

LIGAS DE ALTA ENTROPIA:

A receita caótica dos metais do futuro

É quase impossível imaginar um mundo sem as ligas metálicas. Afinal, o que seria de nosso cotidiano sem o bronze, o latão ou o aço, por exemplo? Desde a Antiguidade, o conhecimento sobre a formação, estrutura e aplicação dessas misturas avançou imensamente, e um sem-número de novas ligas complexas foi desenvolvido. Entre elas, estão as chamadas ligas metálicas de alta entropia, cujo entendimento tem sido auxiliado por técnicas computacionais avançadas e inteligência artificial.

Leandro Seixas

Instituto de Física Teórica,
Universidade Estadual Paulista 'Júlio de Mesquita Filho'

CRÉDITO: ADOBE STOCK PHOTOS

>

A

mistura de substâncias está presente do cotidiano à indústria de alta tecnologia, influenciando materiais que vão de líquidos comuns a ligas metálicas complexas, usadas em turbinas de aviões e catalisadores. Atualmente, ligas metálicas com muitos elementos estão sendo descobertas com o apoio de ferramentas computacionais, como a inteligência artificial, ampliando possibilidades na ciência dos materiais.

Misturas de líquidos estão entre os exemplos mais comuns do nosso dia a dia. Quando água e etanol são combinados, formam uma mistura homogênea, com aparência uniforme. Já ao tentar misturar água com óleo, o resultado é uma mistura heterogênea, com duas fases bem definidas e separadas – uma de água e outra de óleo.

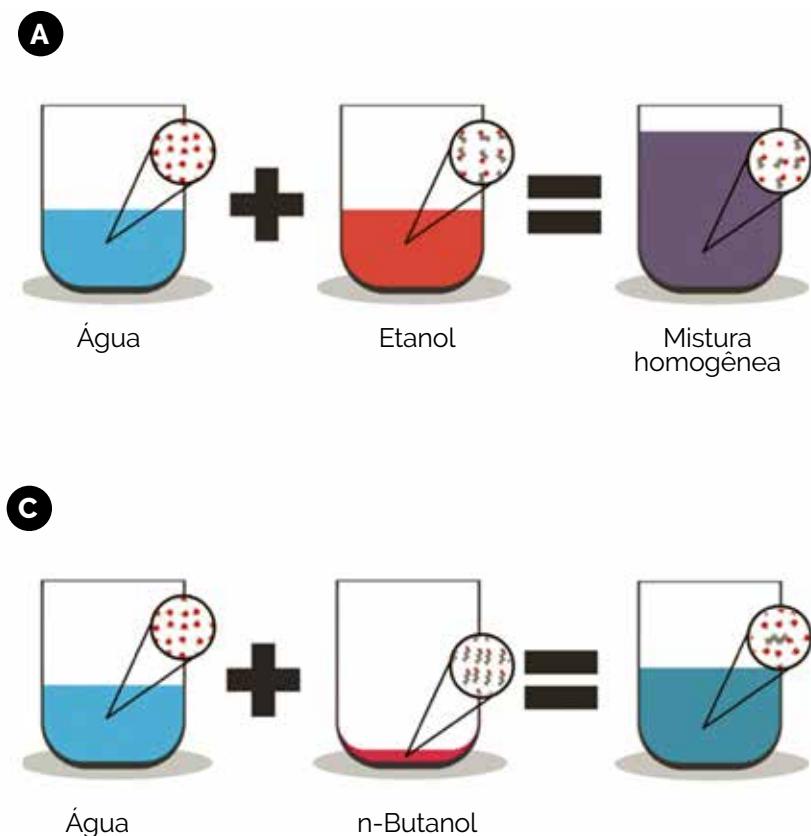
A tendência das substâncias em se misturarem é chamada de miscibilidade. Então, água e etanol, por exemplo, têm alta miscibilidade e formam uma mistura homogênea. Em contraste, água e óleo apresentam baixa miscibilidade, resultando na separação em duas fases distintas.

