

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

Bernardo Azevedo Neves Amarante

**RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM MEIO AQUOSO ÁCIDO DA LIGA DE
ELEMENTO MULTIPRINCIPAL $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{30}$**

Belo Horizonte
2024

Bernardo Azevedo Neves Amarante

**RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM MEIO AQUOSO ÁCIDO DA LIGA DE
ELEMENTO MULTIPRINCIPAL $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{30}$**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientadora: Vanessa de Freitas Cunha Lins

Belo Horizonte
2024

A485r	Amarante, Bernardo Azevedo Neves. Resistência à corrosão em meio aquoso ácido da liga de elemento multiprincipal Cr₄₀Co₃₀Ni₃₀ [recurso eletrônico] / Bernardo Azevedo Neves Amarante. – 2024. 1 recurso online (76 f. : il., color.) : pdf.
	Orientadora: Vanessa de Freitas Cunha Lins.
	Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.
	Bibliografia: f. 69-76.
	1. Engenharia mecânica – Teses. 2. Corrosão eletrolítica – Teses. 3. Resistência de materiais – Teses. 4. Solução eletrolítica – Teses. 5. Ácidos – Teses. I. Lins, Vanessa de Freitas Cunha. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.
	CDU: 621(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

“RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM MEIO AQUOSO ÁCIDO DA LIGA DE ELEMENTO MULTIPRINCIPAL $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{30}$ ”

BERNARDO AZEVEDO NEVES AMARANTE

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, constituída pelos Professores: Dra. Vanessa de Freitas Cunha Lins (orientadora - Departamento de Engenharia Química/UFMG), Profa. Dra. Rosa Maria Rabelo Junqueira (*Departamento* de Engenharia Metalúrgica e de Materiais/UFMG) e Fernando Castro de Oliveira (Departamento de Metalurgia e Química/CEFET-MG), como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de **"Mestre em Engenharia Mecânica"**, na área de concentração de **"Engenharia de Manufatura e Materiais"**.

Dissertação aprovada no dia 09 de setembro de 2024.

Por:



Documento assinado eletronicamente por **Vanessa de Freitas Cunha Lins, Professora do Magistério Superior**, em 01/10/2024, às 13:34, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rosa Maria Rabelo Junqueira, Professora do Magistério Superior - Visitante**, em 01/10/2024, às 18:20, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Fernando Castro de Oliveira, Usuário Externo**, em 03/10/2024, às 14:44, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

A autenticidade deste documento pode ser conferida no site



[https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0)

[acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador 3527266 e o código CRC **FCC0F41E**.

Referência: Processo nº 23072.249749/2024-91

SEI nº 3527266

AGRADECIMENTOS

A professora Dra. Vanessa de Freitas Cunha Lins pela orientação, paciência e dedicação para a realização deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório do Corrosão, em especial Paula, Guilherme, Matheus e Bárbara.

Ao professor Dr. Eric Marchezini Mazzer e ao departamento de Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da UFMG, pela utilização dos laboratórios e o material cedido para o trabalho.

Ao departamento de Engenharia Mecânica e os professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PPGMEC).

A minha mãe, Maria Antonieta, pelo suporte e paciência. A minha companheira Ana Paula pelo apoio e incentivo durante todo o período.

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

RESUMO

Neste trabalho foi avaliado a resistência à corrosão da liga de elemento multiprincipal $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{30}$. Os testes eletroquímicos nas soluções aquosas de ácido clorídrico 0,1 mol/L, em solução aquosa de ácido sulfúrico 0,1 mol/L e em uma terceira solução aquosa de ácido láctico 0,1 mol/L, com o objetivo de simular o ambiente ácido, nas condições bruta de fusão e homogeneizada (temperatura de 1100 °C por 2 horas e resfriada ao ar). Todas as amostras homogeneizadas mostraram uma diminuição na resistência à polarização em comparação com a condição bruta de fusão em seu respectivo meio. A amostra homogeneizada em solução de ácido sulfúrico apresentou o menor valor de resistência à polarização, enquanto a amostra bruta de fusão do ácido láctico apresentou o maior valor de resistência a polarização. A liga mostrou uma maior resistência à corrosão em solução aquosa de ácido láctico. As ligas com microestrutura bruta de fusão e homogeneizadas mostraram o mesmo potencial de transpassivação em cada meio, porém as densidades de corrente passiva foram menores para a liga com microestrutura bruta de fusão, indicando a maior resistência à corrosão. Os resultados dos testes de polarização potenciodinâmica estão de acordo com os resultados da espectroscopia de impedância eletroquímica, sendo que as amostras bruta de fusão mostraram valores de resistência à polarização mais elevados e menores valores de corrente de corrosão, indicando maior resistência à corrosão do que as amostras homogeneizadas em cada meio estudado.

