entanto, o Co^{3+} é conhecido por aumentar a estabilidade do filme passivo de ligas convencionais à base de cobalto, segundo Marcus (1994). Há uma clara predominância de Co^{3+} sobre Co^{2+} ao longo da espessura dos filmes passivos para todas as amostras, como mostrado na Figura 20. No entanto, não foi possível identificar diferenças significativas entre as concentrações relativas das espécies Co^{3+} e Co^{2+} para nenhuma amostra. É razoável, portanto, supor que as espécies de cobalto não devam estar relacionadas com a evolução do comportamento de corrosão indicado pelos diagramas de Nyquist mostrados na Figura 18a.

Vale ressaltar que as espécies de cromo oxidadas, principalmente, Cr_2O_3 são enriquecidas no filme passivo formado após 24 h de imersão, como mostrado na Figura 20.d. Outra característica interessante é que o FeO é reduzido no espectro de 1 h (Figura 20.a), quando comparado aos outros tempos de imersão. Foi relatado que as espécies de ferro também podem afetar a estabilidade do filme passivo de ligas à base de ferro, onde Fe^{2+} que se torna FeO , é mais protetor quando comparado a Fe^{3+} (Fe_2O_3 e FeOOH), segundo Yu et al. (2018). Shang et al. (2018) relataram que um aumento no teor de Fe_2O_3 do filme passivo formado no aço

inoxidável austenítico 304 diminuiu a resistência à corrosão em água deionizada, enquanto o filme passivo era mais estável quando o teor de FeO era maior. A compacidade do filme passivo foi associada com a concentração dos diferentes óxidos de ferro. Como as densidades de FeO e Fe₂O₃ são 5,7 g.cm⁻³ e 5,2 g.cm⁻³, respectivamente, o filme passivo é mais compacto quando o FeO está presente em concentrações maiores, aumentando assim sua resistência à corrosão. Este efeito pode dar um suporte adicional para explicar a resistência à corrosão ligeiramente menor da amostra imersa por 1 h no eletrólito (Figura 20.a).

Devido ao efeito passivante do Cr₂O₃, seu conteúdo relativo em relação ao sinal de cromo metálico também foi calculado a partir dos dados mostrados na Figura 20. As razões Cr₂O₃/Cr são exibidas na Figura 21.a. A menor relação Cr₂O₃/Cr na superfície não submetida ao *sputtering* (0 s) foi para a amostra de 1 h, enquanto a maior concentração de Cr₂O₃ foi observada após 24 h de imersão. Valores intermediários foram observados para as amostras imersas por 4 h e 8 h. Há

uma tendência de diminuir principalmente de 1000 principalmente nas camadas imersão. Segundo Guzmán, Cr₂O₃ para a resistência alta entropia e diversos s

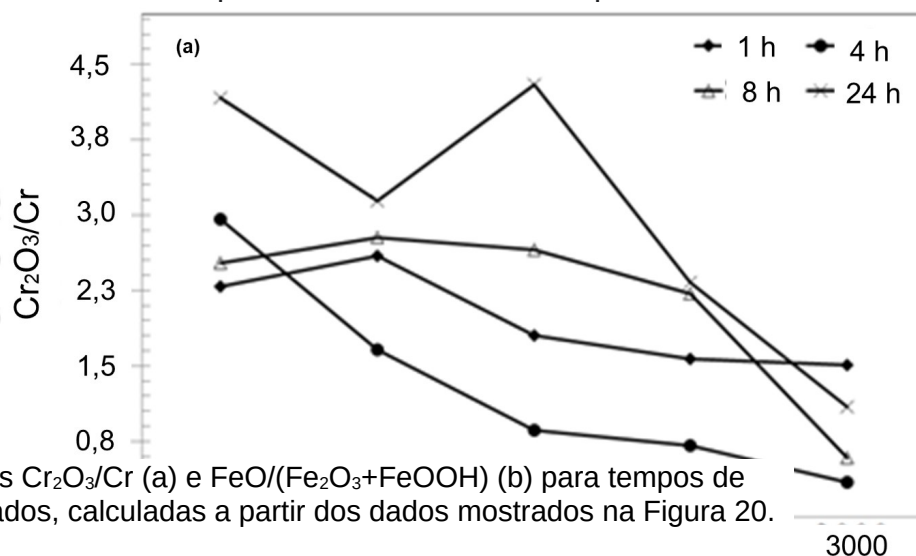
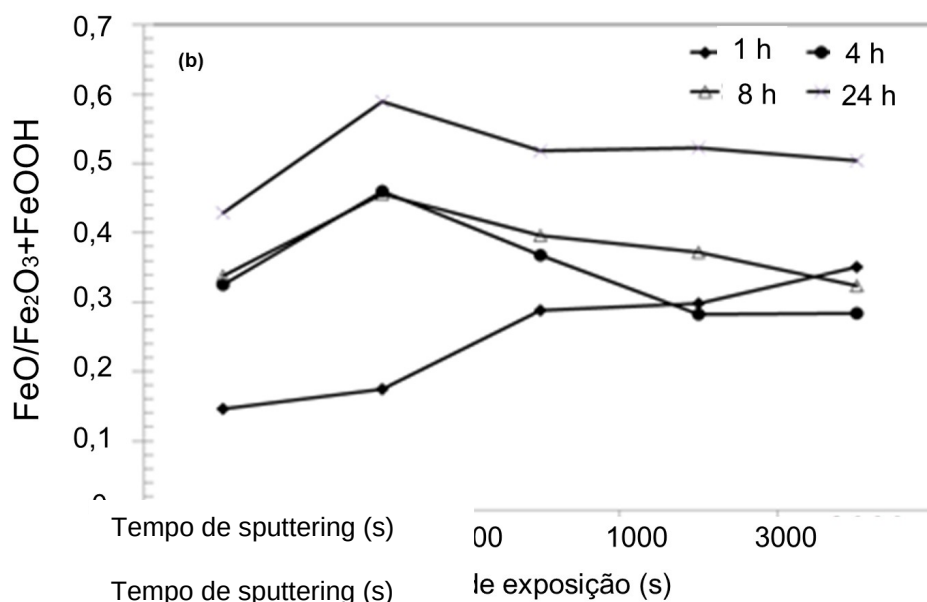


Figura 21: Razões Cr₂O₃/Cr (a) e FeO/(Fe₂O₃+FeOOH) (b) para tempos de sputtering selecionados, calculadas a partir dos dados mostrados na Figura 20.

As razões Fe²⁺/Fe³⁺ na Figura 20. Os resultados exibidos na Figura 21.b. em espécies de Fe³⁺ (Fe³⁺) e torna-se progressivamente. Portanto, pode-se inferir as razões internas do filme de óxido



(0 s) para os demais tempos de imersão foram enriquecidas com FeO, especialmente após 24 h. O enriquecimento em FeO após 250 s de sputtering foi perceptível para as amostras de 4 h, 8 h e 24 h. Tempos de *sputtering* mais longos diminuíram a fração relativa de FeO em relação às espécies de Fe^{3+} (Fe_2O_3 e FeOOH), indicando que as regiões internas dos filmes passivos são enriquecidas com Fe^{3+} para essas amostras. Tal tendência é oposta àquela observada para a amostra imersa por 1 h.

A partir do cenário descrito nos parágrafos anteriores, o comportamento de corrosão da LAE 1 pode estar associado principalmente aos estados químicos das espécies de cromo e ferro no filme passivo em diferentes tempos de imersão. Já foi descrito nas seções anteriores que a adição de alumínio promoveu mudanças marcantes na microestrutura, comportamento de corrosão e composição do filme passivo se as ligas LAE 1 e LAE 2 são comparadas. A formação de uma estrutura mista contendo as fases CCC e B2 foi descrita na seção 5.1. As regiões interdendríticas da microestrutura foram enriquecidas com níquel e alumínio. Embora não seja possível associar os resultados do XPS a uma fase cristalina específica, é indubitável que a adição de alumínio (LAE 2) criou mudanças significativas na composição do filme passivo, quando comparado à LAE 1 (que não contém alumínio). O alumínio foi o principal constituinte do filme passivo da LAE 2, diminuindo a concentração de espécies de cromo (Figura 17). Como consequência, sua resistência à corrosão foi marcadamente afetada, como claramente visto pelos valores de impedância reduzidos observados na Figura 18.c quando comparados

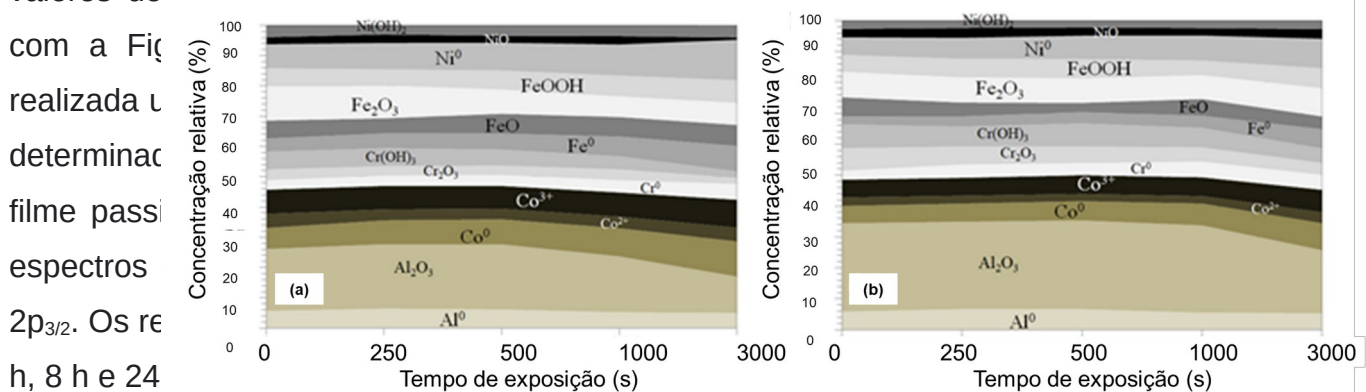
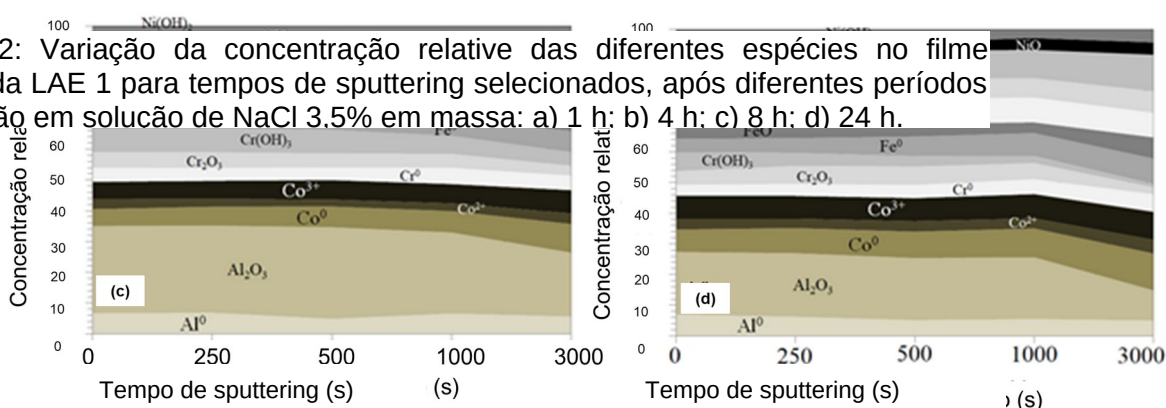


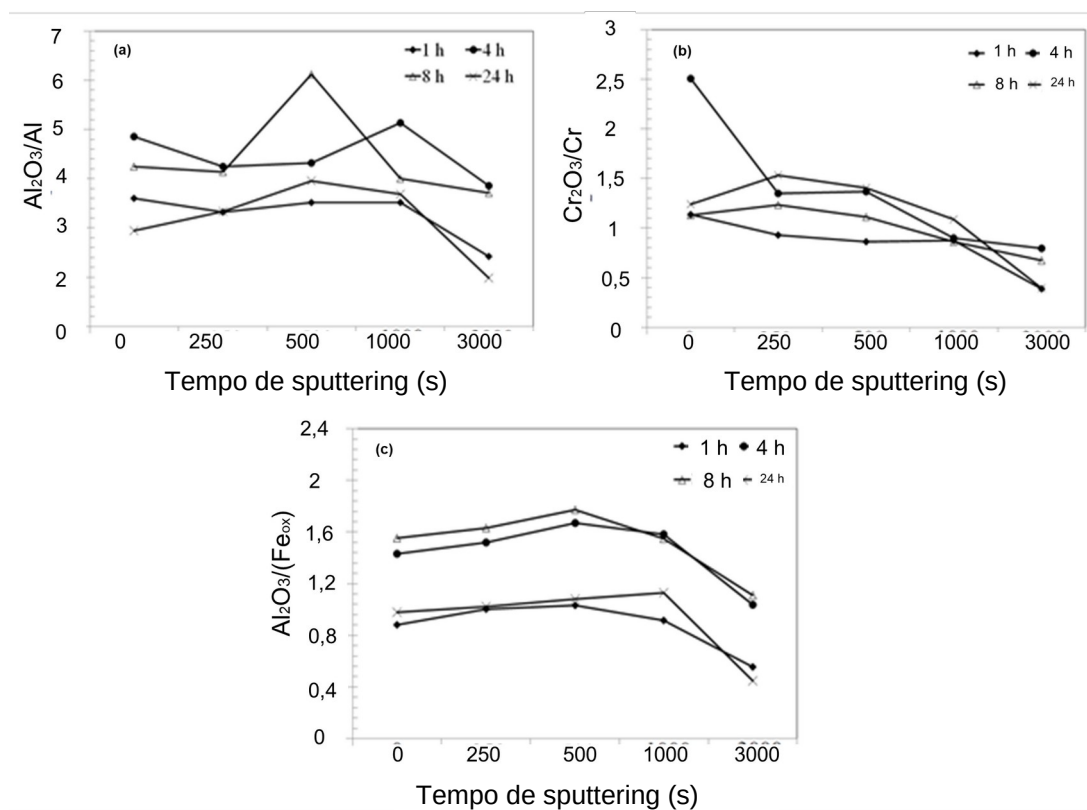
Figura 22: Variação da concentração relativa das diferentes espécies no filme passivo da LAE 1 para tempos de sputtering selecionados, após diferentes períodos de imersão em solução de NaCl 3,5% em massa: a) 1 h; b) 4 h; c) 8 h; d) 24 h.



O alumínio desempenha um papel crucial no comportamento de corrosão de ligas de alta entropia, conforme já apresentado por Miracle e Senkov (2017). A partir da Figura 22, fica claro que o Al_2O_3 foi o principal componente do filme passivo da LAE 2 em todos os tempos de imersão, e sua concentração diminuiu para ciclos de *sputtering* mais longos, indicando que foi enriquecido nas camadas mais externas do filme de óxido.

Uma visão mais detalhada da variação da concentração de Al_2O_3 em diferentes tempos de *sputtering* pode ser dada avaliando a razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ calculada a partir dos dados mostrados na Figura 22, conforme mostrado na Figura 23.a. Há um claro aumento na relação $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ de 1h para 4h e 8h, seguido por uma diminuição em 24h. Os resultados de EIE mostrados na seção 5.2 revelaram que os valores de impedância aumentaram de 1 h para 4 h de imersão, permaneceram quase inalterados até 8 h e diminuíram novamente após 24 h (Figura 18.d). Esses resultados parecem se correlacionar com a variação da relação $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ (Figura 23.a).

Figura 23: Razões $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ (a), $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ (b) e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_{\text{ox}}$ (c) para tempos de exposição selecionados, calculadas a partir dos dados mostrados na Figura 22.



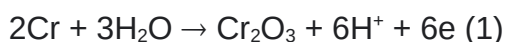
Fonte: autoria própria.

Como o cromo está fortemente relacionado com a estabilidade do filme passivo, também é importante avaliar a variação do Cr_2O_3 com o tempo de imersão, e sua distribuição dentro do filme passivo, em tempos de *sputtering* selecionados. As razões $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ foram calculadas a partir dos dados mostrados na Figura 22, e os resultados são exibidos na Figura 23. Não foi possível observar uma correlação clara entre a relação $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ com os resultados de EIE (Figura 18c), e a evolução do comportamento de corrosão da LAE 2. A relação $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ foi alta após 4 h de imersão na superfície não submetida ao *sputtering* (0 s), mas após 8 h tornou-se muito semelhante à observada em 1 h e 24 h de imersão. É, portanto, difícil explicar o aumento da resistência à corrosão da LAE 2 de 1 h a 8 h de imersão, e sua subsequente diminuição em 24 h com base apenas na relação $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$. Além disso, sua evolução com o tempo de *sputtering* não apresentou diferenças relevantes para cada amostra que justificassem o arco capacitivo achatado obtido em 24 h de imersão. Portanto, é razoável supor que a interação entre os óxidos de alumínio e cromo deva ter uma influência menor nos resultados aqui obtidos, e outros efeitos provavelmente estarão ativos. Entretanto, se são comparadas as relações $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ LAE 2 (Figura 23.b) com as LAE 1 (Figura 21.a), fica evidente que seu filme passivo é muito mais empobrecido em Cr_2O_3 . O benefício inequívoco desta espécie para a resistência à corrosão das ligas de alta entropia é, portanto, confirmado. Além disso, a adição de Al desencadeia sua depleção no filme passivo.