Há também casos de miscibilidade parcial, em que duas substâncias se misturam só em proporções limitadas. Por exemplo, água e n-butanol (um álcool de cadeia longa) se misturam quando há muita água e pouco n-butanol. Mas, ao aumentar a quantidade desse álcool, ocorre a separação em duas fases: uma rica em água e outra rica em n-butanol (figura 1).

Quando uma das substâncias está presente em maior proporção na mistura, dizemos que há formação de uma solução. A substância majoritária é chamada solvente, enquanto as substâncias presentes em menores quantidades são denominadas solutos.

Figura 1. Mistura de líquidos:
em A, água e etanol;
em B, água e óleo;
em C, água e pequena
quantidade de n-butanol,
formando uma solução
homogênea onde a água
é o solvente e o n-butanol,
o soluto; em D, água e
n-butanol em proporções
próximas, formando uma
solução heterogênea com
duas fases, onde, na fase
aquosa, há pequena
quantidade de n-butanol
dissolvido e, na fase orgânica
(n-butanol), há pequena
quantidade de água dissolvida

CRÉDITO: ELABORADO PELO AUTOR



Atualmente, ligas metálicas com muitos elementos estão sendo descobertas com o apoio de ferramentas computacionais, como a inteligência artificial, ampliando possibilidades na ciência dos materiais

Metais e suas ligas

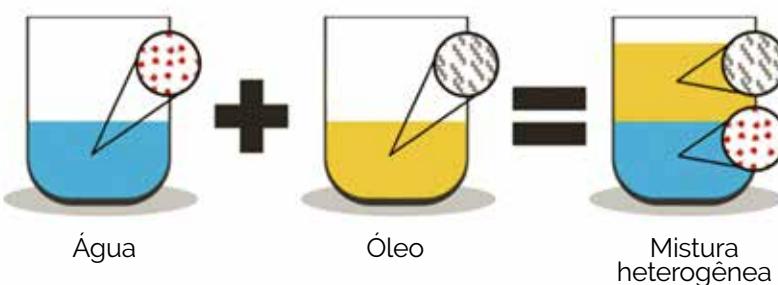
As misturas também podem ocorrer em sólidos, como na combinação de metais que formam as ligas metálicas (ou, simplesmente, ligas). Quando a mistura resulta em uma fase homogênea, ela é denominada solução sólida.

As ligas metálicas têm sido fundamentais para o desenvolvimento de tecnologias desde a Antiguidade. Exemplos clássicos incluem o bronze, o aço e o latão, todos formados pela mistura de elementos metálicos para melhorar suas propriedades físicas e químicas.

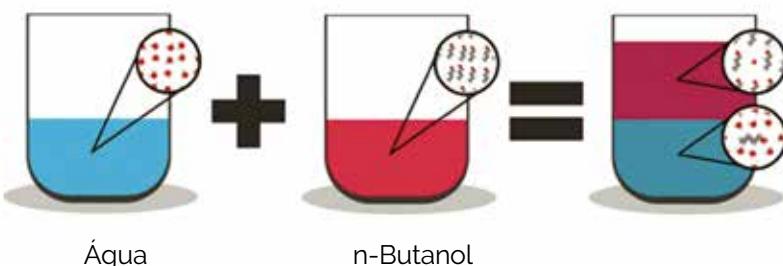
O bronze, por exemplo, é uma liga composta principalmente por cobre (Cu) como solvente e estanho (Sn) como soluto. Foi usado amplamente na fabricação de armas e ferramentas na Antiguidade, por ser mais duro e resistente que o cobre puro.

O aço – provavelmente, a liga mais importante já desenvolvida pela humanidade – é formado pela mistura de ferro (Fe) como solvente com pequenas quantidades de carbono (C) como soluto.

B



D



Portanto, a energia livre funciona como um juiz que decide se a mistura entre os elementos vai acontecer ou se cada um deles prefere ficar separado

Outros elementos, como níquel (Ni) e cromo (Cr), também podem ser adicionados para modificar as propriedades do aço. Por exemplo, a adição de cromo confere à liga resistência à oxidação e à corrosão, dando origem ao aço inoxidável.