Palavras-chave: Corrosão, Liga de Média Entropia, Liga de Elemento Multiprincipal

ABSTRACT

In this study, the corrosion resistance of the Cr₄₀Co₃₀Ni₃₀ multi-principal element alloy was evaluated using electrochemical tests in aqueous solutions of 0.1 mol/L hydrochloric acid, 0.1 mol/L sulfuric acid, and a third aqueous solution of 0.1 mol/L lactic acid, aiming to simulate an acidic environment, in both as-cast and homogenized conditions (at 1100 °C for 2 hours air-cooled). All homogenized samples exhibited a decrease in polarization resistance compared to the as-cast condition in their respective environments. The homogenized sample in sulfuric acid solution showed the lowest polarization resistance value, while the as-cast sample in lactic acid solution presented the highest polarization resistance value. The alloy demonstrated greater corrosion resistance in the lactic acid aqueous solution. Both as-cast and homogenized microstructures exhibited the same transpassivation potential in each medium; however, the passive current densities were lower for the as-cast microstructure, indicating higher corrosion resistance. The potentiodynamic polarization test results align with those of electrochemical impedance spectroscopy, as the as-cast samples showed higher polarization resistance values and lower corrosion current values, indicating greater corrosion resistance compared to the homogenized samples in each studied medium.

Keywords: corrosion, medium entropy alloy, multi-principal element alloys

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ligas baseadas em entropia configuracional.	18
Figura 2: Distorção severa da rede cristalina provocada pela diferença de tamanho atômico e energia de ligação.....	20
Figura 3: Representação esquemática das diretrizes práticas de projeto mais importantes para MPEAs resistente a corrosão.	23
Figura 4: Diagrama esquemático da formação de óxido em diversas temperaturas na liga Cr-Co-Ni.	27
Figura 5: Diagrama esquemático do processo de corrosão Co-Cr-Ni (a e c) e aço inoxidável 304 (b e d) em solução de H ₂ SO ₄ e NaOH.	28
Figura 6: Diagrama do mecanismo de corrosão (a) sem corrente induzida e (b) com corrente induzida.....	29
Figura 7: formação do óxido protetor em ambiente úmido e seco.	31
Figura 8: Arranjo experimental para a determinação do potencial de corrosão.	34
Figura 9: Variação com o tempo do potencial de corrosão de aço inoxidável austenítico AISI 304 em 5% HNO ₃ . Curva 1: corpo-de-prova lixado e exposto à atmosfera por 1,5 horas; curva 2: <i>idem</i> , por 170 horas; curva 3: corpo-de-prova passivado e exposto à atmosfera por 170 horas	35
Figura 10: Variação do potencial de corrosão do zinco em função do tempo na solução saturada de hidróxido de cálcio.	36
Figura 11: Variação com o tempo do potencial de Corrosão E* e da fração de área anodicamente ativa f_a de um corpo-de-prova de aço imerso em solução aerada e estagnada de 4% NaCl.	37
Figura 12: Arranjo experimental típico para realização de medidas de impedância.	38
Figura 13: Representação de <i>Nyquist</i>	39
Figura 14: Diagrama de Bode para um Sistema Eletroquímico Simples.	40
Figura 15: Esquema de curva de polarização típica de aços inoxidáveis em meio ácido. E*: potencial de corrosão. E _{pp} : potencial de início da passivação. E _{transp} : potencial de transpassivação.	41
Figura 16: Amostra pronta para uso.....	43
Figura 17: Montagem da célula eletroquímica. (a) eletrodo de trabalho, (b) eletrodo de referência, (c) eletrodo de trabalho.	44
Figura 18: Diagrama de Nyquist para liga Cr-Co-Ni bruta de fusão em solução de HCl 0,1 mol/L.....	46
Figura 19: Diagrama de Nyquist para liga Cr-Co-Ni homogeneizada em solução de HCl 0,1 mol/L.....	47
Figura 20: Diagrama de Nyquist para liga Cr-Co-Ni bruta de fusão em solução de H ₂ SO ₄ 0,1 mol/L.	47

