

O efeito da modificação do raio atômico nos parâmetros topológicos de ligas de alta entropia

Rafael Basílio Pires Nonato

Universidade de Sorocaba (UNISO), Sorocaba – SP,
e Instituto Federal de Santa Catarina (IFSC), Chapecó – SC

Thomaz Augusto Guisard Restivo

Universidade de Sorocaba (UNISO), Sorocaba – SP

RESUMO

Os raios atômicos dos elementos envolvidos na composição de ligas metálicas, especialmente ligas de alta entropia (HEAs), mudam devido à interação local específica entre os átomos. Este fato leva a uma atualização nos raios atômicos dos elementos envolvidos que depende dos constituintes da liga. Esta atualização reflete uma previsão mais realista do comportamento da liga. Neste particular, uma das abordagens mais difundidas em termos de design de HEAs é a paramétrica. Portanto, neste artigo calculamos parâmetros topológicos de HEAs considerando duas condições: (a) raios atômicos como metais puros (sem modificação de raios atômicos); (b) raios atômicos no contexto das ligas projetadas (com modificação dos raios atômicos). Ambos os resultados são comparados para analisar o impacto da atualização dos raios nos HEAs projetados. O primeiro é calculado através do software DIAMOY 2.0, e o segundo é obtido através do DIAMOY 3.0. Ao comparar as condições antes e depois da modificação dos raios atômicos, os resultados mostram que os parâmetros topológicos aumentaram até 330%, o que tornou os estados dos parâmetros inadequados para formar solução sólida.

Palavras-chave: Ligas de alta entropia, Ligas multicomponentes, Projeto de liga, Raio atômico.

1 INTRODUÇÃO

Uma grande variedade de materiais foi desenvolvida por pesquisadores de todo o mundo com o objetivo de dar respostas aos mais diversos tipos de demandas. Visivelmente, entre as principais preocupações sobre um material, as propriedades são aqui destacadas. As propriedades de um material afetam diretamente o seu desempenho e são consequência da sua estrutura, que, por sua vez, depende dos processos de fabricação empregados na obtenção do referido material. No contexto dos materiais metálicos, eles podem ser classificados como metais puros ou ligas metálicas. Embora a primeira classe possa representar a solução em muitas situações práticas, elas geralmente apresentam propriedades limitadas (o que restringe sua aplicação) (RAZUAN *et al.*, 2013). Uma alternativa comumente aplicada são as ligas tradicionais, constituídas por um ou dois elementos principais (SHUN *et al.*, 2012).

As ligas multicomponentes, que contém três ou mais elementos principais, ampliam a lista de possíveis soluções para requisitos mais complexos (VARGAS-OSORIO *et al.*, 2023). Em termos de estrutura, podem apresentar compostos intermetálicos associados a microestruturas complexas, resultando

em propriedades indesejáveis. Estas ligas multicomponentes comumente apresentam compostos intersticiais (fases de Hagg). Sob condições de não equilíbrio, alguns destes compostos formam vidros metálicos.

Visando formar soluções sólidas sem compostos intermetálicos, foram então propostas ligas de alta entropia (HEAs). O escopo do projeto dos HEAs abrange pelo menos 5 a 13 elementos principais (com fração molar de 5 a 35%). Os elementos residuais possuem fração molar inferior a 5%. No processo de solidificação, os HEAs apresentam elevados efeitos entrópicos (que tendem a induzir soluções sólidas simples) (CARLUCCI *et al.*, 2024).

A grande variedade de AES possíveis inviabiliza a tarefa de obtenção de todas elas (CANTOR, 2014). Portanto, quatro abordagens principais são comumente aplicadas para projetar HEAs: (a) aprendizado de máquina, que é uma ferramenta computacional para explorar estatisticamente o espaço de design (BUTLER *et al.*, 2018) (b) diagramas de fases de cálculo (CALPHAD) (ZHANG *et al.*, 2018) (b) diagramas de fase de cálculo (CALPHAD) (ZHANG *et al.*, 2018) ., 2012) (ZHANG *et al.*, 2014); (c) simulações de dinâmica molecular (MD) (GAO; ALMAN, 2013) (XIE *et al.*, 2013); (d) abordagem paramétrica, na qual é aplicado um conjunto de parâmetros e critérios (TAZUDDIN *et al.*, 2016) (TAZUDDIN *et al.*, 2017).