Conforme discutido para a LAE 2, embora as espécies de óxido de ferro não sejam de importância primordial para o caráter passivante da camada de óxido, elas podem desempenhar uma ação complementar na estabilidade do filme passivo. Para avaliar se a variação da relação $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ poderia estar relacionada com a concentração de espécies de ferro oxidado ($\text{Fe}_{\text{ox}} = \text{FeO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$ e FeOOH) no filme passivo, também foi calculada a relação $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_{\text{ox}}$ com base nos dados mostrados na Figura 22. Os resultados são exibidos na Figura 23.c. Conforme mostrado na Figura 17, o alumínio e ferro são os principais elementos do filme passivo da LAE 2. Portanto, é provável que o comportamento de corrosão seja significativamente afetado pelo tipo, concentração e distribuição das espécies oxidadas de Al e Fe ao longo da espessura do filme. Diante dos resultados mostrados na Figura 23.c, fica claro que a relação $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_{\text{ox}}$ aumentou muito de 1 h para 4 h e 8 h de imersão. Depois, diminuiu novamente para a amostra de 24 h. Essa variação foi observada

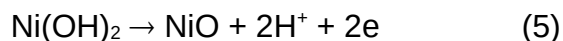
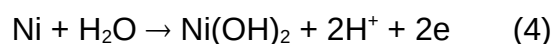
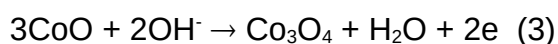
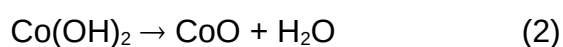
para todos os tempos de *sputtering*, indicando que o filme passivo foi enriquecido em Al_2O_3 após 4 h e 8 h, enquanto as espécies oxidadas com ferro foram mais concentradas em 1 h e 24 h de imersão. A interação entre as espécies oxidadas de Al e Fe parece afetar a evolução do comportamento de corrosão da LAE 2 na solução de NaCl a 3,5% em massa. A resistência à corrosão mostrou-se dependente da concentração de Al_2O_3 no filme passivo e foi dependente do tempo de imersão.

A composição complexa das LAEs dá origem a uma mistura de diferentes espécies oxidadas nos filmes passivos. O filme passivo LAE 1 era composto por Co^{2+} , Co^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr_2O_3 , NiO e $\text{Ni}(\text{OH})_2$. As espécies Fe e Cr foram os principais constituintes do filme passivo. Com a imersão na solução de NaCl por até 24 h, houve um aumento na fração relativa do Cr_2O_3 nas camadas superiores do filme passivo, melhorando assim sua resistência à corrosão. Isso é de particular importância para a resposta eletroquímica da LAE em solução de cloreto de sódio. A resistência à corrosão foi dependente da natureza e frações relativas das espécies de óxido no filme passivo. Conforme Hamdy et al. (2006), o ferro dissolve-se preferencialmente em solução aquosa, formando diferentes espécies oxidadas no filme passivo de ligas Fe-Cr ou aços inoxidáveis (FeO , Fe_2O_3 e FeOOH) por meio de uma série de possíveis reações de oxidação, assim como também apontado por Pillis et al. (2018). Segundo Ogunsanya e Hansson (2019), o óxido de cromo é conhecido por impedir a dissolução do ferro, aumentando a passividade dos aços inoxidáveis pela reação (1). Um mecanismo semelhante deve ser responsável pelo aumento da resistência à corrosão da LAE 1 após 24 h de imersão, como resultado do enriquecimento de Cr_2O_3 no filme passivo.



Espécies oxidadas com cobalto e níquel também fizeram parte do filme passivo. As reações (2) a (6) são possíveis rotas para a formação de CoO e Co_3O_4 , conforme também analisado por Yang et al. (2019). De acordo com Santamaria et al. (2020) e Martin et al. (2005), NiO e $\text{Ni}(\text{OH})_2$ podem se formar por meio das reações (4) e (5). A ação passivadora das espécies de Co e Ni não é tão marcante quanto a do cromo. Apesar da concentração relativamente alta de óxidos de cobalto no filme passivo da LAE 1, não foi possível identificar nenhum papel significativo dessas espécies na estabilidade do filme passivo. Por outro lado, a concentração de Cr_2O_3

foi crítica no aumento da capacidade de proteção contra corrosão do filme passivo. À medida que o tempo de imersão aumentou de 1 h para 24 h na solução de NaCl a 3,5% em massa, o filme passivo tornou-se enriquecido com Cr_2O_3 , sugerindo que a reação (1) foi favorecida.



As mesmas reações também se aplicariam durante o processo de corrosão da LAE 2. Porém, o envolvimento da interação do alumínio com o eletrólito aquoso também deve ser levado em consideração. A este respeito, uma reação adicional e importante ocorre após a imersão na solução de cloreto de sódio, conforme mostrado na equação (9) e estudado por Wallinder, et al. (1998).



A formação de Al_2O_3 pela equação (6) levou a profundas mudanças na composição do filme passivo. A concentração da espécie Cr_2O_3 passivante foi diminuída. Al_2O_3 e óxidos/hidróxidos de Fe tornaram-se as espécies dominantes. A baixa estabilidade passiva do filme de LAEs contendo Al foi relatado por Qui et al. (2019b). Como consequência da alta reatividade do alumínio, levando à formação de um filme passivo enriquecido com Al_2O_3 , a resistência à corrosão LAE 1 foi menor quando comparada à liga sem de Al. O caráter pouco protetor do filme passivo crescido na LAE 2 foi evidenciado pela perda de resistência à corrosão com o tempo

de imersão na solução de cloreto de sódio. Apresentou uma queda drástica nos valores de impedância de 8 h para 24 h de imersão. Por outro lado, a resistência à corrosão da LAE 1 foi mais estável após a imersão.

5.4 Composição do filme passivo e comportamento de corrosão após 28 dias de imersão em solução de NaCl 3,5% em massa

5.4.1 Resultados de XPS

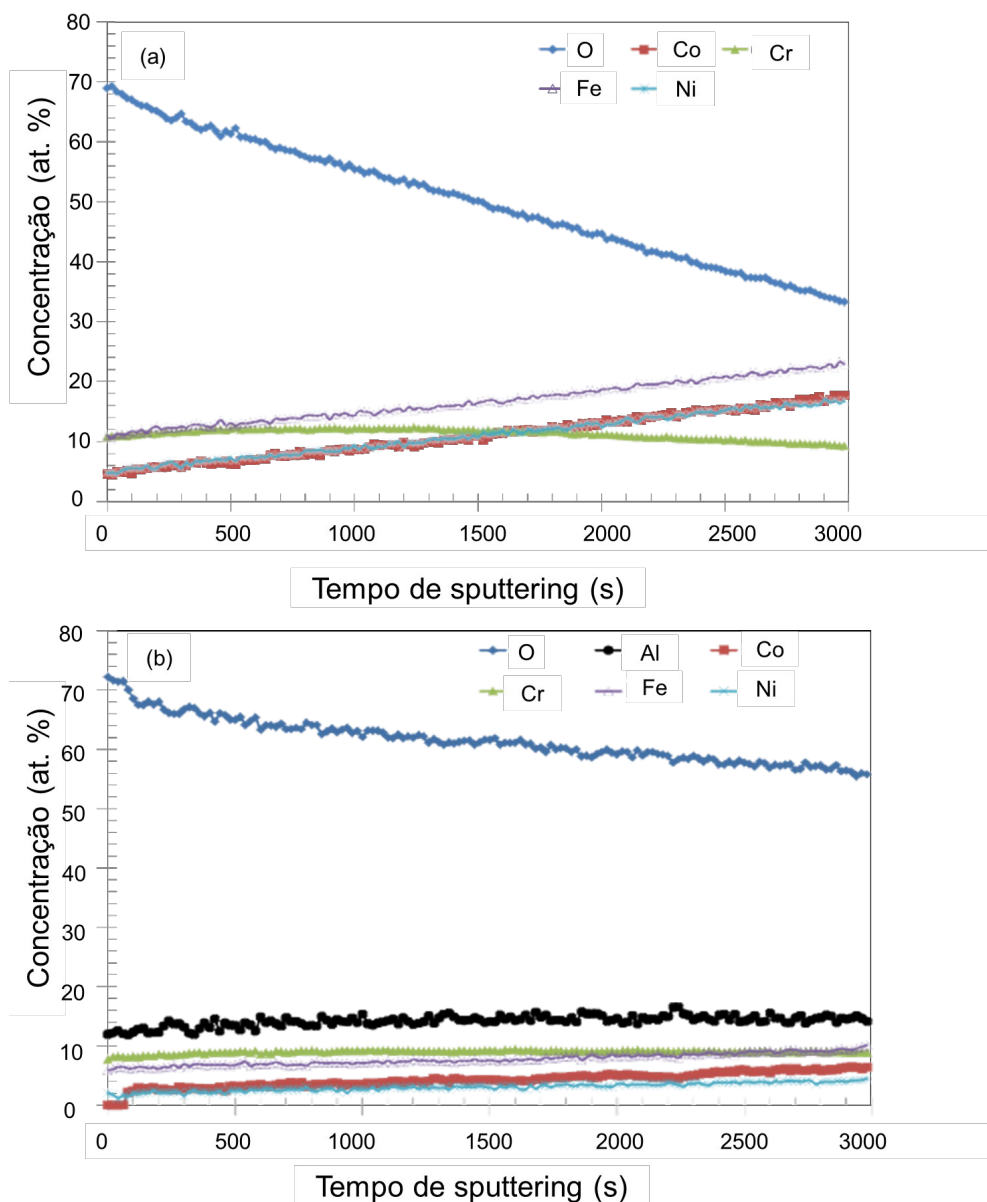
Os espectros de alta resolução para as ligas de alta entropia compostas por CoCrFeNi e CoCrFeNiAl (LAE 1 e LAE 2, respectivamente) após imersão por 28 dias em solução de NaCl a 3,5% em massa à temperatura ambiente também foram obtidos. Devido aos resultados semelhantes aos obtidos na sessão 5.2.1, os mesmos são apresentados no Apêndice B. Para a deconvolução dos espectros nas regiões do Co $2p_{3/2}$, Cr $2p_{3/2}$, Fe $2p_{3/2}$, Ni $2p_{3/2}$ e Al $2p$ foram feitas as mesmas considerações utilizadas para os períodos de imersão de até 24 h. Assim, na região do Co $2p_{3/2}$ também foram observados três componentes, atribuídos ao Co metálico e aos estados de oxidação Co^{2+} e Co^{3+} , indicando uma mistura de CoO e Co_2O_3 . Do mesmo modo, na região do Cr $2p_{3/2}$, assim como para os tempos de imersão de até 24 h, também foi observado um pico de Cr metálico em energia mais baixa e um conjunto de quatro picos relativos ao Cr^{3+} (*multiplet splitting*). O espectro do Fe $2p_{3/2}$ também foi deconvoluído considerando o componente metálico (Fe^0) e uma mistura dos estados de oxidação Fe^{2+} e Fe^{3+} , com a presença de espécies como FeO, Fe_2O_3 e FeOOH. Para a região do Ni $2p_{3/2}$ foi observada, assim como nos períodos de imersão curtos, a presença de Ni metálico como componente predominante, além de NiO e $Ni(OH)_2$ em quantidades mais baixas. Esse cenário foi o mesmo tanto para a LAE 1 quanto para a LAE 2. No caso da LAE 2 o espectro do Al $2p$ foi deconvoluído seguindo também o mesmo critério dos tempos de imersão mais curtos. Assim, foi considerado um dubleto para o Al metálico (componente em energia mais baixa), além de Al_2O_3 e $Al(OH)_3$ como espécies oxidadas.

Assim como no caso dos filmes de óxido formados até 24 h de imersão, a estrutura do filme passivo foi avaliada em relação à distribuição elementar em toda a sua espessura, conforme obtido a partir da análise de perfil de profundidade por

XPS (*depth profile*). Os resultados são exibidos na Figura 24 para as LAE 1 e 2. A remoção gradual do filme passivo da LAE 1 (Figura 24.a) é realizada, e pode ser notada uma diminuição progressiva da concentração de oxigênio com o tempo de exposição, atingindo aproximadamente metade da concentração inicial ao final do experimento. Inicialmente, as concentrações de ferro e cromo eram muito próximas umas das outras até 500 s. A partir deste ponto, a concentração de ferro ultrapassou o cromo e o filme passivo tornou-se enriquecido com ferro, níquel e cobalto nas camadas internas. As concentrações de cobalto e níquel foram muito próximas durante todo o intervalo de tempo. Além disso, pode-se notar um aumento contínuo desde os ciclos iniciais de modo a extinguir o cromo após 1700 s. O cromo, por sua vez, foi inicialmente o elemento mais concentrado junto com o ferro até 500 s o qual aumentou em uma taxa mais lenta até 1000 s, atingindo seu máximo e indicando enriquecimento de cromo na parte interna do filme passivo. Para tempos de varredura mais longos, o cromo diminuiu a uma taxa lenta, sendo o sinal menos intenso após 1700 s.

Conforme apresentado na Figura 24.b, a remoção do filme passivo foi mais lenta para a LAE 2, pois a concentração de oxigênio não diminuiu até os mesmos níveis alcançados para a LAE 1 (Figura 24.a), sugerindo uma maior espessura da camada de óxido para a liga de alta entropia contendo alumínio. A predominância de alumínio no filme de óxido também é perceptível. O cromo foi o segundo elemento mais abundante até 2000 s, seguido pelo ferro. A concentração de ferro, por sua vez, aumentou lentamente a partir dos ciclos iniciais de exposição e tornou-se igual à do cromo para tempos de exposição acima de 2000 s. A concentração de cobalto era insignificante no início do experimento, aumentando após 100 s. Deste ponto até o final do experimento aumentou lentamente, superando a concentração de níquel. O níquel, por sua vez, manteve-se praticamente inalterado durante todo o período, mas foi ligeiramente enriquecido na parte interna do filme passivo, como revela seu aumento mais acentuado após 2000 s. É importante observar que a presença de alumínio diminuiu a concentração de ferro, níquel e cobalto no filme de óxido. A concentração de cromo, embora também diminuída, foi menos afetada, atingindo valores semelhantes em relação à LAE 1.

Figura 24: Perfil de profundidade (*Depth profile*) da distribuição de elementos para a) LAE 1 e b) LAE 2.

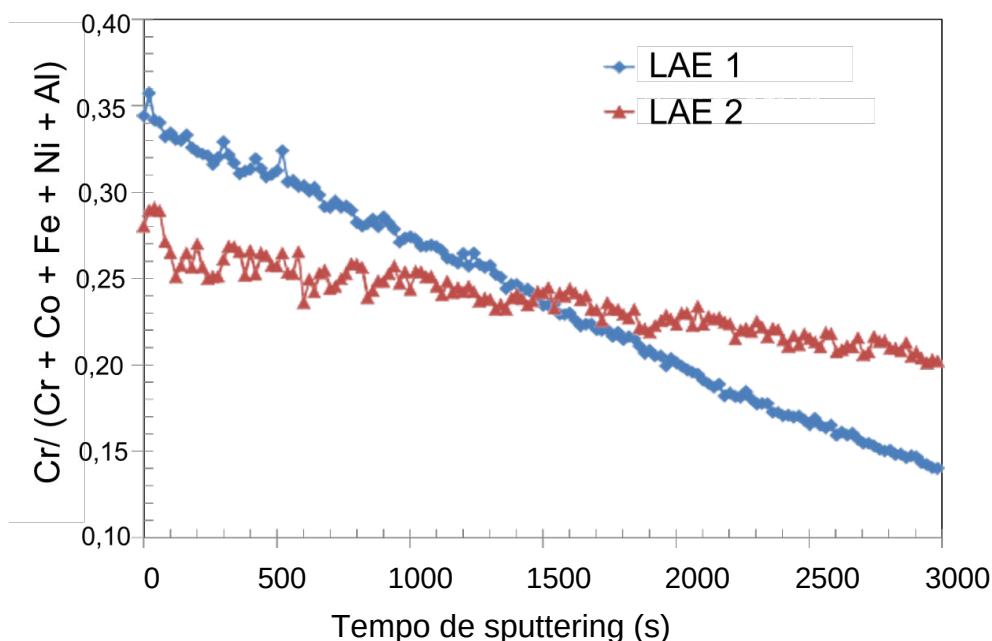


Fonte: autoria própria.