Estrutura cristalina

Para compreender as diferenças entre o aço e o ferro, é necessário analisar suas estruturas cristalinas – em termos simples, o modo como seus átomos estão organizados geometricamente.

O ferro puro, à temperatura ambiente, cristaliza-se em uma estrutura chamada rede cúbica de corpo centrado (CCC) (figura 2A). Nessa estrutura, os átomos de ferro organizam-se formando cubos, com um átomo adicional no centro de cada cubo. Quando o ferro é aquecido a temperaturas acima de 912 °C, ele sofre uma transformação de fase, passando a apresentar uma rede cúbica de face centrada (CFC) (figura 2B). Agora, além dos átomos nos vértices do cubo, há também átomos posicionados no centro de cada face.

A adição de átomos de carbono (C), durante a formação do aço, interfere nessas estruturas. Os átomos desse elemento químico se posicionam nos interstícios da rede cristalina do ferro, promovendo a transformação da estrutura CCC em CFC. Essa modificação estrutural é responsável pelas propriedades mecânicas diferenciadas do aço em relação ao ferro puro.

O aço é um exemplo clássico de liga intersticial, em que o soluto (nesse caso, o carbono) se acomoda nos sítios intersticiais, ou seja, nos espaços entre os átomos de ferro (Fe) na rede cristalina (figura 2C).

Além das ligas intersticiais, há também as ligas substitucionais, nas quais os átomos do soluto ocupam os chamados sítios substitucionais, isto é, as regiões da rede cristalina que seriam normalmente ocupadas pelos átomos do solvente (figura 2D). Um exemplo de liga substitucional é a de ouro e platina (AuPt), em que átomos deste último elemento (Pt) substituem parte daqueles do primeiro (Au) na rede cristalina, mantendo sua estrutura. O mesmo ocorre na liga AuPd, com o paládio (Pd) ocupando sítios substitucionais no ouro.

Balanço entre entalpia e entropia

Embora as ligas AuPd e AuPt apresentem comportamentos semelhantes em nível microscópico, a formação de ambas é bem distinta. A liga AuPd exibe alta miscibilidade, comparável à mistura homogênea de água e etanol. Já a liga AuPt tem miscibilidade parcial, lembrando o comportamento entre água e n-butanol.