O foco deste artigo está na abordagem paramétrica (cálculos ab-initio ou de primeiros princípios), que consiste em calcular um conjunto de parâmetros e observar alguns critérios. O principal objetivo desta abordagem é prever se a liga resultante será uma solução sólida, amorfa ou terá compostos intermetálicos. As leis da física quântica são a base dos parâmetros e critérios existentes. A abordagem paramétrica apresenta uma grande variedade de parâmetros e critérios, em que alguns deles são selecionados de acordo com a AES específica a ser projetada. Diante disso, existe uma relativa dificuldade em selecionar o conjunto de parâmetros e critérios mais adequados para atingir a estabilidade da solução sólida. Esta dificuldade é muitas vezes superada pela seleção dos mais relevantes e frequentemente relatados na literatura. A referida abordagem não necessita de dados experimentais e possui alta capacidade preditiva. Por outro lado, possui um alto custo computacional devido à necessidade de escanear um grande espaço de projeto.

No contexto da abordagem paramétrica, alguns parâmetros topológicos incluem os raios atômicos dos elementos envolvidos em sua formulação. Comumente, os raios atômicos dos elementos envolvidos são considerados como os valores apresentados nos metais puros. Porém, nas ligas, há uma mudança do ambiente eletrônico local, implicando uma modificação dos raios atômicos. Este tipo de modificação é relevante para a formação de compostos amorfos, cristalinos e intermetálicos porque a atualização dos raios influencia a distorção da rede (HU *et al.*, 2017).

Diante disso, os parâmetros topológicos dos HEAs são calculados neste artigo observando duas situações distintas: (a) raios atômicos dos metais puros envolvidos (sem modificação dos raios atômicos); (b) raios atômicos no contexto do ambiente das ligas projetadas (com modificação dos raios atômicos). Os



resultados de ambas as situações são então comparados para analisar o impacto da modificação dos raios nos HEAs projetados. A primeira situação é calculada através do software DIAMOY 2.0 (NONATO; RESTIVO, 2023), e a segunda é obtida através do software DIAMOY 3.0 atualizado.

2 CÁLCULO DOS PARÂMETROS SEM MODIFICAÇÃO (COMO EM METAIS PUROS)

Este cálculo é extraído de (NONATO; RESTIVO, 2023), no qual são calculados os seguintes parâmetros relacionados aos raios dos elementos: (a) diferença de raios atômicos; (b) raio atômico médio; (c) polidispersão de raios atômicos; e (d) discrepância topológica. Os dados de entrada foram digitados no software DIAMOY 2.0 e dele foram extraídos sete dados de saída para cada liga. As ligas metálicas 6 e 4 (RESTIVO; RESTIVO, 2021) foram submetidas ao cálculo no DIAMOY 2.0, obtendo-se os resultados encontrados na Figura 1 e Figura 2, respectivamente.