O efeito benéfico do cromo na resistência à corrosão de aços inoxidáveis e ligas de alta entropia é bem reconhecido e já descrito por Yu et al. (2018) e Shang et al. (2018). Devido ao seu papel fundamental na melhoria da estabilidade do filme passivo, é importante avaliar a distribuição do cromo através do filme passivo em relação aos demais elementos metálicos que constituem as duas LAEs em questão. A razão entre o cromo e os outros elementos das ligas de alta entropia foi, portanto, calculada a partir dos dados de perfil de profundidade. Os resultados são mostrados na Figura 25. O filme passivo da LAE 1 foi muito mais enriquecido com cromo em sua parte mais externa quando comparado a LAE 2. A adição de alumínio promoveu o empobrecimento do cromo no filme passivo e o efeito desse aspecto

composicional na resistência à corrosão das ligas pode ser notável. No entanto, a remoção da camada de óxido foi mais rápida para a liga livre de alumínio, como indicado por sua diminuição mais acentuada da concentração de oxigênio com o tempo de exposição. Uma consequência direta da variação elementar é a interseção das duas curvas mostradas na Figura 24.a em 1500s que corresponde a aproximadamente metade do tempo total de exposição. A remoção adicional dos elementos localizados mais à superfície dos filmes passivos levou a uma inversão da tendência inicial e a fração relativa de cromo da LAE 2 tornou-se mais alta até o final do experimento. Assim, é possível inferir que o cromo é enriquecido nas partes internas do filme passivo da LAE contendo alumínio. No entanto, o fato de esse resultado também apontar para um aumento da espessura do filme passivo para a LAE 2 não deve ser descartado, uma vez que a remoção de oxigênio não é tão acentuada quanto a observada para a liga livre de alumínio (Figura 24.a). O possível resultado das diferentes distribuições de cromo através dos filmes passivos na suscetibilidade à corrosão e nas propriedades eletrônicas será tratado nas próximas seções.

Figura 25: Razão entre o cromo e outros elementos de liga ($\text{Cr} / (\text{Cr} + \text{Co} + \text{Fe} + \text{Ni} + \text{Al})$) para as LAE 1 e 2.

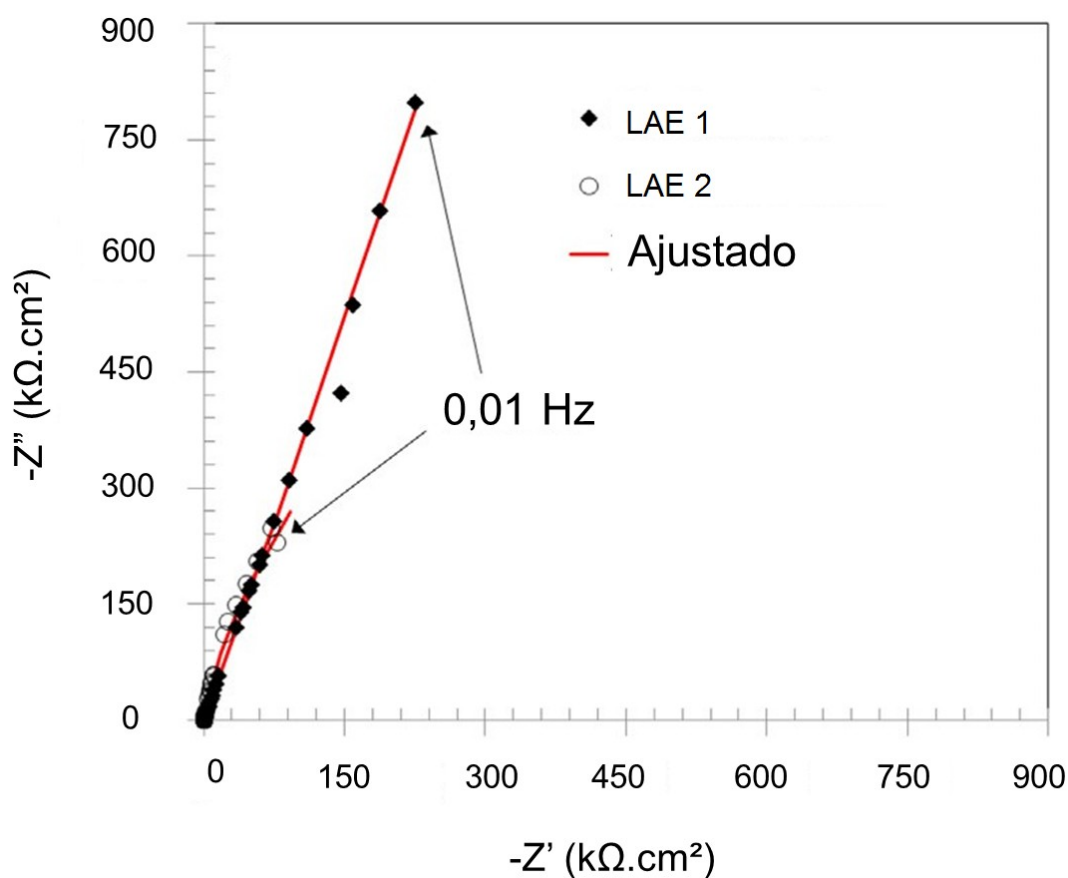


Fonte: autoria própria

5.4.2 Comportamento de corrosão após 28 dias de imersão

A Figura 26.a apresenta os diagramas de Nyquist de ambas as LAEs. Os gráficos são caracterizados por arcos capacitivos pouco achatados em ambos os casos, sugerindo que o mecanismo de corrosão não foi influenciado pela adição de alumínio. Esta é uma resposta passiva típica e ambas as ligas exibem altos valores de impedância. Segundo Habibzadeh et al. (2014), o diâmetro do semicírculo está relacionado à resistência de polarização do eletrodo em solução, estando associado à sua resistência à corrosão. No entanto, os valores de impedância são muito maiores para a LAE 1, portanto, o caráter passivo da liga é aparentemente aprimorado na ausência do alumínio. De fato, a ação não vantajosa da adição de alumínio na resistência à corrosão de ligas de alta entropia tem sido relatada para o sistema $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ por Shi et al. (2017). De acordo com os autores, nessas ligas, a formação de um filme passivo poroso e espesso rico em Al_2O_3 é favorecida pela adição de alumínio, diminuindo também a concentração de Cr^{3+} , de modo a se dificultar, assim, sua capacidade de proteção contra corrosão. Os resultados obtidos no presente trabalho apontam na mesma direção.

Figura 26: Diagramas de Nyquist após 28 dias de imersão em solução de NaCl 3,5% em massa à temperatura ambiente para as LAEs 1 e 2.

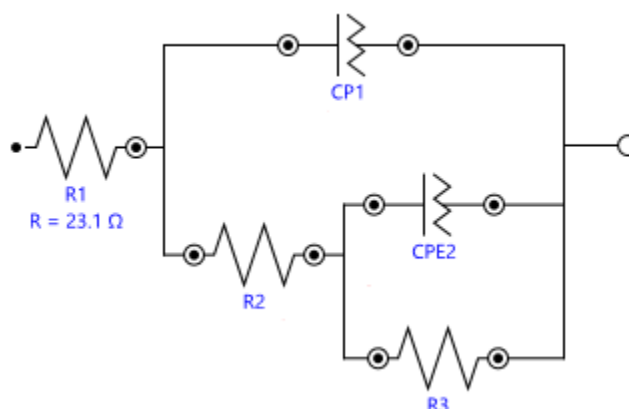


Fonte: autoria própria.

Os dados experimentais de EIE de ambas as LAEs foram ajustados com um circuito elétrico equivalente (CEE) para fornecer uma avaliação mais quantitativa dos resultados. O CEE mostrado na Figura 27 é frequentemente empregado para metais passivos, conforme citado por He e Jiang (2018). Elementos de fase constante (CPE = *constant phase element*) foram usados ao invés de capacitores puros para explicar a natureza heterogênea da superfície do metal em solução. Ao contrário dos tempos de imersão de até 24 h (seção 5.2.) o ajuste com capacitores ideais não forneceu resultados adequados, apresentando erros acima de 50% para as capacitâncias calculadas. Assim, o ajuste com elementos de fase constante forneceu resultados mais consistentes para o tempo de imersão de 28 dias. O modelo utilizado para os ajustes consiste na resistência do eletrólito (R_1) conectada em série com dois elementos R-CPE paralelos. A primeira constante de tempo é relacionada à interface filme passivo/eletrólito, sendo R_2 é a resistência do filme passivo e CPE_1 é sua

capacitância associada. A segunda constante de tempo está relacionada com as reações de corrosão na interface filme passivo/substrato, sendo R_3 a resistência de transferência de carga e CPE_2 é a capacitância da dupla camada.

Figura 27: Circuito elétrico equivalente usado para modelar os resultados experimentais obtidos por EIE para as LAE 1 e 2 para o tempo de 28 dias de imersão em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente.



Fonte: autoria

própria.

A impedância de um CPE (Z_{CPE}) é calculada de acordo com a Equação 18 onde Q é a magnitude do CPE que está associada à sua capacitância, ω é a frequência angular e j é o operador complexo. Segundo Santamaria et al. (2020), o expoente do CPE (n) está relacionado com a rugosidade da superfície, sendo 1 para um capacitor ideal e assumindo valores entre 0 e 1 para respostas capacitivas não ideais. Os parâmetros ajustados são exibidos na Tabela 14.

$$Z_{CPE} = [Q(j\omega)^n]^{-1}$$

Tabela 11: Parâmetros obtidos com o ajuste dos dados experimentais de EIE, utilizando o CEE mostrado na Figura 22.

| Amostra | R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | CPE_1 ($10^{-5} \text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n_1}$) | R_2 ($\text{M}\Omega \cdot \text{cm}^2$) | n_1 | CPE_2 ($10^{-5} \text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n_2}$) | R_3 ($\text{M}\Omega \cdot \text{cm}^2$) | (18) |
|---------|---|--|---|-------|--|---|------|
| LAE 1 | 25 | 1.2 | 5.9 | 0.83 | 0.1 | 114 | 0.95 |
| LAE 2 | 21 | 3.9 | 1.3 | 0.91 | 3.7 | 5.1 | 0.96 |

Fonte: autoria própria.

Os valores de R_2 (resistência da camada de óxido) são altos para ambas as ligas. Entretanto, há uma evidente superioridade da LAE 1, pois seu valor de R_2 é mais de quatro vezes maior que o da LAE 2. Além disso, a resistência de transferência de carga (R_3) também é bastante aumentada para a LAE 1, revelando sua alta resistência à corrosão. Também é interessante observar que o valor de

CPE₂, associado à capacitância da dupla camada elétrica, é duas ordens de grandeza menor para a LAE 1. Segundo Wang et al. (2020), a capacitância de um sistema é proporcional à área efetiva exposta ao eletrólito de acordo com a Equação 19, onde C_{eff} é a capacitância efetiva, A é a área do eletrodo, d é a espessura do filme passivo, ε é a constante dielétrica da camada de óxido e ε_0 é a permissividade do vácuo ($8,85 \cdot 10^{-14}$ F/cm). A este respeito, a capacitância do filme passivo formado na LAE 1 é aparentemente maior do que na LAE 2, com base em seu valor significativamente menor de CPE₂.

$$C_{eff} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 A}{d}$$

A espessura do filme passivo também pode ser estimada a partir da Equação 19. A capacitância efetiva pode ser calculada a partir do valor da magnitude do CPE obtido, ajustando os dados experimentais EIE. Segundo Martin et al. (2005), isso é feito se utilizando a Equação 20 onde Q é a magnitude do CPE para o filme passivo (valores de CPE₁ na Tabela 14), R_s é a resistência do eletrólito e n é o expoente do CPE (valores de n_1 na Tabela 14). (19)

$$C_{eff} = Q^{1/n} R_s^{(1-n)/n}$$

De acordo com a Figura 17.b, o alumínio domina a composição do filme passivo para a LAE 2. Conforme proposto por Martin et al. (2005), o valor da constante dielétrica ε de camadas hidratadas de alumina, como o filme passivo LAE 2 estudada no presente trabalho, pode ser considerado igual a 40 enquanto (20) que é igual a 12 para cromo e óxidos de ferro que são as espécies dominantes para o filme passivo na LAE 1 (Figura 17.a). Usando esses valores para ε e os dados mostrados na Tabela 14 para R_1 , n_1 e CPE₁, as espessuras do filme passivo foram calculadas com base nas equações (6) e (7). Os resultados são exibidos na Tabela 15.

Tabela 12: Capacitância efetiva (C_{eff}) e espessura do filme passivo (d) das amostras LAE 1 e LAE 2, calculadas de acordo com as equações (6) e (7).

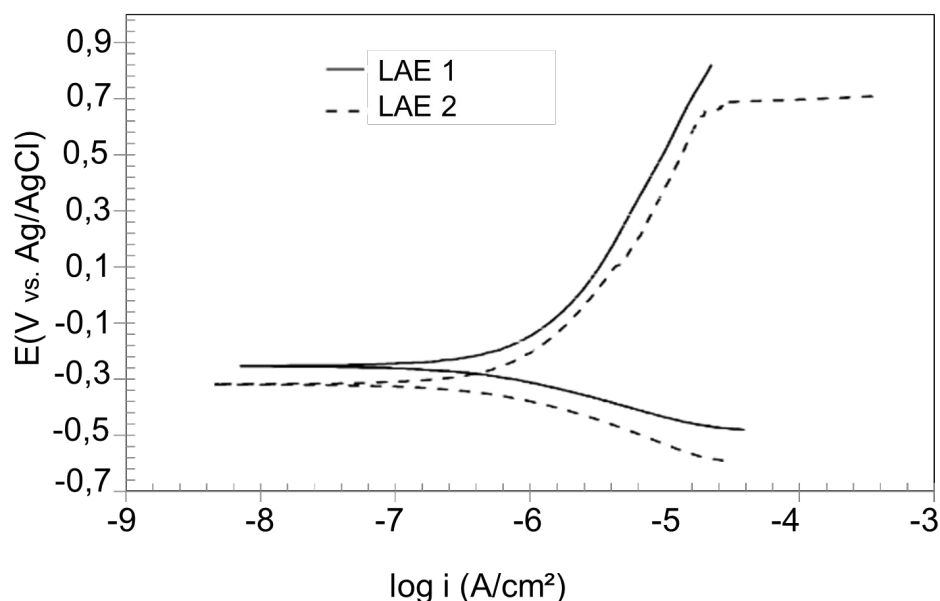
| Amostra | C_{eff} (10^{-5} F.cm ⁻²) | d (nm) |
|---------|--|----------|
| LAE 1 | 2.9 | 0.07 |
| LAE 2 | 6.3 | 0.11 |

Fonte: autoria própria

A maior espessura do filme passivo da LAE 2 está de acordo com o que era esperado com base nos experimentos de perfis de profundidade de XPS (Figura 17). Esses valores são um pouco menores do que os frequentemente relatados por Martin et al. (2005) e Cui et al. (2019). No entanto, é importante perceber que uma estimativa precisa da espessura do filme passivo com base na Equação 19 não é fácil, pois é muito fina e a constante dielétrica da camada de óxido pode não ser bem estabelecida, fato também observado por Jinlong e Jin (2020). Apesar de tais limitações, esta abordagem fornece uma indicação de como o alumínio afetou a espessura do filme passivo das LAEs, formando uma camada de óxido mais espessa, porém mais porosa e menos protetora.

As curvas de polarização potenciodinâmica das LAEs 1 e 2, após 28 dias de imersão em solução de NaCl 3,5 % em massa à temperatura ambiente são mostradas na Figura 28. Os parâmetros eletroquímicos relevantes foram determinados a partir destas curvas. Os valores encontrados para o potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente passiva (i_{pass}) e potencial de pite (E_b) são apresentados na Tabela 16. As densidades de corrente passiva foram determinadas a partir da metade da região passiva das curvas apresentadas.

Figura 28: Curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras LAE 1 e LAE 2, após 28 dias de imersão em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente.