Figura 21: Diagrama de Nyquist para liga Cr-Co-Ni homogeneizada em solução de H_2SO_4 0,1 mol/L.	48
Figura 22: Diagrama de Nyquist para liga Cr-Co-Ni bruta de fusão em solução de ácido láctico 0,1 mol/L.	49
Figura 23: Diagrama de Nyquist para liga Cr-Co-Ni homogeneizada em solução de ácido láctico 0,1 mol/L.	49
Figura 24: Diagrama de Nyquist para liga Cr-Co-Ni nos meios ácidos: amostra bruta de fusão (a) e homogeneizada (b).	50
Figura 25: Diagrama de Bode para liga Cr-Co-Ni bruta de fusão e homogeneizada em solução de HCl 0,1 mol/L.	51
Figura 26: Diagrama de Bode para liga Cr-Co-Ni bruta de fusão (a) e homogeneizada (b) em solução de H_2SO_4 0,1 mol/L.	52
Figura 27: Diagrama de Bode para liga Cr-Co-Ni bruta de fusão (a) e homogeneizada (b) em solução de ácido láctico 0,1 mol/L.	52
Figura 28: Diagrama de Bode para liga Cr-Co-Ni na condição bruta de fusão.	53
Figura 29: Diagrama de Bode para liga Cr-Co-Ni na condição homogeneizada.	53
Figura 30: Circuito equivalente R+CPE/R.	55
Figura 31: Circuito equivalente R+CPE/(R+CPE/R).	55
Figura 32: Curvas de polarização para liga Cr-Co-Ni bruta de fusão e homogeneizada em solução de HCl 0,1 mol/L.	59
Figura 33: Curvas de polarização para liga Cr-Co-Ni bruta de fusão e homogeneizada em solução de H_2SO_4 0,1 mol.	59
Figura 34: Curvas de polarização para liga Cr-Co-Ni bruta de fusão e homogeneizada em solução de ácido láctico 0,1 mol/L.	60
Figura 35: Curvas de polarização para liga Cr-Co-Ni na condição bruta de fusão.	61
Figura 36: Curvas de polarização para liga Cr-Co-Ni na condição homogeneizada.	61
Figura 37: Micrografia eletrônica de Varredura (MEV) das MPEAs após o teste de polarização: (a), (c) e (e) bruta de fusão e (b), (d) e (f) homogeneizada em meio ácido.	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Entropia configuracional de ligas equimolares com até 13 elementos (Yeh, 2013).	17
Tabela 2: Parâmetros obtidos através do ajuste da EIE da liga Cr-Co-Ni bruta de fusão e homogeneizada, nos meios de HCl 0,1 mol/L, H ₂ SO ₄ e 0,1 mol/L e ácido láctico 0,1 mol/L.	56
Tabela 3: Valores de R _p para as amostras estudadas nos meios de HCl 0,1 mol/L, H ₂ SO ₄ e 0,1 mol/L e ácido láctico 0,1 mol/L.....	56
Tabela 4: Valores de C _{eff} para as amostras estudadas nos meios de HCl 0,1 mol/L, H ₂ SO ₄ e 0,1 mol/L e ácido láctico 0,1 mol/L.....	57
Tabela 5: Parâmetros eletroquímicos determinados obtidos através da polarização potenciodinâmica nos meios HCl 0,1 mol/L, H ₂ SO ₄ 0,1 mol/L e ácido láctico 0,1 mol/L.	63
Tabela 6: Valores de E _{transp} - E _{corr} para as amostras estudadas nos meios de HCl 0,1 mol/L, H ₂ SO ₄ e 0,1 mol/L e ácido láctico 0,1 mol/L.	64