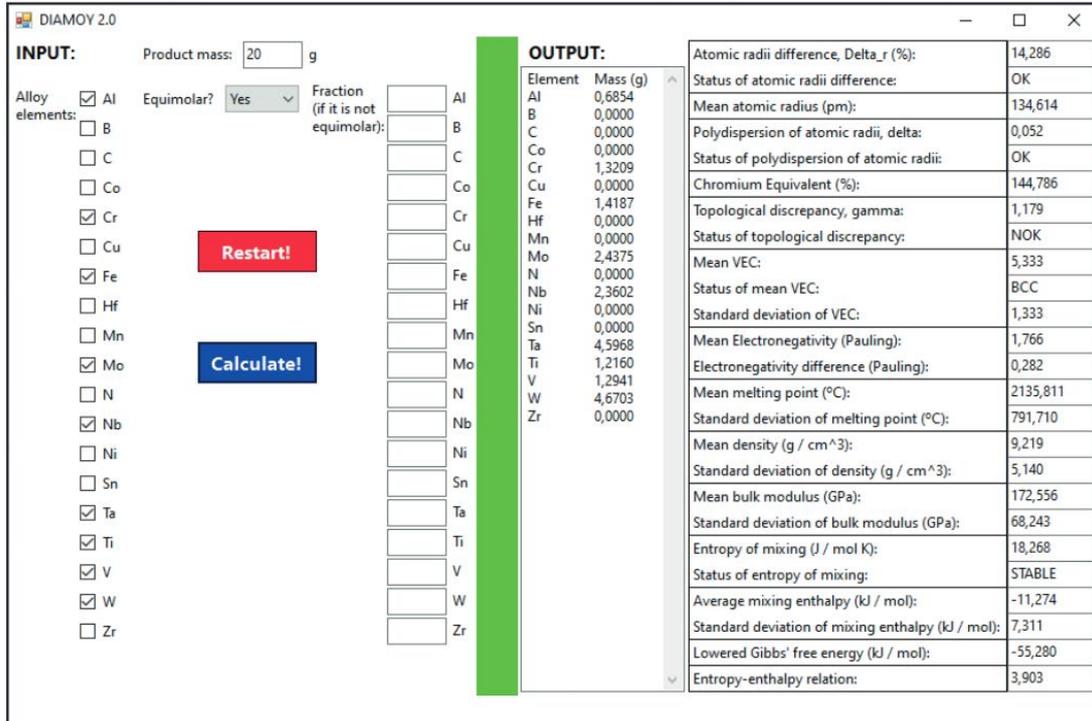
Além dos quatro parâmetros, também foram definidos três status: (a) status da diferença de raios atômicos; (b) status de polidispersão de raios atômicos; e (c) status de discrepância topológica. Embora as telas da Figura 1 e Figura 2 mostrem vinte parâmetros e cinco status, neste artigo o foco está nos quatro parâmetros e três status já mencionados porque apenas esses quatro parâmetros são função dos raios atômicos. Para facilitar a visualização, Tab. 1 apresenta apenas as informações referidas para as ligas 6 e 4.

Tabela 1: Quatro parâmetros e três status para as ligas 6 e 4 antes da modificação dos raios (BRM).

Dados de entrada	Liga 6, A6	Liga 4, A4
Diferença de raios atômicos, <i>ARD</i> , (%)	14.286	14.286
Status da diferença de raios atômicos, <i>SARD</i> , (<i>OK/NOK</i>)	<i>OK</i>	<i>OK</i>
Raio atômico médio, <i>MAR</i> , (<i>pm</i>)	134.614	132.027
Polidispersão de raio atômico, <i>PDAR</i>	0.052	0.059
Status da polidispersão de raios atômicos, <i>SPAR</i> , (<i>OK/NOK</i>)	<i>OK</i>	<i>OK</i>
Discrepância topológica, <i>TD</i>	1.179	1.181
Status da discrepância topológica, <i>STD</i> , (<i>OK/NOK</i>)	<i>NOK</i>	<i>NOK</i>

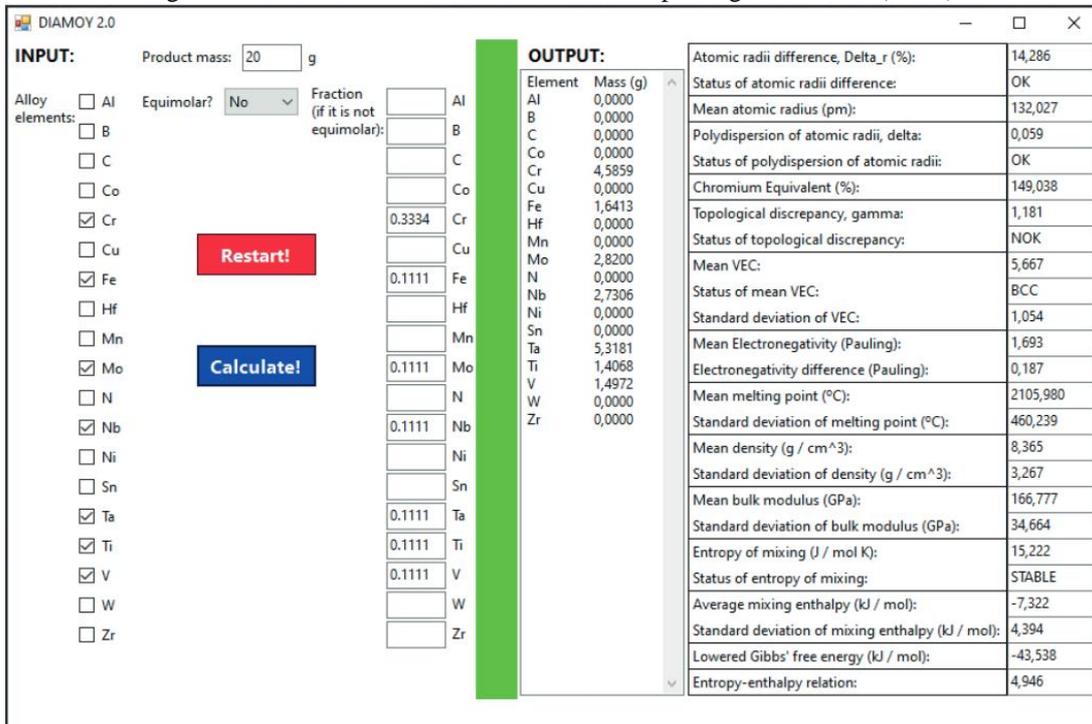
Fonte: autoria própria (2024)