Fonte: autoria própria

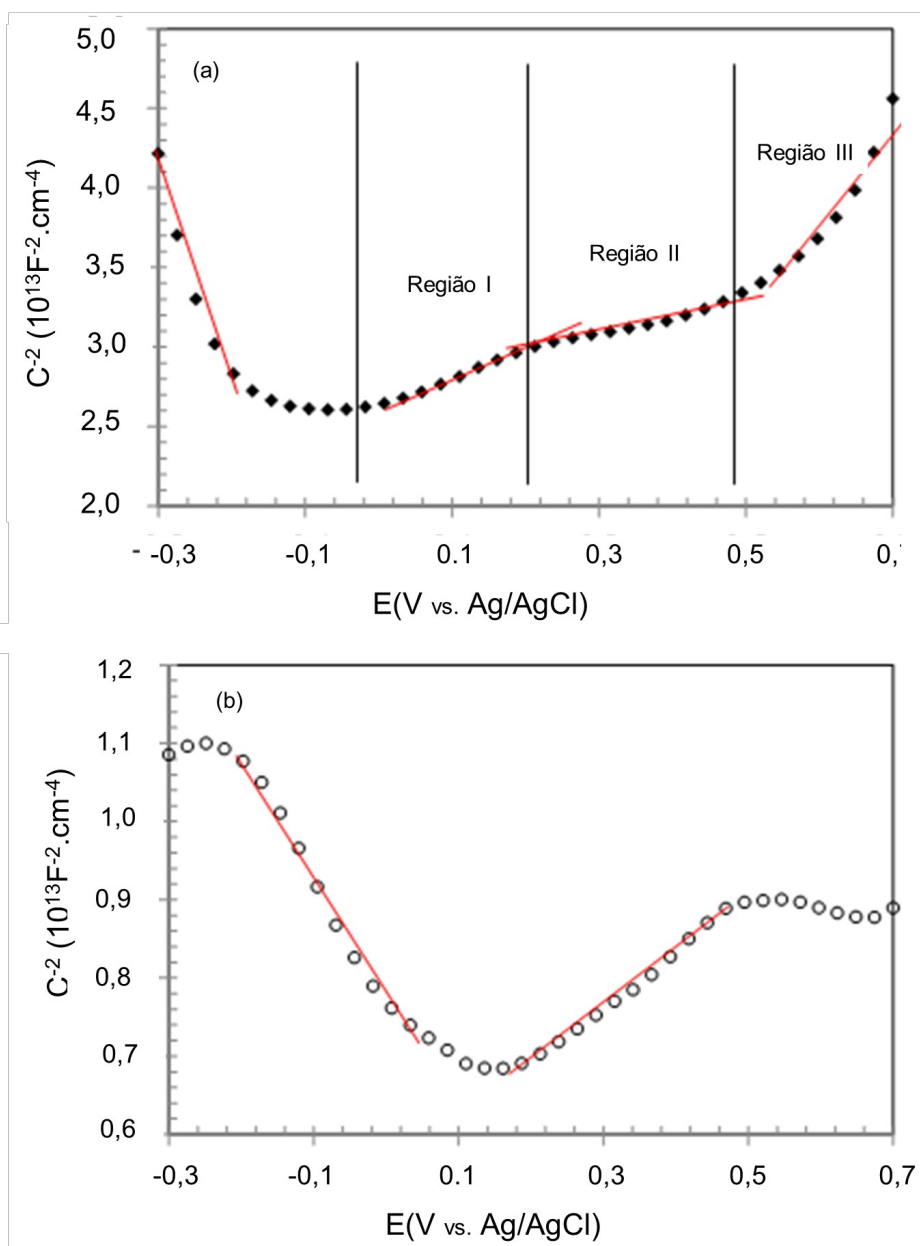
Fonte: autoria própria

O potencial de corrosão foi deslocado para valores mais catódicos para a LAE 2, indicando o aumento da atividade eletroquímica pela adição de alumínio, fato o qual provavelmente está relacionado ao caráter menos nobre do alumínio quando comparado a outros elementos de liga. Ambas as ligas apresentaram comportamento passivo típico nos ramos anódicos das curvas de polarização com baixas densidades de corrente. Os valores de i_{pass} não foram significativamente diferentes para as duas amostras, embora a LAE 1 tenha apresentado uma cinética de dissolução mais lenta que a LAE 2. A diferença mais perceptível entre a região passiva das duas LAEs foi a ausência de quebra de passividade para a LAE 1, enquanto um potencial de quebra bem definido é claramente visto para a LAE 2, conforme indicado pelo aumento acentuado da densidades de corrente anódica em 648 mV_{Ag/AgCl}. Se for considerada a ampla faixa de passivação da LAE 1, é possível observar que ela apresenta resistência superior ao início e crescimento de pites estáveis, revelando que possui filme passivo mais estável no eletrólito contendo cloreto.

5.4.3 Propriedades eletrônicas do filme passivo (gráficos de Mott-Schottky)

Os gráficos de Mott-Schottky das amostras LAE 1 e LAE 2 foram obtidos após 28 dias de imersão em solução de NaCl 3,5% em massa à temperatura ambiente e são mostrados na Figura 29. Os filmes passivos formados em ambas as ligas apresentam um caráter duplex, mostrando comportamento tipo-n (inclinação positiva) ou tipo-p (inclinação negativa), dependendo do potencial aplicado. As densidades de doadores (N_D) e aceitadores (N_A) foram calculadas a partir das regiões lineares dos gráficos de Mott-Schottky. Os resultados são exibidos na Tabela 17.

Figura 29: Gráficos de Mott-Schottky das amostras: (a) LAE 1 e (b) LAE 2, após 28 dias de imersão em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente.



Fonte: autoria própria

Tabela 13: Densidade de doadores (ND) e aceitadores (NA) no filme passivo das amostras LAE 1 e LAE 2, após 28 dias de imersão em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente.

| Amostra | N_A ($10^{17} cm^{-3}$) | N_{D1} ($10^{17} cm^{-3}$) | N_{D2} ($10^{17} cm^{-3}$) | N_{D3} ($10^{17} cm^{-3}$) |
|---------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| LAE 1 | 0.77 | 6.48 | 11.4 | 2.28 |
| LAE 2 | 7.21 | 16.7 | --- | --- |

Fonte: autoria própria.

O caráter duplex do filme passivo na LAE 2 também é evidente na Figura 29.b. Embora as densidades de dopantes, tanto para aceitadores (N_A) quanto para doadores (N_D), sejam menores do que os típicos 10^{20} cm^{-3} relatados para aços inoxidáveis, elas são maiores do que para a LAE 1. Como consequência, pode-se afirmar que a camada de óxido na liga contendo alumínio apresenta uma natureza mais defeituosa em ambas as partes da heterojunção p-n. De acordo com Amri et al. (2008), defeitos pontuais estão intimamente relacionados com a estabilidade do filme passivo e o início de processos de corrosão localizada. A adsorção de cloretos é favorecida por filmes passivos com alta densidade de doadores, aumentando a nucleação e o crescimento de pites. De fato, como visto nas curvas de polarização (Figura 28), a LAE 2 foi mais propensa à corrosão por pite do que a LAE 1, apontando para uma interação entre a estrutura eletrônica do filme passivo e sua suscetibilidade à corrosão localizada.

5.4.4 Correlação entre composição química do filme passivo, propriedades eletrônicas e comportamento de corrosão

A adição de alumínio afetou de forma marcante a estrutura cristalina das amostras, conforme mostrado na seção 5.1. A estrutura monofásica CFC da LAE 1 é transformada em uma estrutura mista CCC + B2 na LAE 2. Porém, não foi possível associar tal evolução estrutural às propriedades eletrônicas dos filmes passivos. Não obstante, como os resultados de XPS revelam, a adição de alumínio alterou a composição do filme passivo. Como consequência, as propriedades eletrônicas também devem ser afetadas.

O primeiro passo para uma compreensão mais profunda da conexão entre as propriedades eletrônicas do filme passivo e o comportamento geral de corrosão das LAEs depende da identificação das diferentes espécies de óxido/hidróxido não apenas na superfície, mas também nas camadas internas do filme de óxido. Com este conceito, os espectros de XPS foram deconvoluídos em tempos de *sputtering* selecionados para as amostras LAE 1 e LAE 2 imersas por 28 dias em solução de NaCl 3,5% em massa. Com base na Figura 17, foram selecionados os tempos de *sputtering* em 0 s (superfície), 500 s, 1000 s e 2000 s para fornecer um panorama confiável da distribuição dos componentes através da espessura do filme passivo.

Os resultados são exibidos quantitativamente como as concentrações relativas de todas as espécies de Al, Co, Cr, Fe e Ni, conforme mostrado na Figura 30.

Como esperado, a concentração das espécies metálicas aumenta com o tempo de *sputtering* (Figura 30.a), pois o filme passivo da LAE 1 é gradualmente removido pelo fluxo de íons de argônio. Ao examinar a Figura 30.a, é possível observar a predominância relativa das espécies Cr^{3+} (Cr_2O_3 e $\text{Cr}(\text{OH})_3$) sobre as outras espécies oxidadas. Embora sua concentração diminua com o tempo, ela continua sendo a fase de óxido mais abundante no filme passivo até 2000 s, indicando que as camadas internas também são enriquecidas com óxido/hidróxido de cromo. Espécies oxidadas com ferro também são os principais constituintes do

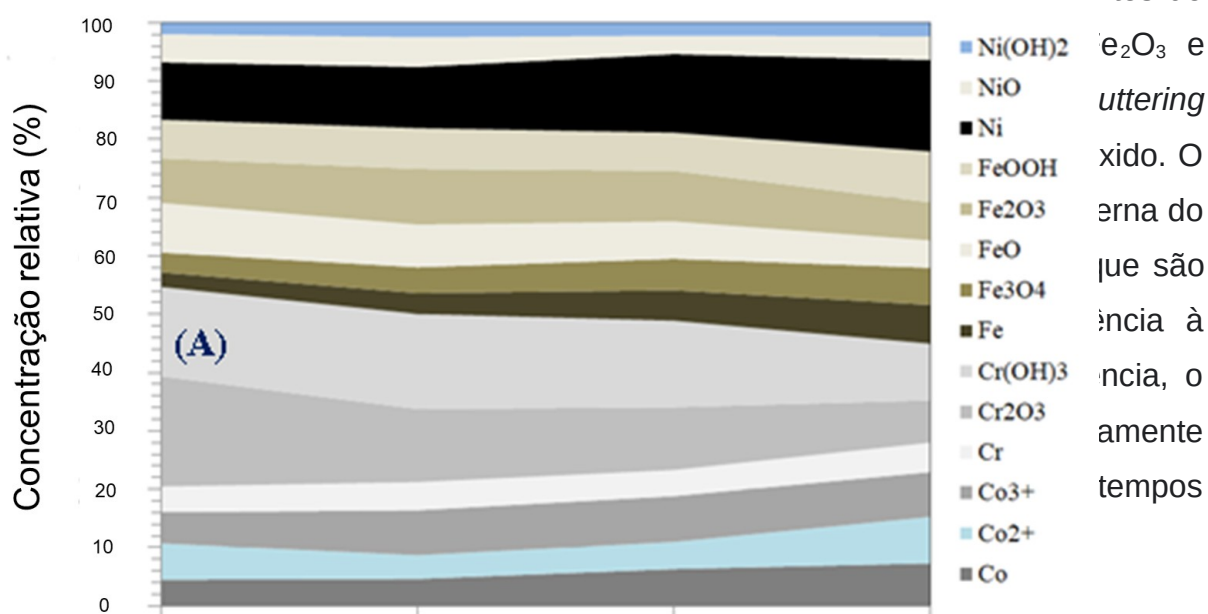
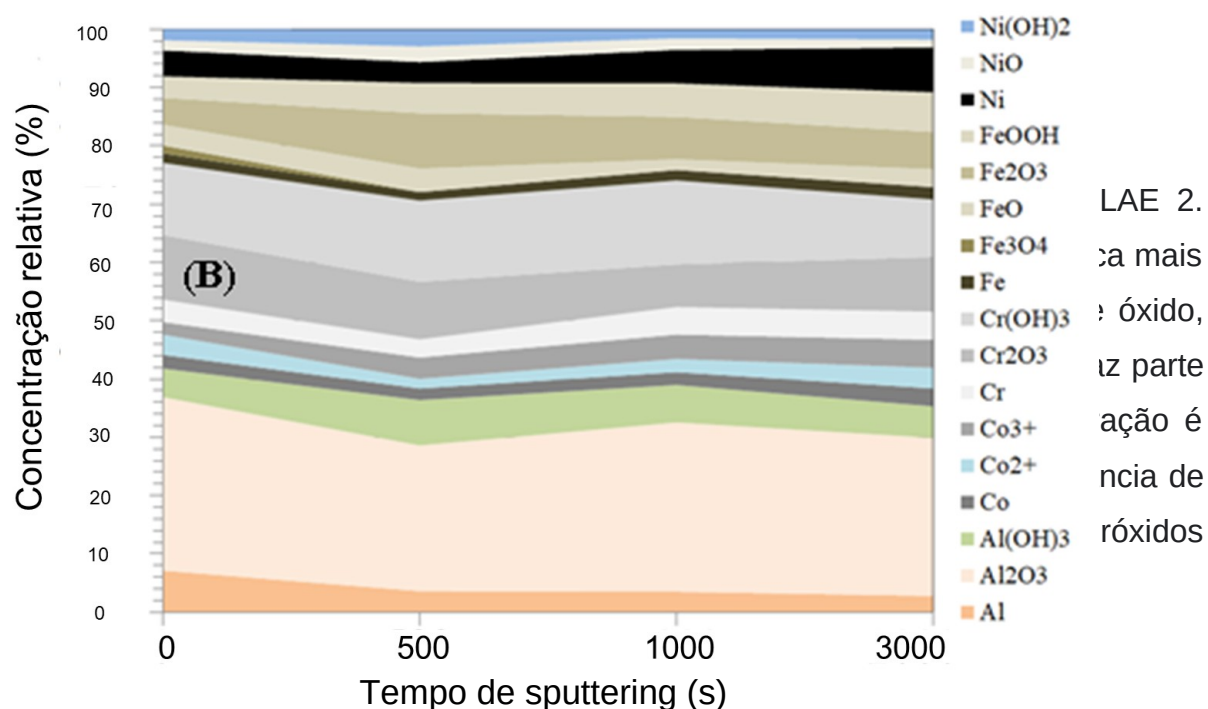
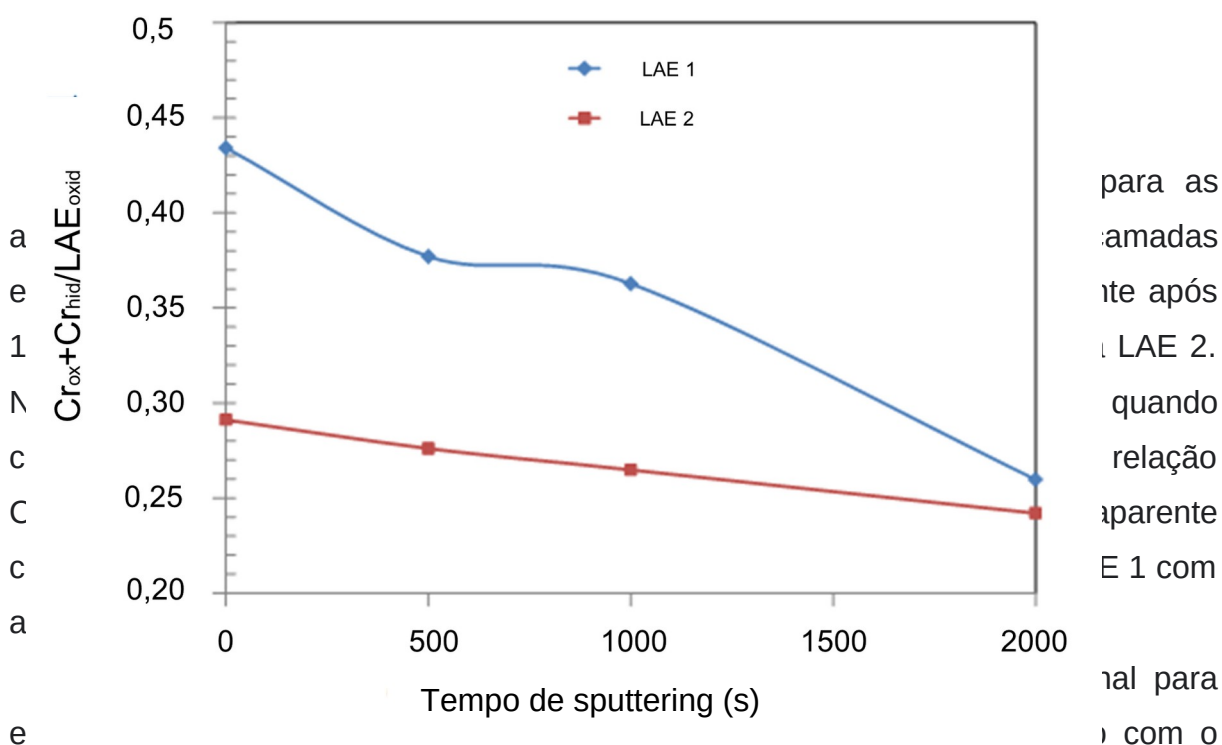


Figura 30: Concentrações relativas de espécies de Al, Co, Cr, Fe e Ni nos filmes passivos das amostras: a) LAE 1 e b) LAE 2 para tempos de *sputtering* selecionados.



foram afetadas quando comparadas à LAE 1 (Figura 30.a). Se o comportamento eletroquímico de uma LAE é considerado, um aspecto crucial é a redução das concentrações de Cr_2O_3 e $\text{Cr}(\text{OH})_3$ no filme passivo. A evolução das espécies oxidadas de cromo com o tempo de *sputtering* em relação às outras fases oxidadas ($\text{Cr}_{\text{ox}} + \text{Cr}_{\text{hid}} / \text{LAE}_{\text{oxid}}$) é exibida na Figura 31.

Figura 31: Fração relativa de espécies oxidadas de cromo ($\text{Cr}_{\text{ox}} + \text{Cr}_{\text{hid}}$) no filme passiva das amostras LAE 1 e LAE 2, após 28 dias de imersão em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente.