Sumário

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVO	15
2.1	OBJETIVO GERAL	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	Ligas de alta entropia (HEA)	16
3.1.1	Os quatro efeitos principais das HEAs	18
3.1.2	Corrosão em ligas de alta entropia	21
3.2	Ligas de elemento multiprincipal Cr-Co-Ni	24
3.2.1	Corrosão das ligas de elemento multiprincipal Cr-Co-Ni	25
3.3	Testes eletroquímicos	34
3.3.1	Potencial de circuito aberto (OCP).....	34
3.3.2	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).....	37
3.3.3	Polarização Potenciodinâmica	40
4	METODOLOGIA	42
4.1	Local de estudo	42
4.2	Equipamentos	42
4.3	Preparo das ligas MPEAs	42
4.4	Testes eletroquímicos	44
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	46
5.2	Polarização Potenciodinâmica	58
6	CONCLUSÕES	67
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	68
8	REFERÊNCIAS	69

1 INTRODUÇÃO

Os materiais metálicos têm uma grande importância no desenvolvimento da humanidade, de modo que historiadores nomeiam certos períodos históricos com os metais ou as ligas que eram predominantemente usadas. Como exemplo a Idade do Bronze teve mais de 2000 anos de duração e a Idade do Ferro teve seu início entre 1500 a 1000 a.C. (HUMMEL, 2004). O método clássico para desenvolvimento de novas ligas metálicas consiste na escolha de um metal primário, sendo adicionado em seguida pequenas concentrações de elementos secundários com o objetivo de melhorar as propriedades do metal original. Esta abordagem é utilizada há milênios refletindo em como as ligas são chamadas pelo seu elemento principal, tais como ligas de ferro, ligas de alumínio e ligas de níquel (GEORGE; RAABE; RITCHIE, 2019).

Com o avanço nos métodos de desenvolvimento de novas ligas, foi proposto por Yeh *et al.* (2004) uma nova concepção de ligas metálicas compostas por vários elementos principais: as ligas de elemento multiprincipal (*Multi-Principal Element Alloy* - MPEA), também conhecidas por ligas de alta entropia (High-Entropy Alloy - HEA) que tem como característica possuir diversos elementos em proporções equiatômicas ou quase equiatômicas. Uma das HEAs pioneiras foi a liga equiatômica CrMnFeCoNi constituída de cinco elementos em proporções iguais, sendo uma liga monofásica com estrutura cúbica de faces-centradas (CFC), conhecida como “liga de Cantor” (CANTOR *et al.* 2004). Atualmente essas ligas são denominadas MPEAs, já que abrange um grupo maior de ligas, sendo as MPEAs constituídas de solução sólida monofásica formada devida à alta entropia de mistura, são chamadas de HEAs. (MIRACLE e SENKOV, 2017).

Algumas ligas de alta entropia ganharam bastante destaque devido as propriedades apresentadas nos estudos, Hemphil *et al.* (2012) relataram que as ligas $\text{Al}_{0,5}\text{-Co-Cr-Cu-Fe-Ni}$ apresentam resistência a fadiga melhor que materiais mais tradicionais como ligas de alumínio, aços e até ligas de titânio. Podendo ter uma boa resistência a corrosão (CHOU *et al.*, 2010), ligas com elevada dureza associada à alta resistência mecânica (SENKOV *et al.*, 2013) e com características refratárias (MAITI e STEURER, 2016). Miracle e Senkov (2017) cita 72 elementos candidatos que podem ser combinados para formar possíveis MPEAs, sendo desses, 37 os mais utilizados, gerando inúmeras possibilidades com diversas propriedades possíveis. É notado um

aumento nos estudos de corrosão em meio aquoso das MPEAs a partir de 2015 (Birbilis *et al.* 2021).

Dos estudos realizados nas diferentes classes de MPEAs, o sistema Cr-Co-Ni apresenta composições que ganharam bastante destaque, já que eles representam a intersecção das superligas de Ni e Co (KOGA *et al.* 2021). O sistema Cr-Co-Ni apresenta uma fase cúbica de face centrada (CFC) em uma faixa grande de composição, obtendo ótimas propriedades mecânicas devido a mecanismos de deformação atuantes, como de maclagem induzida por deformação (*Twinning Induced Plasticity* - TWIP) (LAPLANCHE *et al.* 2017) ou transformação de fase induzida por deformação (*Transformation induced plasticity* - TRIP) (COURY *et al.* 2019).