Figura 1: Tela do DIAMOY 2.0 com resultados para liga metálica 6 (BRM).



Fonte: NONATO; RESTIVO, 2023.

Figura 2: Tela do DIAMOY 2.0 com resultados para liga metálica 4 (BRM).



Fonte: NONATO; RESTIVO, 2023.

3 CÁLCULO DOS PARÂMETROS MODIFICADOS (EM LIGAS)

Com a implementação da modificação dos raios, o cálculo via software DIAMOY 3.0 apresenta os resultados mostrados na Tab. 2 para as ligas 6 e 4, no que se refere aos parâmetros e estados selecionados. A Figura 3 e Figura 4 apresentam as telas do software DIAMOY 3.0 para as ligas 6 e 4, respectivamente.

Tabela 2: Quatro parâmetros e três status para ligas 6 e 4 após modificação de raios (ARM).

Dados de entrada	Liga 6	Liga 4
Diferença de raios atômicos, <i>ARD</i> , (%)	51.720	51.720
Status da diferença de raios atômicos, <i>SARD</i> , (<i>OK/NOK</i>)	<i>NOK</i>	<i>NOK</i>
Raio atômico médio, <i>MAR</i> , (<i>pm</i>)	135.924	133.683
Polidispersão de raio atômico, <i>PAR</i>	0.224	0.204
Status da polidispersão de raios atômicos, <i>SPAR</i> , (<i>OK/NOK</i>)	<i>NOK</i>	<i>NOK</i>
Discrepância topológica, <i>TD</i>	2.237	2.189
Status da discrepância topológica, <i>STD</i> , (<i>OK/NOK</i>)	<i>NOK</i>	<i>NOK</i>

Fonte: autoria própria (2024)

Figura 3: Tela do DIAMOY 3.0 com resultados para liga metálica 6 (ARM).

The screenshot shows the DIAMOY 3.0 software interface. On the left, the 'INPUT' section includes a 'Product mass' field set to 20 g, and checkboxes for alloy elements: Al, B, C, Co, Cr, Cu, Fe, Hf, Mn, Mo, N, Nb, Ni, Sn, Ta, Ti, V, W, and Zr. There are also dropdown menus for 'Equimolar?' and 'Radius modification due to alloying?'. A red 'Restart!' button and a blue 'Calculate!' button are visible. In the center, a vertical green bar highlights the 'Element' column of the output table. On the right, the 'OUTPUT' section displays a table of calculated parameters.