PDM, conforme descrito por Zhang et al. (2004), a interação dos íons cloreto com a camada passiva pode seguir duas rotas. Uma possibilidade é que os íons cloreto ocupem vacâncias de oxigênio, reduzindo sua fração relativa e levando a um aumento na concentração de vacâncias catiônicas. Outro possível efeito é a adsorção de íons cloreto em sítios metálicos no filme passivo, produzindo vacâncias catiônicas, conforme proposto por Amri et al. (2008). Em ambos os casos, a densidade de doadores (N_D) é considerada como uma medida da afinidade do filme passivo para íons cloreto e, em última análise, a facilidade de nucleação pites. Com essa ideia em mente, as densidades de dopantes exibidas na Tabela 17 apontam para a melhor capacidade de proteção do filme passivo formado sobre LAE 1 contra a corrosão por pite. De fato, o comportamento eletroquímico descrito na seção 5.4.2 confirma o desempenho superior da LAE 1 contra a nucleação e crescimento de

pites. O comportamento semicondutor do tipo-n do filme passivo está, portanto, intimamente relacionado com a suscetibilidade observada à corrosão por pite. A esse respeito, o exame aprofundado da composição do filme passivo em relação à concentração de espécies oxidadas do tipo-n ou tipo-p deve fornecer mais evidências para aprimorar o entendimento sobre a correlação entre as propriedades eletrônicas e o comportamento de corrosão das LAEs estudadas no presente trabalho. Calculou-se, portanto, a proporção de compostos do tipo-p em relação aos do tipo-n nos filmes passivos das amostras LAE 1 e LAE 2 em tempos de *sputtering* selecionados a partir dos dados XPS quantitativos exibidos na Figura 30. Os resultados são mostrados na Figura 32. De acordo com a literatura, Cr_2O_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$, óxidos/hidróxidos de Co, NiO , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e FeO são semicondutores do tipo-p enquanto Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, Fe_3O_4 , Fe_2O_3 e FeOOH apresentam comportamento tipo-n. Da Figura 32, os compostos do tipo-p estão presentes em uma fração relativa mais alta em relação aos os óxidos/hidróxidos do tipo-n no filme passivo da LAE 1 em todos os tempos de *sputtering*. A relação tipo p/tipo n mostra uma tendência decrescente com o tempo de *sputtering*, a medida que o filme passivo é gradualmente removido. No entanto, mesmo após *sputtering* durante 2000 s, o caráter do tipo-p mostra uma predominância marcante. Esta situação não se aplica à LAE 2. A adição de Al inverteu o caráter semicondutor geral do filme passivo, revelando que os compostos do tipo-n são as principais espécies na camada de óxido, tanto em suas camadas externas quanto internas. O comportamento semicondutor do tipo-n está associado à predominância de doadores no filme passivo. Assim, com base no PDM, a LAE 2 deve apresentar maior afinidade por íons clorato que, por sua vez, aumentam sua propensão à nucleação de pites e

rec
qu
de

composição
portamento

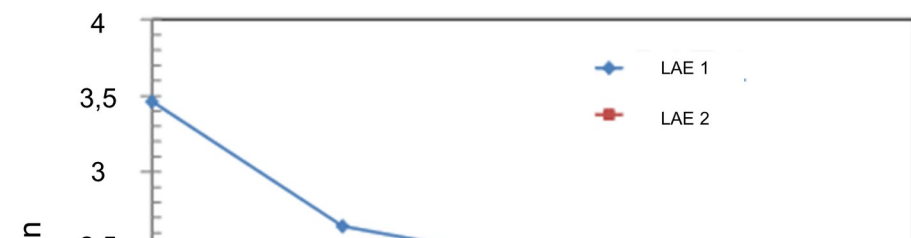
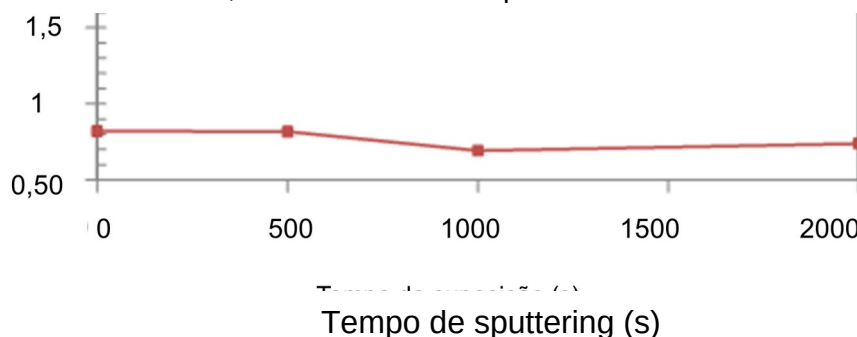
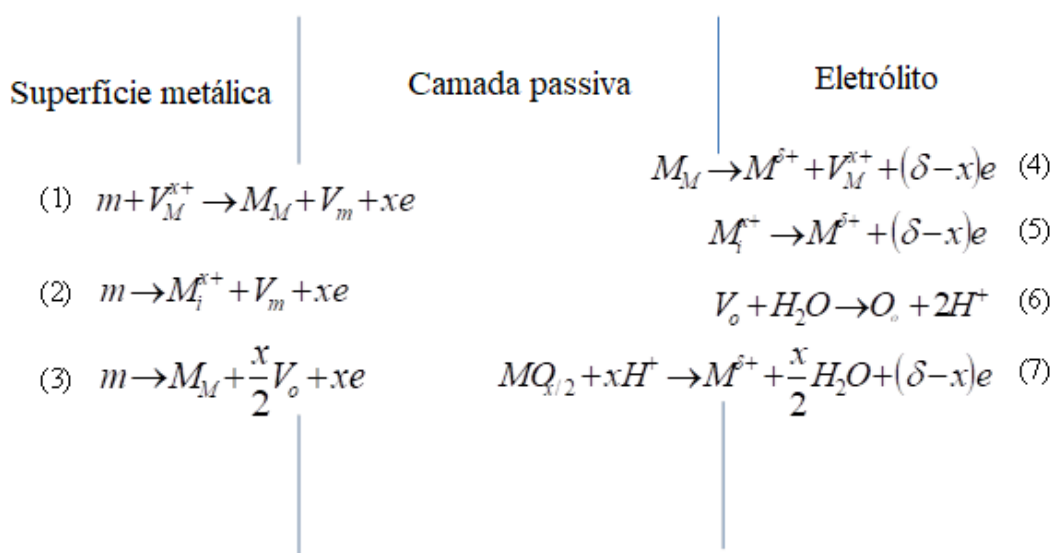


Figura 32: Razão entre óxidos/hidróxidos de caráter semicondutor do tipo-p em relação aos do tipo-n no filme passivo das amostras LAE 1 e LAE 2 para tempos de *sputtering* selecionados, após 28 dias de imersão em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente.



Após investigar a composição dos filmes passivos formados nas amostras LAE 1 e LAE 2 e sua interação com as propriedades eletrônicas, agora é possível elaborar representações dos processos físico-químicos que ocorrem em suas interfaces com o eletrólito e a superfície metálica subjacente. A Figura 33 mostra uma representação esquemática desses processos para ambas as amostras, com base no PDM. Vacâncias de oxigênio e cátions intersticiais são dopantes do tipo-n, enquanto as vacâncias de cátions são dopantes do tipo-p. De acordo com o esquema apresentado na Figura 33, os defeitos do tipo-n (vacâncias de oxigênio – V_o ; intersticiais catiônicos – M_i^{x+}) são formados na interface superfície metálica/filme passivo. Vacâncias catiônicas (V_M^{x+}), por sua vez, são formadas na interface camada passiva/solução. O consumo de vacâncias de cátions ocorre na interface metal/camada passiva e as vacâncias de oxigênio são aniquiladas na interface camada passiva/solução, dando origem a direções opostas nos fluxos desses defeitos pontuais, segundo relatos de Zhang et al. (2004).

Figura 33: Representação esquemática das reações físico-químicas que ocorrem nos filmes passivos das LAEs, com base no PDM, sendo m = átomo de metal; M_M é o cátion em um sítio da rede do metal; V_M é uma vacância em um sítio da rede do metal; V_M^{x+} é uma vacância catiônica; M_i^{x+} é um cátion intersticial; $M\delta^+$ é um cátion em solução; V_o é uma vacância de oxigênio; O_o é um ânion de oxigênio em um sítio aniônico.



Fonte: autoria própria

Os dopantes do tipo-n dominantes no filme passivo da LAE 2 levam a um acúmulo de vacâncias de oxigênio em sua interface com o substrato metálico, com

base na reação (3) mostrada na Figura 33. Como consequência, a adsorção de cloretos é desencadeada devido ao aumento da concentração de defeitos pontuais do tipo-n. Assim, a estabilidade do filme passivo é prejudicada, aumentando a suscetibilidade à nucleação de pites. Por outro lado, um mecanismo diferente pode ser previsto para a LAE 1. Devido à significativa predominância de defeitos do tipo-p através do filme passivo formado nesta liga (Figura 32), a densidade de vacâncias catiônicas deve aumentar na interface com o eletrólito, conforme reação (4) da Figura 33. Como postulado pelo PDM, esta reação ajuda a conservar o filme passivo. Além disso, a adsorção de cloretos não é favorecida em defeitos pontuais do tipo-p, evitando, assim, a dissolução do filme passivo e a nucleação de pites.

O PDM forneceu informações valiosas sobre o efeito da adição de alumínio nas propriedades eletrônicas e no comportamento de corrosão da liga à base de CoCrFeNi. O comportamento semicondutor do tipo-n predominante transmitido pelos compostos principais Al_2O_3 e $\text{Al}(\text{OH})_3$ no filme passivo LAE 2 (Figura 30) aumenta sua afinidade com os íons cloreto. Além disso, a natureza defeituosa do filme passivo formado em LAEs contendo alumínio foi reconhecida na literatura por Zhang et al. (2004). O caráter desordenado do filme passivo da LAE 1 em relação à LAE 2 foi evidenciado pelas maiores densidades de dopantes exibidas na Tabela 17 (N_A ou N_D). O aumento da concentração de dopantes no filme passivo, ligado ao seu caráter predominante do tipo-n (Figura 32), levou a uma redução da estabilidade do filme passivo. Uma das principais contribuições do presente trabalho para o conhecimento atual é identificar o potencial de uso do PDM, associado à análise criteriosa da composição do filme passivo como uma ferramenta poderosa para entender a estabilidade do filme passivo formado em LAEs. Os resultados aqui obtidos apontam para a importância de estudar a interação entre as propriedades eletrônicas do filme passivo com sua composição e resistência à corrosão como um guia para ajudar a melhorar o projeto de novas ligas de alta entropia resistentes à corrosão.

6. CONCLUSÕES

A liga composta por CoCrFeNi (LAE 1) consistiu em uma única fase cristalina CFC e a adição de alumínio promoveu a transformação da fase CFC em uma mistura de fases CCC desordenadas e B2 ordenadas. A microestrutura da LAE 1 consistiu em uma única fase cristalina CFC com regiões dendríticas e interdendríticas. As regiões dendríticas são ricas em cromo e ferro, enquanto as regiões interdendríticas são ricas em alumínio e níquel. Não foi possível identificar uma correlação clara entre a estrutura cristalina e as propriedades eletrônicas dos filmes passivos formados nas LAEs. A resistência à corrosão da liga contendo alumínio foi reduzida em relação a liga composta por CoCrFeNi, de modo que a adição de alumínio propiciou a formação de um filme passivo mais defeituoso de acordo com as medidas de EIE, prejudicando assim a resistência à corrosão da liga de alta entropia. A principal influência nas propriedades eletrônicas do filme passivo deveu-se à sua composição química. O filme passivo da LAE 1 foi composto por uma mistura de Cr_2O_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$, Fe_3O_4 , FeO , Fe_2O_3 , FeOOH , CoO , Co_3O_4 , CoOOH , NiO e $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Os compostos Cr_2O_3 e $\text{Cr}(\text{OH})_3$ foram encontrados com maior quantidade. Além dessas espécies, Al_2O_3 e $\text{Al}(\text{OH})_3$ também fizeram parte do filme passivo da LAE 2 com predominância de espécies de alumínio oxidadas. O Cr_2O_3 foi enriquecido principalmente na camada de óxido da LAE livre de alumínio. A adição de alumínio levou a uma diminuição da fração relativa de compostos semicondutores do tipo p no filme passivo, sendo o caráter do tipo n aprimorado com a adição de alumínio. Como consequência, a suscetibilidade à corrosão por pite aumentou. O PDM foi empregado com sucesso para permitir a compreensão do papel da composição química dos filmes passivos na interação entre propriedades eletrônicas e resistência à corrosão das LAEs.

O comportamento frente à corrosão foi bastante afetado pela adição de alumínio à LAE, sendo este fenômeno relacionado com a composição do filme passivo. De acordo com os resultados do XPS, o filme passivo da LAE 2 foi enriquecido com Al_2O_3 , e, como consequência, as espécies passivantes de Cr_2O_3 foram esgotadas, prejudicando assim a estabilidade do filme passivo no eletrólito de cloreto de sódio. O filme passivo da LAE 1, por sua vez, foi enriquecido em Cr_2O_3 ,

principalmente nas camadas superiores, possibilitando a formação de um filme de óxido estável e resistente à corrosão. Além disso, a alta concentração relativa de FeO no filme passivo da liga isenta de alumínio provavelmente melhorou sua capacidade de proteção contra corrosão. Os resultados forneceram evidências inequívocas do papel central desempenhado pela adição de alumínio no comportamento de corrosão da LAE 1. Sua influência na composição do filme passivo é significativa e o projeto da liga deve ser cuidadosamente planejado com base na interação entre a composição da liga e a estabilidade do filme passivo.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros podem ser consideradas as seguintes etapas:

- a) Realização de tratamentos térmicos de recozimento para alterar a microestrutura das ligas CoCrFeNi (LAE 1) e CoCrFeNiAl (LAE 2), investigando sua correlação com o comportamento de corrosão e composição do filme passivo.
- b) Utilizar técnicas de varredura eletroquímica, especialmente, microscopia eletroquímica de varredura, para o estudo de processos de corrosão localizada nas ligas CoCrFeNi (LAE 1) e CoCrFeNiAl (LAE 2).

REFERÊNCIAS

- Abolkassem, S. A., Mohamed, L. Z., Gaber, G. A., & Elkady, O. A. (2021). Microstructure and corrosion behavior of FeNiCoCrCu and FeNiCoCrMn high entropy alloys manufactured by powder metallurgy in different acid media. *Journal of materials research and technology*, 10, 1122-1142.
- Alaneme, K. K., Bodunrin, M. O., & Oke, S. R. (2016). Processing, alloy composition and phase transition effect on the mechanical and corrosion properties of high entropy alloys: a review. *Journal of Materials Research and Technology*, 5(4), 384-393.
- Amri, J., Souier, T., Malki, B., & Baroux, B. (2008). Effect of the final annealing of cold rolled stainless steels sheets on the electronic properties and pit nucleation resistance of passive films. *Corrosion Science*, 50(2), 431-435.
- Bogar, F. D., & Peterson, M. H. (1985). A comparison of actual and estimated long-term corrosion rates of mild steel in seawater. ASTM International.
- Brif, Y., Thomas, M., & Todd, I. (2015). The use of high-entropy alloys in additive manufacturing. *Scripta Materialia*, 99, 93-96.
- Cantor, B. (2021). Multicomponent high-entropy alloys. *Progress in Materials Science*, 120, 100754.
- Cantor, B., Chang, I. T. H., Knight, P., & Vincent, A. J. B. (2004). Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 375, 213-218.
- Chai, W., Lu, T., & Pan, Y. (2020). Corrosion behaviors of FeCoNiCr_x (x= 0, 0.5, 1.0) multi-principal element alloys: role of Cr-induced segregation. *Intermetallics*, 116, 106654.
- Chen, T. K., Shun, T. T., Yeh, J. W., & Wong, M. S. (2004). Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 188, 193-200.
- Chen, X., Hu, J., Liu, Y., & Xiang, F. (2021). Corrosion Behavior in Nitric Acid Solution and Tensile Properties of (CuFeNiMn) 1– x Cr x HEAs. *Metals and Materials International*, 27, 2230-2238.
- Chou, Y. L., Yeh, J. W., & Shih, H. C. (2010). The effect of molybdenum on the corrosion behaviour of the high-entropy alloys Co₁. 5CrFeNi₁. 5Ti₀. 5Mox in aqueous environments. *Corrosion Science*, 52(8), 2571-2581.

Cui, Z., Chen, S., Dou, Y., Han, S., Wang, L., Man, C., ... & Li, X. (2019). Passivation behavior and surface chemistry of 2507 super duplex stainless steel in artificial seawater: Influence of dissolved oxygen and pH. *Corrosion Science*, 150, 218-234.

Dąbrowa, J., Zajusz, M., Kucza, W., Cieślak, G., Berent, K., Czeppe, T., ... & Danielewski, M. (2019). Demystifying the sluggish diffusion effect in high entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 783, 193-207.