As MPEAs, que apresentam o Cr em sua constituição, normalmente tem uma considerada resistência a corrosão, já que o Cr é o elemento primário dos aços inoxidáveis, desenvolvendo um filme passivo protetor a base de Cr. Em aços inoxidáveis, o Ni é utilizado para estabilizar a fase austenítica e se combinado com Cr, Cu e Mo, ele melhora a resistência a corrosão (QIU *et al.* 2017). Apenas as propriedades mecânicas não fazem a liga Cr-Co-Ni competitiva no cenário industrial e sua aplicação depende da combinação das propriedades mecânicas com as funcionais, como resistência ao desgaste, a corrosão e a oxidação em altas temperaturas, tendo um preço justo. Como a liga Cr-Co-Ni tem uma grande quantidade de Co e Ni, ela acaba disputando provavelmente com as superligas de Ni e Co nos quesitos de alta resistência ao desgaste, resistência a corrosão em ambientes diversos e resistência a oxidação em altas temperaturas (COURY, ZEPON E BOLFARINI, 2021).

O desafio atual das MPEAs é a sua utilização em produtos específicos ou de consumo, já que não existe uma liga universal de composição específica que contenha todas as propriedades desejadas e que seja reproduzida em escala industrial (Birbilis *et al.* 2021).

Portanto, devido a complexidade dessas ligas é importante destacar que as diferentes composições, frações atômicas e processos em que ela é submetida, afetam diretamente no comportamento final do material, bem como o meio e as condições que ela é exposta altera o seu comportamento no que tange a corrosão. Na literatura, já foi relatada a resistência a corrosão da liga equiatômica Cr-Co-Ni em ambiente marítimo e em ambiente ácido, porém relativo a MPEA Cr₄₀Co₃₀Ni₃₀ há somente trabalhos relatando as propriedades mecânicas, sendo que a ação do

tratamento térmico na resistência à corrosão desta liga em ambientes ácidos ainda não foi esclarecida na literatura, se tornando o objetivo deste presente trabalho.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo geral avaliar a resistência à corrosão da liga de elemento multiprincipal $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{30}$ bruta e termicamente tratada (homogeneizada) em diferentes meios ácidos (HCl 0,1 mol/L, H_2SO_4 0,1 mol/L, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ 0,1 mol/L).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar um tratamento de homogeneização da liga Cr-Co-Ni com estrutura bruta de fusão;
- Avaliar o efeito do tratamento térmico (homogeneização) na resistência à corrosão da liga Cr-Co-Ni, em meio ácido (HCl 0,1 mol/L, H_2SO_4 mol/L, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ mol/L) através das técnicas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica;
- Estudar o efeito da natureza do meio ácido no comportamento frente a corrosão da liga Cr-Co-Ni.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Ligas de alta entropia (HEA)

Por muito tempo o desenvolvimento de novas ligas metálicas foi baseado em um ou dois elementos principais, sendo que para ajustar as propriedades, utilizava-se a adição de pequenas quantidades de outros elementos. Um dos primeiros trabalhos para a criação de ligas de elemento multiprincipal (*Multi principal element alloys* - MPEAs) foi feito por Cantor *et al.* (2004). Ainda naquele ano, Yeh *et al.* (2004) publica um trabalho sobre o desenvolvimento dessas ligas, intitulada como ligas de alta entropia, baseado na entropia dos elementos e complexidade do sistema. No ano seguinte, Hsu *et al.* (2005) relataram um estudo sobre o comportamento frente à corrosão do novo conceito de liga, as “ligas de alta entropia” proposta por Yeh *et al.* (2004).

Segundo Gao *et al.* (2016) existem duas definições para as ligas de alta entropia (*high entropy alloys* – HEAs), sendo a primeira pela complexidade de sua composição, constituídas geralmente de 5 ou mais elementos principais em proporções equiatômicas ou quase equiatômicas, com porcentagem atômica entre 5% a 35%. A segunda é baseada na entropia configuracional do sistema ter um valor maior que $1,6R$ (onde R é a constante dos gases), sendo assim o princípio básico das HEAs com múltiplos elementos principais é ter uma alta entropia de mistura para aumentar a formação de fases de solução sólida e inibir a formação de compostos intermetálicos.