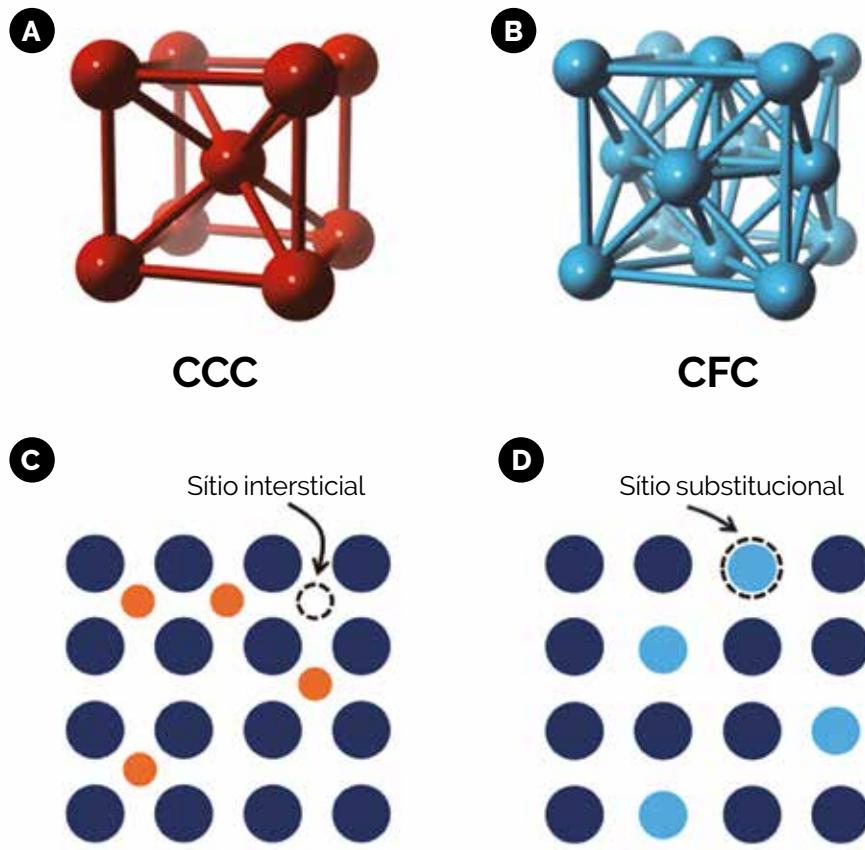


Figura 2. Estrutura cristalina de ligas: em A, rede cristalina cúbica de corpo centrado (CCC); em B, rede cristalina cúbica de face centrada (CFC). Nas ilustrações a seguir, estruturas atômicas das ligas: em C, liga intersticial; em D, liga substitucional

CRÉDITO: ELABORADO PELO AUTOR

Essa diferença está relacionada ao modo como respondem às variações de energia necessária para a formação dessas ligas – tecnicamente, às propriedades termodinâmicas envolvidas no processo de mistura. Duas dessas propriedades são expressas pelas grandezas entalpia e entropia de mistura.

A variação da entalpia de mistura (ΔH_{mix}) é uma medida da energia envolvida quando diferentes átomos metálicos são misturados. Se eles ‘gostam’ de se combinar, essa energia é negativa; se ‘preferem’ ficar separados, é positiva. Por sua vez, a entropia de mistura (ΔS_{mix}) representa o aumento da desordem atômica ao combinar diferentes espécies metálicas. Quanto maior a entropia, maior a tendência do sistema em formar uma solução sólida.

O balanço entre entalpia e entropia – ou, mais especificamente, entre as variações dessas grandezas – é crucial para determinar a miscibilidade e estabilidade termodinâmica das ligas metálicas.

Essas grandezas estão relacionadas por meio da energia livre de mistura: $\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}$, em que T é a temperatura. Energias livres positivas favorecem a formação de duas ou mais fases separadas, enquanto as negativas resultam na formação de soluções sólidas. Portanto, a energia livre funciona como um juiz que decide se a mistura entre os elementos vai acontecer ou se cada um deles prefere ficar separado.

>

Curiosamente, mesmo que esses metais puros apresentem estruturas diferentes, quando combinados em proporções iguais acabam formando uma única fase cristalina

Ao analisarmos as ligas AuPd e AuPt, observamos que a AuPd tem entalpia de mistura negativa, favorecendo a formação de uma solução sólida. Já a liga AuPt apresenta entalpia positiva, o que tende a favorecer a separação em duas fases distintas – especialmente, em temperaturas mais baixas.

Mais componentes, mais entropia

Uma forma eficiente de estabilizar soluções sólidas é aumentar a entropia de mistura, que mede o número de arranjos possíveis dos átomos nos sítios da rede cristalina. Quanto maior a diversidade de configurações atômicas, maior será a entropia e, portanto, a tendência à formação de uma única fase sólida.

Ao aumentar o número de elementos em uma liga metálica, essa entropia também cresce, quando, especialmente, todos os componentes estão em proporções iguais – condição conhecida como liga equimolar. Nesse cenário, a elevada entropia tende a favorecer a formação de uma única solução sólida, dificultando a separação em múltiplas fases.

Em 2004, pesquisadores sintetizaram uma liga equimolar com 20 elementos metálicos, cada um com 5% em sua composição. Embora diversas fases tenham se formado, destacou-se uma solução sólida composta por cinco elementos principais – ferro (Fe), manganês (Mn), cromo (Cr), cobalto (Co) e níquel (Ni) –, evidenciando o papel da entropia em sua estabilização. Verificou-se que essa fase apresenta estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC).

Curiosamente, mesmo que esses metais puros apresentem estruturas diferentes, quando combinados em proporções iguais acabam formando uma única fase cristalina.