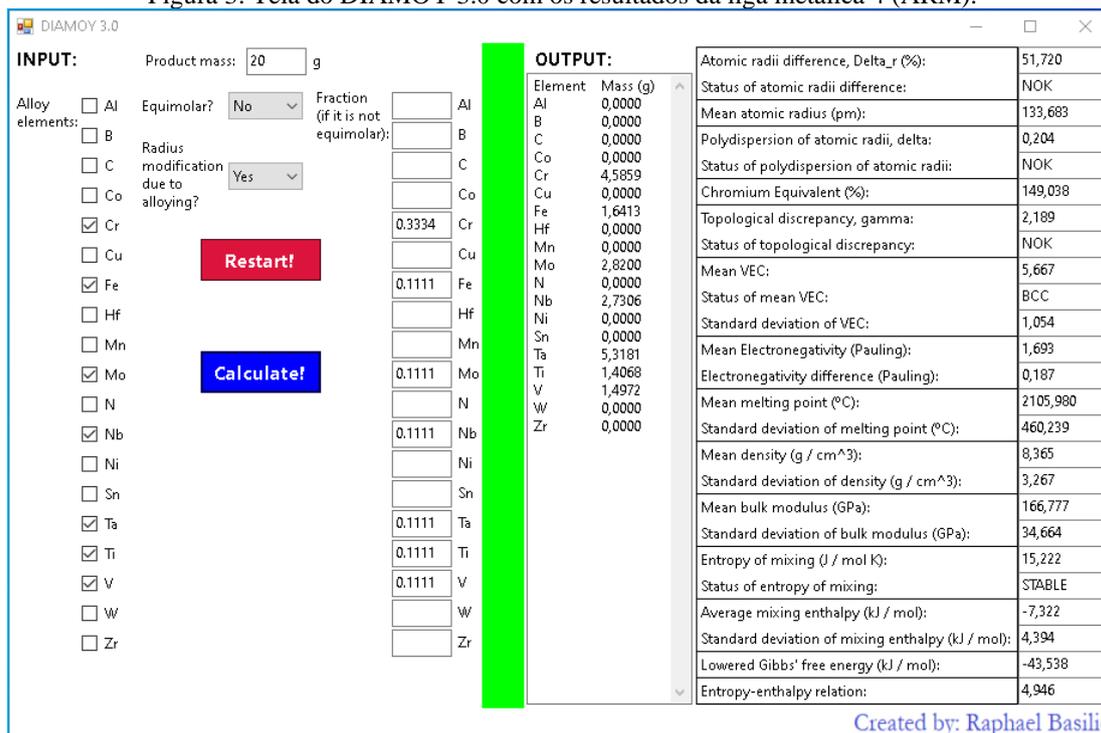
Element	Mass (g)
Al	0,6854
B	0,0000
C	0,0000
Co	0,0000
Cr	1,3209
Cu	0,0000
Fe	1,4187
Hf	0,0000
Mn	0,0000
Mo	2,4375
N	0,0000
Nb	2,3602
Ni	0,0000
Sn	0,0000
Ta	4,5968
Ti	1,2160
V	1,2941
W	4,6703
Zr	0,0000

Atomic radii difference, Delta_r (%):	51,720
Status of atomic radii difference:	NOK
Mean atomic radius (pm):	135,924
Polydispersion of atomic radii, delta:	0,224
Status of polydispersion of atomic radii:	NOK
Chromium Equivalent (%):	144,786
Topological discrepancy, gamma:	2,237
Status of topological discrepancy:	NOK
Mean VEC:	5,333
Status of mean VEC:	BCC
Standard deviation of VEC:	1,333
Mean Electronegativity (Pauling):	1,766
Electronegativity difference (Pauling):	0,282
Mean melting point (°C):	2135,811
Standard deviation of melting point (°C):	791,710
Mean density (g / cm ³):	9,219
Standard deviation of density (g / cm ³):	5,140
Mean bulk modulus (GPa):	172,556
Standard deviation of bulk modulus (GPa):	68,243
Entropy of mixing (J / mol K):	18,268
Status of entropy of mixing:	STABLE
Average mixing enthalpy (kJ / mol):	-11,274
Standard deviation of mixing enthalpy (kJ / mol):	7,311
Lowered Gibbs' free energy (kJ / mol):	-55,280
Entropy-enthalpy relation:	3,903

Created by: Raphael Basilio

Fonte: autoria própria (2024)

Figura 3: Tela do DIAMOY 3.0 com os resultados da liga metálica 4 (ARM).



Fonte: autoria própria (2024)

4 DISCUSSÃO

Os resultados para as ligas 6 e 4 são mostrados simultaneamente na Tab. 3. Ao observar os resultados do DIAMOY 2.0 (antes da modificação dos raios) e do DIAMOY 3.0 (após a modificação dos raios), todos os parâmetros aumentaram. Conseqüentemente, agora todos os status estão com o status “NOK”.

A primeira coluna refere-se aos parâmetros e status em sua forma abreviada. As próximas três colunas referem-se à liga 6 (antes da modificação dos raios, após a modificação dos raios e o erro relativo percentual entre “antes” e “depois” da modificação dos raios). As últimas três colunas referem-se analogamente à liga 4.

Tabela 3: Comparação dos parâmetros e status das ligas 6 e 4 antes (BRM) e depois (ARM) da modificação dos raios. *NA significa não aplicável.