Dahlborg, U., Cornide, J., Calvo-Dahlborg, M., Hansen, T. C., Fitch, A., Leong, Z., ... & Goodall, R. (2016). Structure of some CoCrFeNi and CoCrFeNiPd multicomponent HEA alloys by diffraction techniques. *Journal of Alloys and Compounds*, 681, 330-341.

Dai, C., Zhao, T., Du, C., Liu, Z., & Zhang, D. (2020). Effect of molybdenum content on the microstructure and corrosion behavior of FeCoCrNiMox high-entropy alloys. *Journal of Materials Science & Technology*, 46, 64-73.

DeHoff, R. (2006). *Thermodynamics in materials science*. CRC Press.

Della Rovere, C. A., Alano, J. H., Silva, R., Nascente, P. A. P., Otubo, J., & Kuri, S. E. (2012). Characterization of passive films on shape memory stainless steels. *Corrosion Science*, 57, 154-161.

Feng, H., Li, H., Wu, X., Jiang, Z., Zhao, S., Zhang, T., ... & Yang, M. (2018). Effect of nitrogen on corrosion behaviour of a novel high nitrogen medium-entropy alloy CrCoNiN manufactured by pressurized metallurgy. *Journal of materials science & technology*, 34(10), 1781-1790.

Feng, Z., Cheng, X., Dong, C., Xu, L., & Li, X. (2010). Passivity of 316L stainless steel in borate buffer solution studied by Mott–Schottky analysis, atomic absorption spectrometry and X-ray photoelectron spectroscopy. *Corrosion Science*, 52(11), 3646-3653.

Fu, Y., Dai, C., Luo, H., Li, D., Du, C., & Li, X. (2021). The corrosion behavior and film properties of Al-containing high-entropy alloys in acidic solutions. *Applied Surface Science*, 560, 149854.

Fu, Y., Li, J., Luo, H., Du, C., & Li, X. (2021) b. Recent advances on environmental corrosion behavior and mechanism of high-entropy alloys. *Journal of Materials Science & Technology*, 80, 217-233.

Gaertner, D., Kottke, J., Wilde, G., Divinski, S. V., & Chumlyakov, Y. (2018). Tracer diffusion in single crystalline CoCrFeNi and CoCrFeMnNi high entropy alloys. *Journal of Materials Research*, 33(19), 3184-3191.

Gali, A., & George, E. P. (2013). Tensile properties of high-and medium-entropy alloys. *Intermetallics*, 39, 74-78.

Gao, M. C., Yeh, J. W., Liaw, P. K., & Zhang, Y. (2016). *High-entropy alloys*. Cham: Springer International Publishing.

Gaskell, D. R., & Laughlin, D. E. (2017). *Introduction to the Thermodynamics of Materials*. CRC press.

Gou, S., Li, S., Hu, H., Fang, Y., Liu, J., Dong, W., & Wang, H. (2021). Surface hardening of CrCoFeNi high-entropy alloys via Al laser alloying. *Materials Research Letters*, 9(10), 437-444.

Grum, J. (2009). Book Review: *Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations, Their Thermodynamic Basis*, by M. Hillert. *International Journal of Microstructure and Materials Properties*, 4(4), 517.

Guo, S., Hu, Q., Ng, C., & Liu, C. T. (2013). More than entropy in high-entropy alloys: Forming solid solutions or amorphous phase. *Intermetallics*, 41, 96-103.

Guo, S., Ng, C., Lu, J., & Liu, C. T. (2011). Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys. *Journal of applied physics*, 109(10), 103505.

Guzmán, P., Aperador, W., & Yate, L. (2017). Enhancement of the pitting corrosion resistance of AISI 316LVM steel with Ta-Hf-C/Au Bilayers for biomedical applications. *Journal of Nanomaterials*, 2017.

Habibzadeh, S., Li, L., Shum-Tim, D., Davis, E. C., & Omanovic, S. (2014). Electrochemical polishing as a 316L stainless steel surface treatment method: Towards the improvement of biocompatibility. *Corrosion science*, 87, 89-100.

Hakiki, N. E., Montemor, M. F., Ferreira, M. G. S., & da Cunha Belo, M. (2000). Semiconducting properties of thermally grown oxide films on AISI 304 stainless steel. *Corrosion science*, 42(4), 687-702.

Hamdy, A. S., El-Shenawy, E., & El-Bitar, T. (2006). Electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behavior of some niobium bearing stainless steels in 3.5% NaCl. *International Journal of Electrochemical Science*, 1(4), 171-180.

Han, Z., Ren, W., Yang, J., Tian, A., Du, Y., Liu, G., ... & Chen, Y. (2020). The corrosion behavior of ultra-fine grained CoNiFeCrMn high-entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 816, 152583.

He, F., Wang, Z., Wu, Q., Niu, S., Li, J., Wang, J., & Liu, C. T. (2017). Solid solution island of the Co-Cr-Fe-Ni high entropy alloy system. *Scripta Materialia*, 131, 42-46.

He, S., & Jiang, D. (2018). Electrochemical behavior and properties of passive films on 304 stainless steel under high temperature and stress conditions. *Int. J. Electrochem. Sci*, 13, 5832-5849.

Huang, K. H., & Yeh, J. W. (1996). A study on the multicomponent alloy systems containing equal-mole elements. Hsinchu: National Tsing Hua University, 1.

Huang, L., Wang, X., Zhao, X., Wang, C., & Yang, Y. (2021). Analysis on the key role in corrosion behavior of CoCrNiAlTi-based high entropy alloy. *Materials Chemistry and Physics*, 259, 124007.

Huang, P. K., Yeh, J. W., Shun, T. T., & Chen, S. K. (2004). Multi-principal-element alloys with improved oxidation and wear resistance for thermal spray coating. *Advanced Engineering Materials*, 6(1-2), 74-78.

Huo, W., Fang, F., Zhou, H., Xie, Z., Shang, J., & Jiang, J. (2017). Remarkable strength of CoCrFeNi high-entropy alloy wires at cryogenic and elevated temperatures. *Scripta Materialia*, 141, 125-128.

Huo, W., Zhou, H., Fang, F., Hu, X., Xie, Z., & Jiang, J. (2017). Strain-rate effect upon the tensile behavior of CoCrFeNi high-entropy alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 689, 366-369.

Jinlong, L., & Jin, H. (2020). Corrosion resistance mechanism of the passive films formed on as-cast FeCoCrNiMn high-entropy alloy. *Materials Research Express*, 7(1), 016592.

Kaciulis, S. (2012). Spectroscopy of carbon: from diamond to nitride films. *Surface and Interface Analysis*, 44(8), 1155-1161.

Kao, Y. F., Lee, T. D., Chen, S. K., & Chang, Y. S. (2010). Electrochemical passive properties of Al_xCoCrFeNi (x= 0, 0.25, 0.50, 1.00) alloys in sulfuric acids. *Corrosion Science*, 52(3), 1026-1034.

Karlsson, D., Marshal, A., Johansson, F., Schuisky, M., Sahlberg, M., Schneider, J. M., & Jansson, U. (2019). Elemental segregation in an AlCoCrFeNi high-entropy alloy—A comparison between selective laser melting and induction melting. *Journal of Alloys and Compounds*, 784, 195-203.

Kharitonov, D. S., Sommertune, J., Örneke, C., Ryl, J., Kurilo, I. I., Claesson, P. M., & Pan, J. (2019). Corrosion inhibition of aluminium alloy AA6063-T5 by vanadates: Local surface chemical events elucidated by confocal Raman micro-spectroscopy. *Corrosion Science*, 148, 237-250.

Kittel, C. (1996). Introduction to solid state physics seventh. JohnWiley and Sons. Inc., New York, NY.

- Kocijan, A., Donik, Č., & Jenko, M. (2007). Electrochemical and XPS studies of the passive film formed on stainless steels in borate buffer and chloride solutions. *Corrosion science*, 49(5), 2083-2098.
- Krell, P. D., Li, S., & Cong, H. (2017). Synergistic effect of temperature and HCl concentration on the degradation of AISI 410 stainless steel. *Corrosion Science*, 122, 41-52.
- Lai, C. H., Lin, S. J., Yeh, J. W., & Chang, S. Y. (2006). Preparation and characterization of AlCrTaTiZr multi-element nitride coatings. *Surface and Coatings Technology*, 201(6), 3275-3280.
- Laszczyńska, A., Tylus, W., Winiarski, J., & Szczygieł, I. (2017). Evolution of corrosion resistance and passive film properties of Ni-Mo alloy coatings during exposure to 0.5 M NaCl solution. *Surface and Coatings Technology*, 317, 26-37.
- Lee, C. P., Chang, C. C., Chen, Y. Y., Yeh, J. W., & Shih, H. C. (2008). Effect of the aluminium content of Al_xCrFe₁₋₅MnNi_{0.5} high-entropy alloys on the corrosion behaviour in aqueous environments. *Corrosion Science*, 50(7), 2053-2060.
- Li, J., Ren, H., Liu, C., & Shang, S. (2019). The effect of specific energy density on microstructure and corrosion resistance of CoCrMo alloy fabricated by laser metal deposition. *Materials*, 12(8), 1321.
- Li, Q. H., Yue, T. M., Guo, Z. N., & Lin, X. (2013). Microstructure and corrosion properties of AlCoCrFeNi high entropy alloy coatings deposited on AISI 1045 steel by the electrospark process. *Metallurgical and materials transactions A*, 44, 1767-1778.
- Lochynski, P., Sikora, A., & Szczygiel, B. (2017). Surface morphology and passive film composition after pickling and electropolishing. *Surface Engineering*, 33(5), 395-403.
- López Ríos, M., Socorro Perdomo, P. P., Voiculescu, I., Geanta, V., Crăciun, V., Boerasu, I., & Mirza Rosca, J. C. (2020). Effects of nickel content on the microstructure, microhardness and corrosion behavior of high-entropy AlCoCrFeNi_x alloys. *Scientific Reports*, 10(1), 1-11.
- Lou, Y., Dai, C., Chang, W., Qian, H., Huang, L., Du, C., & Zhang, D. (2020). Microbiologically influenced corrosion of FeCoCrNiMo_{0.1} high-entropy alloys by marine *Pseudomonas aeruginosa*. *Corrosion Science*, 165, 108390.
- Luo, H., Li, X. G., Dong, C. F., Xiao, K., & Cheng, X. Q. (2013). Influence of uv light on passive behavior of the 304 stainless steel in acid solution. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 74(5), 691-697.

Luo, H., Li, Z., Mingers, A. M., & Raabe, D. (2018). Corrosion behavior of an equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy compared with 304 stainless steel in sulfuric acid solution. *Corrosion Science*, 134, 131-139.

Luo, H., Zou, S., Chen, Y. H., Li, Z., Du, C., & Li, X. (2020). Influence of carbon on the corrosion behaviour of interstitial equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloys in a chlorinated concrete solution. *Corrosion Science*, 163, 108287.

Macdonald, Digby D. The point defect model for the passive state. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 139, n. 12, p. 3434, 1992. / Macdonald, D. D. (1992). The point defect model for the passive state. *Journal of the Electrochemical Society*, 139(12), 3434.

Manzoni, A. M., Daoud, H. M., Voelkl, R., Glatzel, U., & Wanderka, N. (2015). Influence of W, Mo and Ti trace elements on the phase separation in Al₈Co₁₇Cr₁₇Cu₈Fe₁₇Ni₃₃ based high entropy alloy. *Ultramicroscopy*, 159, 265-271.

Marcus, P. (1994). On some fundamental factors in the effect of alloying elements on passivation of alloys. *Corrosion science*, 36(12), 2155-2158.

Martin, F. J., Cheek, G. T., O'grady, W. E., & Natishan, P. M. (2005). Impedance studies of the passive film on aluminium. *Corrosion science*, 47(12), 3187-3201.

Miedema, A. R., De Chatel, P. F., & De Boer, F. R. (1980). Cohesion in alloys—fundamentals of a semi-empirical model. *Physica B+ c*, 100(1), 1-28.

Miracle, D. B., & Senkov, O. N. (2017). A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*, 122, 448-511.

Moayed, M. H., Laycock, N. J., & Newman, R. C. (2003). Dependence of the critical pitting temperature on surface roughness. *Corrosion science*, 45(6), 1203-1216.

Murty, B. S., Yeh, J. W., Ranganathan, S., & Bhattacharjee, P. P. (2019). *High-entropy alloys*. Elsevier.

Nascimento, C. B., dos Santos, S. L., Venancio, E. C., & Antunes, R. A. (2020). Exploring the relationship between the surface chemistry and the corrosion behavior of electropolymerized polypyrrole films deposited on the surgical ISO 5832-1 stainless steel. *Surface and Interface Analysis*, 52(10), 635-644.

Nene, S. S., Frank, M., Liu, K., Sinha, S., Mishra, R. S., McWilliams, B. A., & Cho, K. C. (2019). Corrosion-resistant high entropy alloy with high strength and ductility. *Scripta Materialia*, 166, 168-172.

Ningshen, S., Mudali, U. K., Mittal, V. K., & Khatak, H. S. (2007). Semiconducting and passive film properties of nitrogen-containing type 316LN stainless steels. *Corrosion science*, 49(2), 481-496.

Ningshen, S., Mudali, U. K., Mittal, V. K., & Khatak, H. S. (2007). Semiconducting and passive film properties of nitrogen-containing type 316LN stainless steels. *Corrosion science*, 49(2), 481-496.

Nylund, A., & Olefjord, I. (1994). Surface analysis of oxidized aluminium. 1. Hydration of Al_2O_3 and decomposition of $\text{Al}(\text{OH})_3$ in a vacuum as studied by ESCA. *Surface and Interface Analysis*, 21(5), 283-289.

Ogunsanya, I. G., & Hansson, C. M. (2019). The semiconductor properties of passive films and corrosion behavior of stainless steel reinforcing bars in simulated concrete pore solution. *Materialia*, 6, 100321.

Parakh, A., Vaidya, M., Kumar, N., Chetty, R., & Murty, B. S. (2021). Effect of crystal structure and grain size on corrosion properties of AlCoCrFeNi high entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 863, 158056.

Peyrouzet, F., Hachet, D., Soulas, R., Navone, C., Godet, S., & Gorsse, S. (2019). Selective laser melting of Al 0.3 CoCrFeNi high-entropy alloy: printability, microstructure, and mechanical properties. *Jom*, 71, 3443-3451.

Pillis, M. F., de Oliveira, M. C. L., & Antunes, R. A. (2018). Surface chemistry and the corrosion behavior of magnetron sputtered niobium oxide films in sulfuric acid solution. *Applied Surface Science*, 462, 344-352.

Qiu, X. W. (2019). Corrosion behavior of $\text{Al}_2\text{CrFeCoxCuNiTi}$ high-entropy alloy coating in alkaline solution and salt solution. *Results in Physics*, 12, 1737-1741.

Qiu, X. W., & Liu, C. G. (2013). Microstructure and properties of $\text{Al}_2\text{CrFeCoCuTiNix}$ high-entropy alloys prepared by laser cladding. *Journal of Alloys and Compounds*, 553, 216-220.

Qiu, Y., Gibson, M. A., Fraser, H. L., & Birbilis, N. (2015). Corrosion characteristics of high entropy alloys. *Materials science and technology*, 31(10), 1235-1243.

Qiu, Y., Thomas, S., Gibson, M. A., Fraser, H. L., & Birbilis, N. (2017). Corrosion of high entropy alloys. *npj Materials degradation*, 1(1), 1-18.

Qiu, Y., Thomas, S., Gupta, R. K., Gengenbach, T., Jones, R., & Birbilis, N. (2018). A surface study of the native oxide upon a compositionally complex alloy. *Corrosion*, 74(12), 1312-1317.

Qui, Y., Thomas, S., Fabajanic, D., Barlow, A. J., Fraser, H. L., & Birbilis, N. (2019). Microstructural evolution, electrochemical and corrosion properties of Al x CoCrFeNiTi y high entropy alloys. *Mater Des*, 170, 107698.

Reed-Hill, R. E., Abbaschian, R., & Abbaschian, R. (1973). *Physical metallurgy principles* (Vol. 17). New York: Van Nostrand.

Rocha, J. D. L., Pereira, R. D. S., de Oliveira, M. C. L., & Antunes, R. A. (2019). Investigation on the relationship between the surface chemistry and the corrosion resistance of Electrochemically Nitrided AISI 304 stainless steel. *International Journal of corrosion*, 2019.

Rodriguez, A. A., Tylczak, J. H., Gao, M. C., Jablonski, P. D., Detroids, M., Ziomek-Moroz, M., & Hawk, J. A. (2018). Effect of molybdenum on the corrosion behavior of high-entropy alloys CoCrFeNi₂ and CoCrFeNi₂Mo_{0.25} under sodium chloride aqueous conditions. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2018.

Sahu, S., Swanson, O. J., Li, T., Gerard, A. Y., Scully, J. R., & Frankel, G. S. (2020). Localized corrosion behavior of non-equiatomic NiFeCrMnCo multi-principal element alloys. *Electrochimica acta*, 354, 136749.