Mais tarde, essas ligas com cinco ou mais elementos passaram a ser chamadas de ligas de alta entropia, porque a desordem (entropia) na mistura se mostrou essencial para manter a estrutura estável.

Competindo com outras fases

A formação de uma solução sólida única pode apresentar desafios. Dependendo da composição química, das proporções entre os elementos e do método de síntese empregado, pode ocorrer a segregação de componentes e o surgimento de múltiplas fases.

Além disso, a introdução de vários elementos distintos em uma liga pode levar à formação de vidros metálicos (materiais amorfos, sem estrutura cristalina definida) ou de compostos intermetálicos (estruturas cristalinas bem ordenadas, com alternância regular de diferentes átomos).

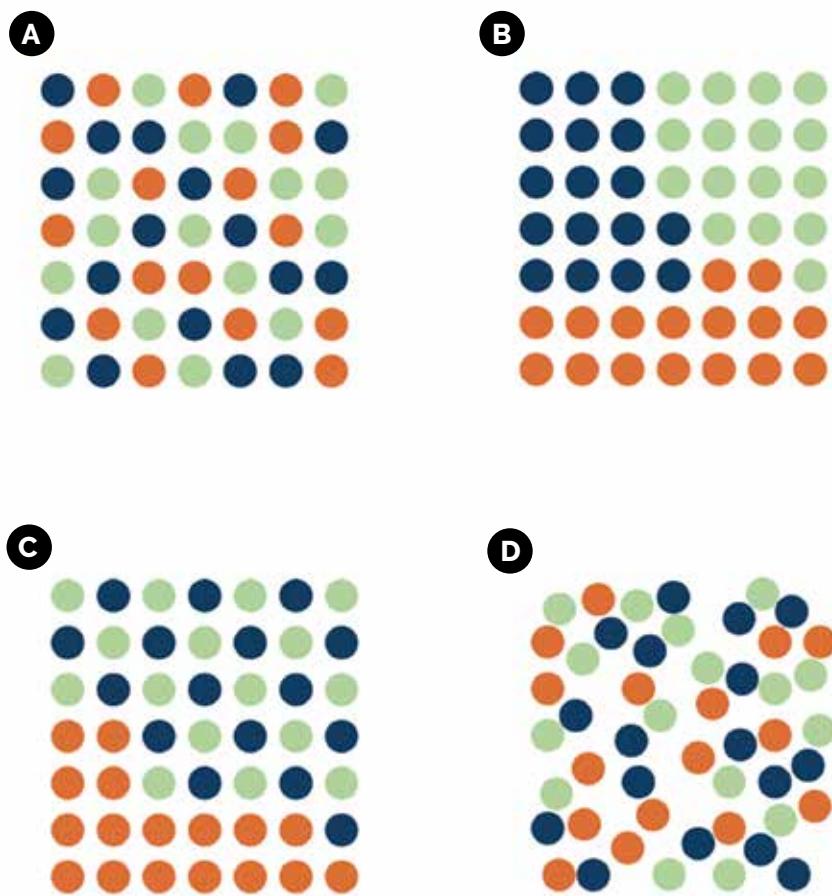


Figura 3. Ilustrações das fases de uma liga com três componentes: em A, solução sólida única; em B, múltiplas fases; em C, composto intermetálico; em D, vidro metálico

CRÉDITO ELABORADO PELO AUTOR

Apesar dessas dificuldades, a obtenção de soluções sólidas únicas com múltiplos componentes abre caminho para o desenvolvimento de materiais com propriedades físicas e químicas excepcionais – muitas das quais ainda estão sendo exploradas.

Em geral, as ligas de alta entropia têm maior resistência mecânica do que a de materiais com múltiplas fases, bem como maior estabilidade térmica do que a dos vidros metálicos, o que as torna promissoras para aplicações em ambientes extremos. Diferenciam-se também dos compostos intermetálicos, que tendem a ser mais quebradiços. Representações dessas diferentes fases são mostradas na figura 3.