Dados de entrada	A6 (BRM)	A6 (BRAÇO)	A6 (%)	A4 (BRM)	A4 (BRAÇO)	A4 (%)
ARDE (%)	14.286	51.720	262.033	14.286	51.720	262.033
SARD (OK/NOK)	OK	NOK	NA*	OK	NOK	NA*
MAR (pm)	134.614	135.924	0.973	132.027	133.683	1.254
PAR	0.052	0.224	330.769	0.059	0.204	245.763
ESPAR (OK/NOK)	OK	NOK	NA*	OK	NOK	NA*
DT	1.179	2.237	89.737	1.181	2.189	85.351
DST (OK/NOK)	NOK	NOK	NA*	NOK	NOK	NA*

Fonte: autoria própria (2024)



No caso do parâmetro “diferença de raios atômicos, ARD (%)”, agora a primeira regra de Hume-Rothery é violada, o que faz com que as ligas 6 e 4 não formem uma solução sólida estável. A comparação entre antes e depois da modificação dos raios mostra um aumento considerável 262.033% neste parâmetro.

O parâmetro “média do raio atômico, MAR (pm)”, apresenta sua variação positiva máxima na liga 4 (1.254%), e sua variação positiva mínima na liga 6 (0.973%). Este resultado é MAR maior do que antes, provavelmente causando uma maior distorção da rede, o que pode ser uma vantagem no projeto de ligas duras.

O parâmetro “polidispersão de raios atômicos, PAR ” é responsável pela maior variação positiva de todos os parâmetros. 245.763% para a liga 4 e 330.769% para a liga 6. A solução sólida tende a ser estável caso este parâmetro esteja dentro da faixa [1,1%, 6,6%], o que não é o caso quando os raios atômicos são modificados.

O parâmetro “discrepância topológica, TD ”, apresenta um aumento de 85.351% na liga 4 e 89.737% na liga 6. Para formar uma solução sólida, TD deve ser inferior a 1.175. Embora este parâmetro para as ligas 6 e 4 já seja superior ao limite aceitável (antes da modificação dos raios), o TD após a modificação dos raios está ainda mais distante deste limite, o que torna mais difícil a formação de uma solução sólida estável.

5 CONCLUSÕES

Este artigo apresentou o cálculo de parâmetros topológicos e status de HEAs com base no projeto da abordagem paramétrica antes e depois da modificação dos raios atômicos. O conceito principal baseia-se na mudança do ambiente eletrônico local nas ligas. As ligas multicomponentes extremamente duras 6 e 4 foram calculadas no software DIAMOY 2.0 (sem modificação dos raios atômicos) e no software DIAMOY 3.0 (com modificação dos raios atômicos), respectivamente.

Além disso, foi definido o conceito de HEAs, diferenciando HEAs de outras ligas multicomponentes. Os HEAs também se distinguiram dos metais puros e das ligas convencionais.

Os resultados para as ligas projetadas (6 e 4) mostraram que a modificação dos raios atômicos afastou os resultados dos limites e faixas aceitos para formar soluções sólidas, ou seja, é menos provável que se formem soluções sólidas estáveis após a modificação dos raios atômicos.

Portanto, com base neste trabalho, os resultados apresentados para as ligas 6 e 4 mostraram uma grande discrepância entre antes e depois da modificação dos raios. Outras ligas poderão ser submetidas a este tipo de cálculo a fim de ampliar o rol de possibilidades de análise e consolidar as conclusões obtidas neste trabalho.



AGRADECIMENTOS

Os autores agradeceriam aos organizadores do evento pela oportunidade de compartilhar este trabalho. Os autores também agradecem aos conselhos de pesquisa CNPq (proj. 408406/2021-6), CatalisaICT Sebrae (proj. 29083*128) e FAPESP (proj. 2023/09818-8) pelo apoio financeiro.



REFERÊNCIAS

BUTLER, K. T., DAVIES, D. W., CARTWRIGHT, H., ISAYEV, O., WALSH, A. Machine learning for molecular and materials science, *Nature*, v. 559, p. 547-555, 2018. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0337-2>.

CANTOR, B. Multicomponent and high entropy alloys, *Entropy*, v. 16, p. 4749-4768, 2014. <https://doi.org/10.3390/e16094749>.