A equação de Boltzmann é utilizada para calcular a entropia configuracional (S_{conf}) do sistema.

$$\Delta S_{\text{conf}} = k \cdot \ln \cdot w \quad (1)$$

Onde k é a constante de Boltzmann e w é o número de maneiras que a energia pode ser misturada ou compartilhada pelo sistema. Considerando uma liga equiatômica em seu estado líquido ou em estado sólido, sua entropia configuracional por mol pode ser calculada por (Murty *et al.*, 2019):

$$\Delta S_{\text{conf}} = - R \cdot \ln \cdot \frac{1}{n} = R \cdot \ln \cdot n \quad (2)$$

Sendo $R = 8,314 \text{ J/K mol}$.

A tabela 1 lista as entropias configuracionais de ligas equimolares em termos da constante de gás R , a entropia cresce com o aumento do número de elementos.

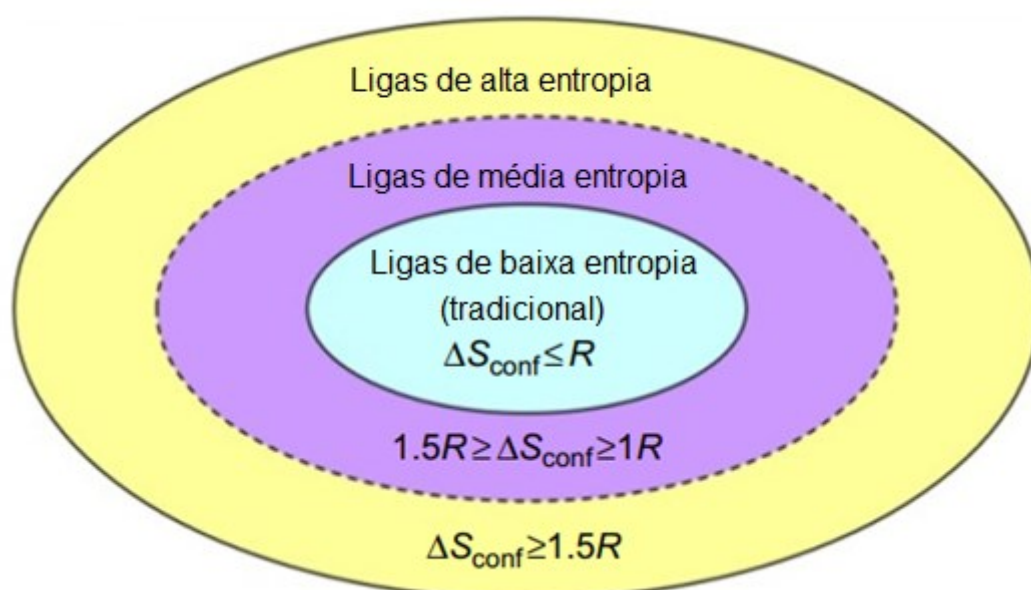
Tabela 1: Entropia configuracional de ligas equimolares com até 13 elementos (Yeh, 2013).

N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ΔS_{conf}	0	0,69R	1,1R	1,39R	1,61R	1,79R	1,95R	2,08R	2,2R	2,3R	2,4R	2,49R	2,57R

O nome “alta entropia” referente a esse grupo de ligas gera uma dúvida quanto a classificação, deste modo Yeh (2013) propõe uma classificação baseada nos valores de ΔS_{conf} de cada liga, sendo consideradas de baixa entropia se for menor que 0,69 R, de Média Entropia se $1,61R \geq \Delta S_{\text{conf}} \geq 0,69R$ e de alta entropia se for maior que 1,61R.

Apesar da abordagem simples, há divergências na definição por alguns autores, já que essa abordagem não considera a variação de entropia com a temperatura. Outro ponto é sobre a definição quanto aos intervalos de entropia de mistura que especificam os limites das ligas, por exemplo uma liga com as seguintes porcentagens atômicas, 5%, 5%, 20%, 35% e 35%, é considerada liga de alta entropia pela definição de composição com mais de 5 elementos, mas sua entropia de mistura calculada é de 1,36R, sendo considerada de média entropia (MIRACLE e SENKOV, 2016). Deste modo alguns autores como Miracle *et al.* (2014) definiram todas as ligas com entropia de mistura igual ou superior a 1,5R como alta entropia, conforme mostrado na Fig. 1.