Aplicações das ligas de alta entropia

A distorção da rede cristalina nas ligas de alta entropia dificulta a movimentação de defeitos de formação que, normalmente, comprometem as propriedades mecânicas dos materiais. Essa característica contribui diretamente para o desempenho mecânico excepcional dessas ligas.

>

Estudos com ligas de alta entropia revelaram que esses materiais podem apresentar uma tenacidade à fratura extremamente elevada – ou seja, uma medida da capacidade de um material já trincado resistir até a ruptura

Estudos com ligas de alta entropia revelaram que esses materiais podem apresentar uma tenacidade à fratura extremamente elevada — ou seja, uma medida da capacidade de um material já trincado resistir até a ruptura.

Esse efeito é ainda mais pronunciado nas ligas à base de CoCrNi, que, atualmente, detêm o recorde da maior tenacidade à fratura já registrada.

Outro exemplo são as ligas de alta entropia à base de molibdênio (Mo), nióbio (Nb), tungstênio (W) e tântalo (Ta), que apresentam grande potencial de aplicação nas pás de turbinas aeronáuticas, por causa de sua elevada resistência mecânica e estabilidade térmica em ambientes extremos. Essas ligas, como a de MoNbTaW, têm temperaturas de fusão muito altas, em torno de 3 mil °C.

As ligas de alta entropia vêm sendo estudadas como materiais promissores como catalisadores, por facilitarem ampla gama de reações químicas. Cada ‘local reativo’ (sítio ativo) em sua superfície é quimicamente distinto, permitindo ajuste quase contínuo das energias responsáveis pela ‘ligação’ (adsorção) dos reagentes e, consequentemente, do controle refinado da reatividade.

Graças à diversidade de ligações químicas e à variedade de sítios ativos, essas ligas conseguem catalisar diferentes reações químicas – por exemplo, na produção de combustíveis limpos, como o hidrogênio molecular (H_2).

Na era da IA

Para entender melhor as propriedades das ligas de alta entropia, podemos simular suas estruturas em computador. Mas, ao substituir elementos em uma célula unitária da rede cristalina, o número de combinações possíveis cresce rapidamente.

Com 108 átomos em uma célula e cinco elementos diferentes, ultrapassamos 10^{75} configurações, um número ‘astronômico’ de combinações. Para comparação, estima-se que o Sol contenha cerca de 10^{57} átomos, e a Via Láctea, aproximadamente 10^{68} .

Paralelo interessante é o jogo de xadrez, com cerca de 10^{44} jogadas possíveis. Ainda assim, é possível identificar padrões e estratégias eficazes, sem explorar todas essas combinações possíveis – esse é o princípio fundamental da inteligência artificial (IA). Em 1997, a IA Deep Blue, da empresa estadunidense IBM, derrotou o campeão russo-croata Garry Kasparov, ao aplicar exatamente essa lógica.

Da mesma forma, podemos usar um conjunto viável de ligas de alta entropia para treinar algoritmos de IA, para que eles sejam capazes de prever propriedades de novos materiais, incluindo fenômenos que surgem espontaneamente (ditos emergentes) em sistemas complexos.

Embora a compreensão sobre a mistura de elementos metálicos tenha sido desenvolvida empiricamente desde tempos remotos, só recentemente estamos consolidando ferramentas e modelos para explorar a vastidão do espaço de composições de materiais complexos, como as ligas de alta entropia. Esse espaço de composição é um imenso mar ainda inexplorado, e estamos apenas começando a aprender a navegar nessa vastidão. ■

LEIA +

ANDREOLI, A. Ligas de alta entropia: um novo conceito em metalurgia física.

Engenheiro de Materiais.

10 abr. 2019.

Disponível em: <https://engenheirodemateriais.com.br/2019/04/10/ligas-de-alta-entropia-um-novo-conceito-em-metalurgia-fisica/>

MORAIS, T. I. **Desvendando os segredos do mundo da matéria condensada.**

Joinville (SC): Clube de Autores, 2023.