CARLUCCI, G., MOTTA, C., CASATI, R., High-Throughput Design of Refractory High-Entropy Alloys: Critical Assessment of Empirical Criteria and Proposal of Novel Guidelines for Prediction of Solid Solution Stability, *Advanced Engineering Materials*, v. 26, 2301425, p. 1-9, 2023. <https://doi.org/10.1002/adem.202301425>.

GAO, M. C., ALMAN, D. E. Searching for next single-phase high-entropy alloy compositions, *Entropy*, v. 15, p. 4504-4519, 2013. <http://dx.doi.org/10.3390/e15104504>.

HU, Q., GUO, S., WANG, J. M., YAN, Y. H., CHEN, S. S., LU, D. P., LIU, K. M., ZOU, J. Z., ZENG, X. R. Parametric Study of Amorphous High-Entropy Alloys formation from two New Perspectives: Atomic Radius Modification and Crystalline Structure of Alloying Elements, *Scientific Reports*, v. 7, n. 39917. <http://dx.doi.org/10.1038/srep39917>.

NONATO, R. B. P., RESTIVO, T. A. G., A multiparametric and multicriteria software to evaluate the design of ultra-hard metal alloys. In: RAMOS, J. (org.). *Open Science Research*. Guarujá: Editora Científica Digital, 2023, 1st ed., p. 1464-1483. Available in: <<https://downloads.editoracientifica.com.br/articles/230111860.pdf>>. Access in: 02/04/2023.

RAZUAN, R., JANI, N. A., HARUN, M. K., TALARI, M. K. Microstructure and hardness properties investigation of Ti and Nb added FeNiAlCuCrTixNby high entropy alloys, *Transactions of the Indian Institute of Metals*, v. 66, n. 4, p. 309-312, 2013, <https://doi.org/10.1007/s12666-013-0265-7>.

RESTIVO, T. A. G., RESTIVO, G. M. G. Development of ultra-hard multicomponent alloys, *Journal of Materials Research*, p. 1-12, 2021. <http://dx.doi.org/10.1557/s43578-021-00195-5>.

SHUN, T.-T., CHANG, L.-Y., SHIU, M.-H. Microstructures and mechanical properties of multiprincipal component CoCrFeNiTix alloys, *Materials Science & Engineering A*, v. 556, p. 170-174, 2012, <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2012.06.075>.

TAZUDDIN, A., BISWAS, K., GURAO, N.P. Deciphering micro-mechanisms of plastic deformation in a novel single phase fcc-based MnFeCoNiCu high entropy alloy using crystallographic texture, *Materials Science & Engineering A*, v. 657, p. 224-233, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2016.01.065>.

TAZUDDIN, A., GURAO, N.P., BISWAS, K. In the quest of single-phase multi-component multiprincipal high entropy alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 697, p. 434-442, 2017.

VARGAS-OSORIO, R., TORRES-MEJIA, L. G., MUJICA-RONCERY, L., AGUILAR-HURTADO, J. Y., PAREDES-GIL, K. Thermodynamic and ab initio design of multicomponent alloys based on (Fe₅₀Mn₃₀Co₁₀Cr₁₀)-xB_x (x = 0, 5, 7, 10, and 15 at.%), *Materials*, v. 16, n. 5579, p. 1-19, 2023. <http://dx.doi.org/10.3390/ma16165579>.



XIE, L., BRAULT, P., THOMANN, A.-L., BAUCHIRE, J.-M. AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy cluster growth and annealing on silicon: A classical molecular dynamics simulation study, *Applied Surface Science*, v. 285P, p. 810-816, 2013, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.08.133>.

YANG, C., REN, C., JIA, Y., WANG, G., LI, M., LU, W. A machine learning-based alloy design system to facilitate the rational design of high entropy alloys with enhanced hardness, *Acta Mater.*, v. 222, n. 117431, p. 1-10, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117431>.

ZHANG, C., ZHANG, F., CHEN, S., CAO, W. Computational thermodynamics aided high-entropy alloy design, *JOM*, v. 64, n. 7, p. 839-845, 2012, <http://dx.doi.org/10.1007/s11837-012-0365-6>.

ZHANG, F., ZHANG, C., CHEN, S. L., ZHU, J., CAO, W. S., KATTNER, U. R. An understanding of high entropy alloys from phase diagram calculations. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, v. 45, p.1-10, 2014, <http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2013.10.00>.