Santamaria, M., Tranchida, G., & Di Franco, F. (2020). Corrosion resistance of passive films on different stainless steel grades in food and beverage industry. *Corrosion Science*, 173, 108778.

Scully, J. R., Inman, S. B., Gerard, A. Y., Taylor, C. D., Windl, W., Schreiber, D. K., ... & Frankel, G. S. (2020). Controlling the corrosion resistance of multi-principal element alloys. *Scripta Materialia*, 188, 96-101.

Shang, X. L., Wang, Z. J., Wu, Q. F., Wang, J. C., Li, J. J., & Yu, J. K. (2019). Effect of Mo addition on corrosion behavior of high-entropy alloys CoCrFeNiMo x in aqueous environments. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 32, 41-51.

Shang, X., Wang, Z., He, F., Wang, J., Li, J., & Yu, J. (2018). The intrinsic mechanism of corrosion resistance for FCC high entropy alloys. *Science China Technological Sciences*, 61, 189-196.

Shi, Y., Collins, L., Balke, N., Liaw, P. K., & Yang, B. (2018). In-situ electrochemical-AFM study of localized corrosion of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys in chloride solution. *Applied Surface Science*, 439, 533-544.

Shi, Y., Yang, B., Xie, X., Brechtel, J., Dahmen, K. A., & Liaw, P. K. (2017). Corrosion of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys: Al-content and potential scan-rate dependent pitting behavior. *Corrosion Science*, 119, 33-45.

Shuang, S., Ding, Z. Y., Chung, D., Shi, S. Q., & Yang, Y. (2020). Corrosion resistant nanostructured eutectic high entropy alloy. *Corrosion Science*, 164, 108315.

Sim, R. K., Xu, Z., Wu, M. Y., He, A., Chen, D. L., & Li, D. Y. (2022). Microstructure, mechanical properties, corrosion and wear behavior of high-entropy alloy AlCoCrFeNi_x ($x > 0$) and medium-entropy alloy ($x = 0$). *Journal of Materials Science*, 57(25), 11949-11968.

Singh, S., Wanderka, N., Murty, B. S., Glatzel, U., & Banhart, J. (2011). Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy. *Acta Materialia*, 59(1), 182-190.

Smith, W. F., & Hashemi, J. (2013). *Fundamentos de engenharia e ciência dos materiais*. Amgh Editora.

Tong, C. J., Chen, Y. L., Yeh, J. W., Lin, S. J., Chen, S. K., Shun, T. T., ... & Chang, S. Y. (2005). Microstructure characterization of Al_xCoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 36(4), 881-893.

Torbati-Sarraf, H., Shabani, M., Jablonski, P. D., Pataky, G. J., & Poursaeed, A. (2019). The influence of incorporation of Mn on the pitting corrosion performance of CrFeCoNi High Entropy Alloy at different temperatures. *Materials & Design*, 184, 108170.

Tsai, C. W., Chen, Y. L., Tsai, M. H., Yeh, J. W., Shun, T. T., & Chen, S. K. (2009). Deformation and annealing behaviors of high-entropy alloy Al_{0.5}CoCrCuFeNi. *Journal of Alloys and compounds*, 486(1-2), 427-435.

Wallinder, D., Pan, J., Leygraf, C., & Delblanc-Bauer, A. (1998). EIS and XPS study of surface modification of 316LVM stainless steel after passivation. *Corrosion Science*, 41(2), 275-289.

Wang, B., Zhang, L., Su, Y., Xiao, Y., & Liu, J. (2013). Corrosion behavior of 5A05 aluminum alloy in NaCl solution. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 26(5), 581-587.

Wang, C., Yu, J., Yu, Y., Zhao, Y., Zhang, Y., & Han, X. (2020). Comparison of the corrosion and passivity behavior between CrMnFeCoNi and CrFeCoNi coatings prepared by argon arc cladding. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(4), 8482-8496.

- Wang, L., Mercier, D., Zanna, S., Seyeux, A., Laurent-Brocq, M., Perriere, L., ... & Marcus, P. (2020). Study of the surface oxides and corrosion behaviour of an equiatomic CoCrFeMnNi high entropy alloy by XPS and ToF-SIMS. *Corrosion Science*, 167, 108507.
- Wang, W. R., Wang, W. L., Wang, S. C., Tsai, Y. C., Lai, C. H., & Yeh, J. W. (2012). Effects of Al addition on the microstructure and mechanical property of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys. *Intermetallics*, 26, 44-51.
- Wang, W., Qi, W., Xie, L., Yang, X., Li, J., & Zhang, Y. (2019). Microstructure and corrosion behavior of (CoCrFeNi) 95Nb5 high-entropy alloy coating fabricated by plasma spraying. *Materials*, 12(5), 694.
- Wang, X. F., Zhang, Y., Qiao, Y., & Chen, G. L. (2007). Novel microstructure and properties of multicomponent CoCrCuFeNiTi_x alloys. *Intermetallics*, 15(3), 357-362.
- Wang, Y. P., Li, B. S., Ren, M. X., Yang, C., & Fu, H. Z. (2008). Microstructure and compressive properties of AlCrFeCoNi high entropy alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 491(1-2), 154-158.
- Wang, Z. B., Hu, H. X., & Zheng, Y. G. (2018). Synergistic effects of fluoride and chloride on general corrosion behavior of AISI 316 stainless steel and pure titanium in H₂SO₄ solutions. *Corrosion Science*, 130, 203-217.
- Wong, S. K., Shun, T. T., Chang, C. H., & Lee, C. F. (2018). Microstructures and properties of Al_{0.3}CoCrFeNiMn_x high-entropy alloys. *Materials Chemistry and Physics*, 210, 146-151.
- Wu, J. M., Lin, S. J., Yeh, J. W., Chen, S. K., Huang, Y. S., & Chen, H. C. (2006). Adhesive wear behavior of Al_xCoCrCuFeNi high-entropy alloys as a function of aluminum content. *Wear*, 261(5-6), 513-519.
- Yan, X., Guo, H., Yang, W., Pang, S., Wang, Q., Liu, Y., ... & Zhang, T. (2021). Al_{0.3}Cr_xFeCoNi high-entropy alloys with high corrosion resistance and good mechanical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 860, 158436.
- Yang, J., Wu, J., Zhang, C. Y., Zhang, S. D., Yang, B. J., Emori, W., & Wang, J. Q. (2020). Effects of Mn on the electrochemical corrosion and passivation behavior of CoFeNiMnCr high-entropy alloy system in H₂SO₄ solution. *Journal of Alloys and Compounds*, 819, 152943.
- Yang, S., Lu, J., Xing, F., Zhang, L., & Zhong, Y. (2020). Revisit the VEC rule in high entropy alloys (HEAs) with high-throughput CALPHAD approach and its applications for material design-A case study with Al-Co-Cr-Fe-Ni system. *Acta Materialia*, 192, 11-19.

- Yang, S., Yu, W., Liu, T., Li, C., Zhang, Y., & Qu, Y. (2019). Effect of Cr content on corrosion behavior of AlCr_xFeNi₂Cu₁₋₆ high entropy alloys. *Materials Research Express*, 6(7), 076501.
- Yang, X., & Zhang, Y. (2012). Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys. *Materials Chemistry and Physics*, 132(2-3), 233-238.
- Yang, Y., Cheng, J., Liu, S., Wang, H., & Dong, P. (2019). Effect of NaAlO₂ sealing on corrosion resistance of 2024 aluminum alloy anodized film. *Materials and Corrosion*, 70(1), 120-127.
- Yeh, J. W. (2013). Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys. *Jom*, 65(12), 1759-1771.
- Yeh, J. W. (2015). Physical metallurgy of high-entropy alloys. *Jom*, 67(10), 2254-2261.
- Yeh, J. W. (2016). Overview of high-entropy alloys. In *High-Entropy Alloys* (pp. 1-19). Springer, Cham.
- Yeh, J. W., Chen, S. K., Lin, S. J., Gan, J. Y., Chin, T. S., Shun, T. T., ... & Chang, S. Y. (2004). Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced engineering materials*, 6(5), 299-303.
- Yeh, J. W., Chen, Y. L., Lin, S. J., & Chen, S. K. (2007). High-entropy alloys—a new era of exploitation. In *Materials science forum* (Vol. 560, pp. 1-9). Trans Tech Publications Ltd.
- Yu, Y., Shironita, S., Souma, K., & Umeda, M. (2018). Effect of chromium content on the corrosion resistance of ferritic stainless steels in sulfuric acid solution. *Heliyon*, 4(11), e00958.
- Zhang, Q., Xu, Y., & Wang, X. (2004). The electrochemical behavior of Ni (OH)₂ in KOH solution containing aluminum hydroxide. *Materials chemistry and physics*, 86(2-3), 293-297.
- Zhang, Y., Zhou, Y. J., Lin, J. P., Chen, G. L., & Liaw, P. K. (2008). Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys. *Advanced engineering materials*, 10(6), 534-538.
- Zhang, Y., Zuo, T. T., Tang, Z., Gao, M. C., Dahmen, K. A., Liaw, P. K., & Lu, Z. P. (2014). Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Progress in materials science*, 61, 1-93.
- Zhao, R. F., Ren, B., Cai, B., Liu, Z. X., Zhang, G. P., & Zhang, J. J. (2019). Corrosion behavior of CoxCrCuFeMnNi high-entropy alloys prepared by hot pressing sintered in 3.5% NaCl solution. *Results in Physics*, 15, 102667.

Zheng, H., Chen, R., Qin, G., Li, X., Su, Y., Ding, H., ... & Fu, H. (2020). Microstructure evolution, Cu segregation and tensile properties of CoCrFeNiCu high entropy alloy during directional solidification. *Journal of Materials Science & Technology*, 38, 19-27.

Zuo, Y., Wang, S., Tang, Y., & Zhou, Y. (2015). The inhibition of sodium oleate for pitting corrosion of aluminum alloy 2024 in 0.1 mol L⁻¹ NaCl solution. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 26, 1656-1663.

APÊNDICE A

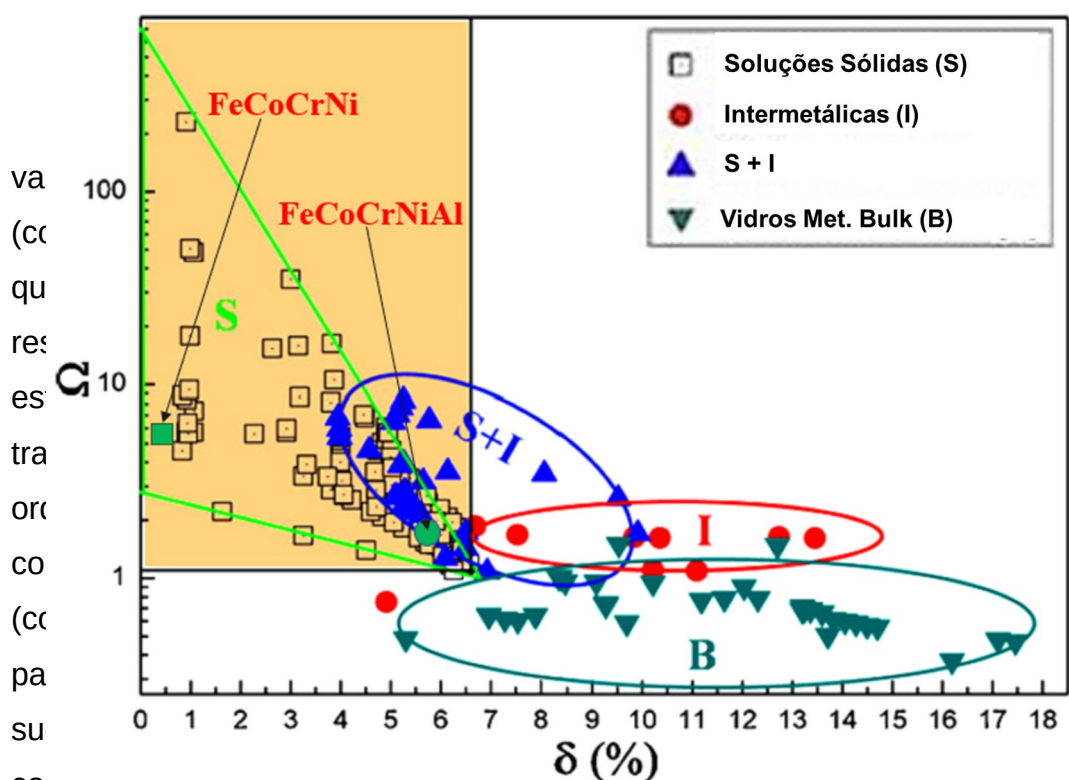
Os cálculos teóricos para formulação das duas ligas de alta entropia no presente trabalho é apresentada na Tabela 5. Os parâmetros calculados foram a entalpia de mistura (ΔH_{mix}), entropia de mistura (ΔS_{mix}), capacidade de formação de soluções sólidas (Ω), diferença de raios atômicos (δ), temperatura de fusão (T_f) e concentração de elétrons de valência da liga (VEC_T). Para isso foram usadas as equações 2, 6 a 11 do item 3.2 da revisão bibliográfica. Tais valores apresentados na Tabela 5 variam quando comparados a outros grupos de pesquisa devido a fonte de dados utilizada, estratégias de aproximação, etc.

Segundo Zhang et al. (2008), em função do mapeamento de fases mostrada na Figura 3, LAE com fases com solução sólida não-ordenada podem ser obtidas quando o parâmetro ΔH_{mix} estiver dentro da faixa $-15 < \Delta H_{\text{mix}} < 5$ KJ/mol e quando o parâmetro $\delta < 5\%$. Uma mistura de solução sólida não-ordenada e solução sólida ordenada pode ser obtida quando ΔH_{mix} estiver dentro da faixa $-20 < \Delta H_{\text{mix}} < 0$ KJ/mol e o parâmetro δ estiver dentro da faixa de $4,5\% < \delta < \sim 6,8\%$. Dentro deste mapeamento, os parâmetros termodinâmicos da LAE-1 apontam para a formação apenas de uma solução sólida não-ordenada. No entanto, os parâmetros da LAE 2 apontam para a formação de uma mistura de soluções sólidas não-ordenadas e ordenadas. Nesta análise, segundo Miedema et al. (1980), a entalpia de mistura ΔH_{mix} em ligas líquidas pode afetar notavelmente a formação de fases em sistema binários e sistemas multicomponentes. Quando o valor de ΔH_{mix} é próximo de zero, tal como a liga LAE 1 ($\Delta H_{\text{mix}} = -3,75$ KJ/mol), os diferentes elementos se distribuem aleatoriamente na liga, e são formadas fases em solução sólida não-ordenada estáveis. Quando ΔH_{mix} aumenta para valores mais negativos, a formação de soluções sólidas é desestabilizada, tal como observada para a liga LAE 2 ($\Delta H_{\text{mix}} = -12,32$ KJ/mol) levando à formação de uma mistura de soluções ordenadas e não ordenadas, já valores mais negativos de ΔH_{mix} podem formar fases intermetálicas. Valores absolutos de ΔH_{mix} positivos e negativos têm o mesmo efeito de restringir a formação de soluções sólidas.

Outra forma de se prever a formação de fases em solução sólida é através do parâmetro Ω em função de δ , conforme Zhang et al. (2014) e observada na Figura 34. Pode-se notar que soluções sólidas não-ordenadas e ordenadas, de forma geral, são obtidas quando $\Omega > 1,1$ e $\delta < 6,6\%$, e, a mistura de soluções sólidas com fases

intermetálicas podem ser obtidas quando Ω estiver na faixa de ~ 1 a ~ 10 , e δ dentro da faixa de 4 a $\sim 9,5$. No presente estudo, a LAE 1 ($\Omega = 5,74$ e $\delta = 0,3\%$) e a LAE 2 ($\Omega = 1,83$ e $\delta = 5,78\%$) encontram-se dentro da faixa $\Omega > 1,1$ e $\delta < 6,6\%$, sugerindo a formação de fases com solução sólida não-ordenada e ordenada. Segundo Kittel (1996), o parâmetro Ω , baseado em aproximações quase-químicas, sugere que todos os átomos devem ocupar aleatoriamente os sítios das redes cristalinas, de forma que cada átomo do multielemento pode ser observado como elemento soluto para formar uma solução sólida. No entanto, o parâmetro Ω é afetado pelo efeito das diferenças de tamanhos atômicos, δ , tal como mostrado na Figura 34. Assim, grandes diferenças no tamanho atômico dos componentes multielementos causarão grandes distorções na rede cristalina da liga e corresponderão a aumentos na energia de deformação, resultando em um aumento na energia livre da liga o qual reduzirá a estabilidade da solução sólida.

Figura 34: Mapa adaptado para previsão de fases em diferentes ligas, soluções sólidas não-ordenadas e ordenadas (S), mistura de fases ordenadas e fases intermetálicas (S+I) e vidros metálicos de grande volume (B) baseados na correlação parâmetro Ω e diferença de raios atômicos δ .



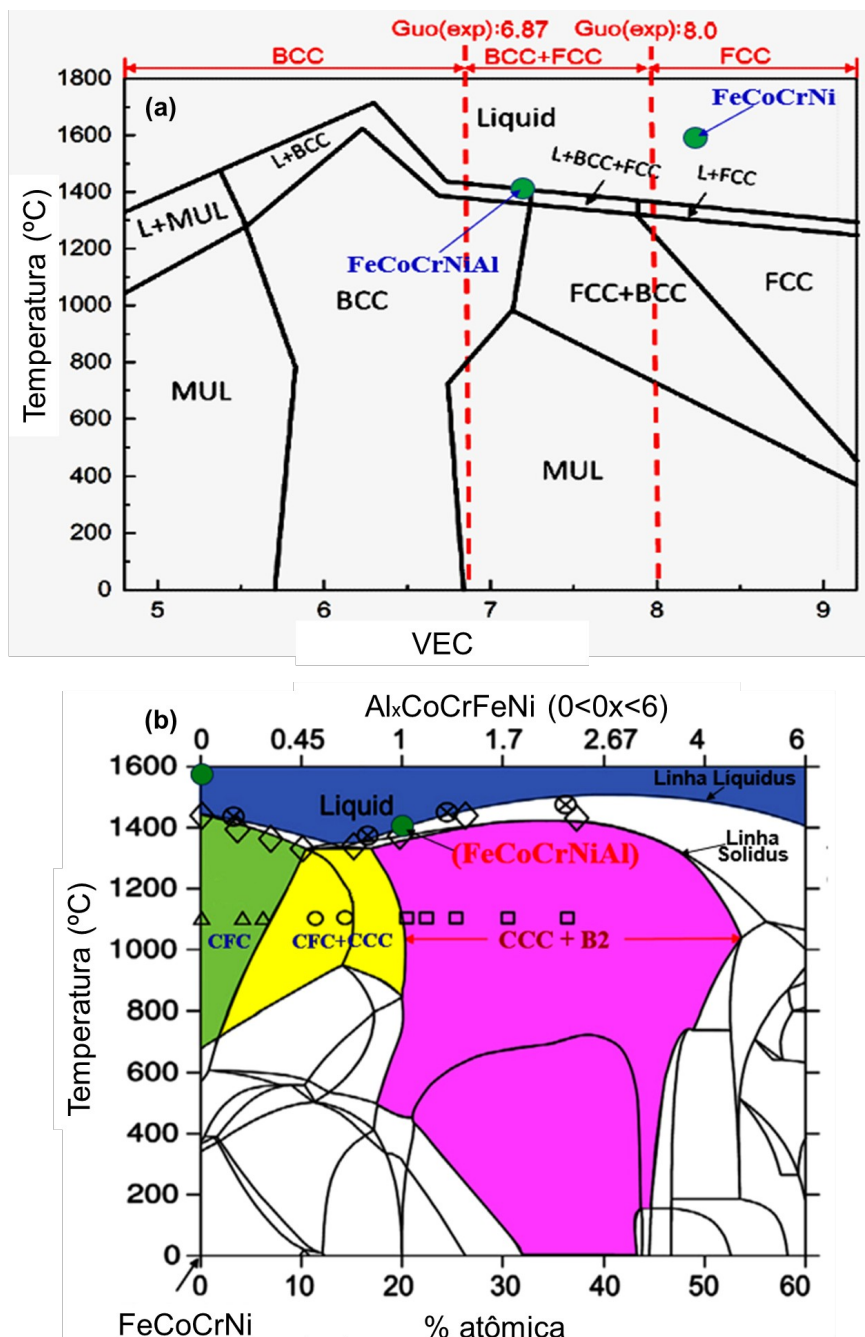
com estrutura CCC das ligas com VEC superior a valores intermediários de VEC (6,86 a 8,0) incluiriam uma mistura das duas estruturas (CFC + CCC). No presente estudo a LAE 1 apresentou uma VEC = 8,25 confirmando uma estrutura

CFC. Já a LAE 2 exibe uma $VEC = 7,2$, segundo a sugestão de Guo et al. (2011), tal liga deveria exibir a coexistência de fases com estruturas CFC + CCC. No entanto, pelas correlações ΔH_{mix} versus δ e Ω versus δ , a previsão é de se obter uma mistura de fases com estruturas CCC + B2, de forma que o parâmetro VEC é limitado para prever fases ordenadas tipo B2 com estrutura CCC. Segundo Yang et al. (2020) as limitações do parâmetro VEC podem ser associadas a: i) ao efeito da temperatura, visto que o valor de VEC pode ser alterado em diferentes temperaturas; ii) os limites fixos do VEC variam significativamente dependendo dos tipos e concentrações dos elementos envolvidos e do grau de distorções da rede cristalina, assim, os limites poderiam tornar-se uma faixa ao invés de um valor fixo; iii) não leva em consideração a formação de compostos intermetálicos ou fases amorfas, além da premissa de que soluções sólidas são os únicos produtos de ligas de alta entropia; iv) válida apenas para ligas de alta entropia contendo principalmente elementos de metal de transição 3d ou 4d; e, v) considera apenas dados experimentais de quantidades limitadas de composições equiatômicas ou semiequiatômicas.

A fim de contornar essas limitações Yang et al. (2020) estudou o conceito VEC através da Thermo-Calc e PANHEA da Pandat utilizando o banco de dados TCHEA para produzir o diagrama VEC & Temperatura para o sistema Fe-Co-Cr-Ni-Al (Figura 35.a) e o diagrama de fases pseudo-binário FeCoCrNi-60%Al (Figura 35.b), usando dados experimentais. Na Figura 35.a (VEC & Temperatura) observa-se que as fases CCC são estáveis em torno de $5,4 \leq VEC \leq 7,2$, havendo a coexistência de fases em torno de $6,7 \leq VEC \leq 8$ e fases simples CFC com $VEC \geq 8$ para altas temperaturas e com ligeiras variações do VEC com aumento da temperatura desde a temperatura ambiente. O mesmo comportamento é observado no diagrama pseu-binário FeCoCrNi-60%Al (Figura 35.b). Em ambos os diagramas, a liga LAE 1 com $VEC = 8,25$, encontra-se na faixa VEC e extensão do campo de fase para obter a fase com estrutura CFC. Já a LAE 2 com $VEC = 7,2$, encontra-se quase no limite da faixa VEC e extensão do campo de fases com estrutura CCC. Neste caso, na estrutura CCC são envolvidas a solução sólida não-ordenada (A2) e solução sólida ordenada (B2). Assim, esses estudos de simulação têm uma boa concordância da correlação VEC com a previsão de estruturas para as ligas estudadas no presente trabalho. No entanto, observa-se que as temperaturas de fusão de ambos os diagramas simulados exibem variação significativa com a temperatura de

fusão teórica da liga LAE 1 e ligeira variação com a LAE 2, tal como observado na

Tabela 7 Figura 35: Diagrama VEC-Temperatura para o sistema Fe-Co-Cr-Ni-Al, onde (MUL = liga multicomponente), e, (2.d) Diagrama pseudo-binário para o sistema FeCoCrNi – 60%at.Al



APÊNDICE B

Para a LAE 1, os níveis de núcleo Co 2p_{3/2}, Cr 2p_{3/2}, Fe 2p_{3/2} e Ni 2p_{3/2} são mostrados na Figura 36. Para a LAE 2, os espectros de alta resolução são mostrados na Figura 37, sendo incluso o nível de núcleo Al 2p.

Figura 36: Espectros de alta resolução obtidos após imersão em solução de NaCl 3,5% em massa à temperatura ambiente para o filme passivo formado na superfície da LAE 1, onde: a) Co 2p_{3/2}, b) Cr 2p_{3/2}, c) Fe 2p_{3/2} e d) Ni 2p_{3/2}.

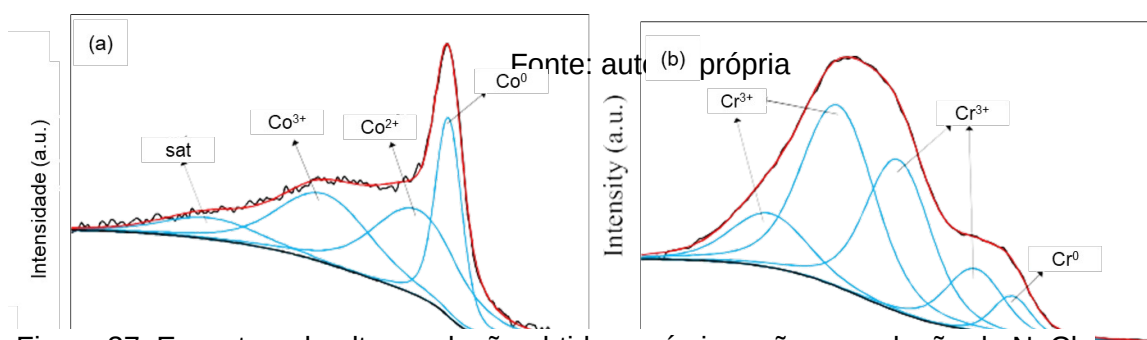
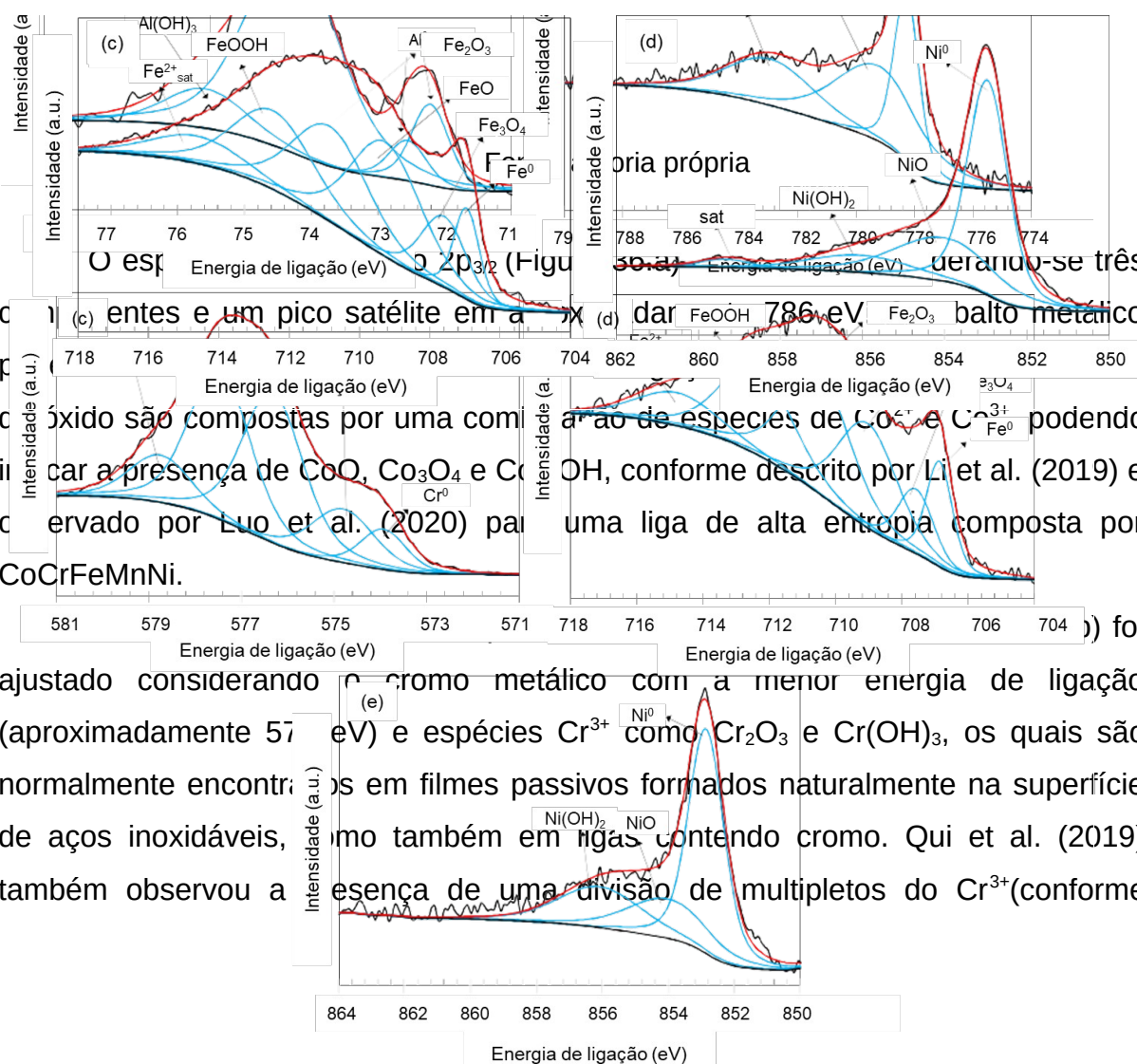


Figura 37: Espectros de alta resolução obtidos após imersão em solução de NaCl 3,5% em massa à temperatura ambiente para o filme passivo formado na superfície da LAE 2, onde: a) Al 2p, b) Co 2p_{3/2}, c) Cr 2p_{3/2}, d) Fe 2p_{3/2} e e) Ni 2p_{3/2}.



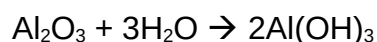
também citado no tópico anterior). Para Qiu et al. (2018), há algumas controvérsias em relação ao componente metálico fazer parte de filmes passivos em ligas de alta entropia, já que é provável que a radiação de raios X possa atingir o substrato metálico abaixo do filme de óxido e sua contribuição para as medições não devem ser descartadas.

Para o nível de núcleo Fe 2p_{3/2}, o espectro foi deconvoluído em cinco linhas fotoeletrônicas principais e um pico satélite em aproximadamente 715 eV, conforme exibido na Figura 36.c. O ferro metálico (Fe⁰) é atribuído aos componentes de menor energia de ligação, apresentando um valor de aproximadamente 707 eV. As espécies oxidadas de ferro foram identificadas como Fe₃O₄, FeO, Fe₂O₃ e FeOOH, exibindo uma composição que contempla as espécies Fe²⁺ e Fe³⁺, como também relatado por Lochynski et al. (2017). As espécies FeO e Fe₂O₃ são os principais compostos de ferro presentes na camada mais externa do filme passivo.

O espectro de alta resolução para o Ni 2p_{3/2} foi deconvoluído em três linhas fotoeletrônicas principais e um pico satélite (energia de ligação de aproximadamente 859 eV), conforme apresentado na Figura 36.d. O níquel metálico (Ni⁰) foi a principal espécie de níquel observada. Alguns pontos importantes sobre o espectro de alta resolução do níquel foram apresentados no tópico anterior. A principal espécie de níquel oxidado foi o NiO (aproximadamente 854 eV), enquanto que uma fração relativamente menor de Ni(OH)₂ foi encontrada em aproximadamente 856 eV.

Ao se adicionar alumínio à liga de alta entropia 2, a composição do filme passivo foi alterada (tal como também observado para os espectros de alta resolução para a condição ao ar). O filme passivo da LAE 1 é composto por diferentes óxidos/hidróxidos como: Cr₂O₃, Cr(OH)₃, Fe₃O₄, FeO, Fe₂O₃, FeOOH, CoO, Co₃O₄, CoOOH, NiO e Ni(OH)₂. Além destes compostos, espécies de alumínio oxidado também integram o filme passivo formado na LAE 2, conforme apresentado no espectro de alta resolução deconvoluído de Al 2p na Figura 37.a. O alumínio metálico (Al⁰) exibe um típico duplete com componentes spin-órbita pouco espaçados, enquanto que o Al₂O₃ apresentou o pico da maior espécie oxidada com energia de ligação de aproximadamente 74 eV, e o hidróxido de alumínio também estava presente com uma menor fração do filme passivo. As posições dos picos apresentadas são similares às encontradas por Yang et al. (2019) e Zuo et al. (2015). O filme passivo formado de forma natural na superfície de ligas de alumínio segue a reação expressa na Equação 17, segundo Kharitonov et al. (2019). A

hidratação da camada de Al_2O_3 durante o período de imersão em solução de NaCl 3,5% em massa leva à formação de $\text{Al}(\text{OH})_3$, conforme apresentado por Nylund e Olefjord (2014) na Equação 18.



O espectro de alta resolução obtido para o Co $2p_{3/2}$ é mostrado na Figura 37.b, onde também pode-se observar uma semelhança com os resultados obtidos para a LAE 1, sendo o mesmo composto por uma combinação de Co^{2+} e Co^{3+} como as principais espécies oxidadas. Os espectros para Cr $2p_{3/2}$ (Figura 37.c) e a Fe $2p_{3/2}$ (Figura 37.d) foram deconvoluídos considerando os mesmos componentes atribuídos a liga de alta entropia composta por CoCrFeNi (LAE 1). O espectro para o Ni $2p_{3/2}$ exibido na Figura 37.e, é composto por níquel metálico, óxido de níquel e hidróxido de níquel, apresentando uma maior fração de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ quando comparado à LAE 1.