Figura 1: Ligas baseadas em entropia configuracional.



Fonte: Yeh, 2013 adaptado.

Atualmente as nomenclaturas MPEAs, HEAs, ligas sem base e ligas complexas e concentradas (*complex concentrated alloys* – CCAs) são frequentemente usadas como sinônimo, apesar de terem surgido por diferentes motivações, elas exploram o mesmo conceito de utilizar três ou mais elementos em proporções equiatômicas ou quase equiatômicas (Zhang, Liaw e Zhang, 2018). Miracle e Senkov (2017) comunicam que o debate sobre o uso destas nomenclaturas e definições pode ser improdutivo, desviando do foco que é explorar a imensa variedade de composições do diagrama de fases multicomponente. Laplanche *et al.* (2017) alertam que as boas propriedades das ligas não estão diretamente relacionadas com os maiores valores de entropia configuracional, deste modo o uso do termo ligas de multielemento principal (MPEA) se torna mais abrangente.

3.1.1 Os quatro efeitos principais das HEAs

São normalmente utilizados quatro efeitos principais para descrever as HEAs e algumas MPEAs: o efeito da alta entropia, distorção severa da rede, difusão lenta e o efeito coquetel, sendo os três primeiros, hipóteses, e o efeito coquetel uma caracterização separada das HEAs (Miracle e Senkov, 2016).

3.1.1.1 Efeito da alta entropia.

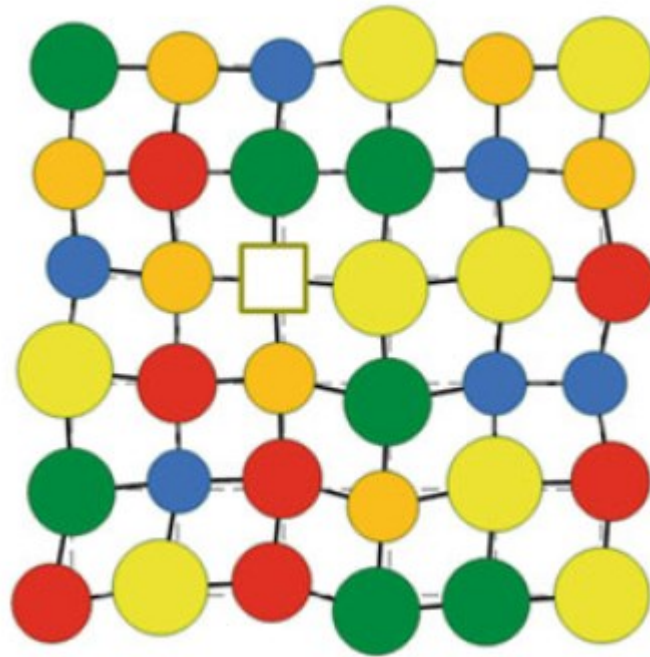
O efeito de alta entropia é considerado o principal conceito das HEAs; devido a entropia configuracional extremamente elevada, é favorecida a formação de uma única fase em solução sólida no lugar da precipitação de compostos intermetálicos, que são muito frágeis. A entropia configuracional idealizada é comparada com a entropia de fusão de metais puros ou com entalpia de formação de compostos intermetálicos (Murty *et al.*, 2014).

As fases elementares, compostos intermetálicos e as soluções sólidas competem entre si no estado sólido de uma liga. As fases elementares são soluções sólidas baseadas apenas no elemento metálico, os compostos intermetálicos são compostos estequiométricos que possuem super redes específicas e as soluções sólidas são fases em que os elementos misturados são encontrados com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), cúbica de face centrada (CFC) ou hexagonal compacta (HC) (Gao *et al.*, 2016).

3.1.1.2 Distorção severa da rede

Devido ao efeito de alta entropia, a solução sólida nessas ligas é geralmente formada por uma matriz global, sem se importar se a estrutura é CCC, CFC, HC ou outra mais complexa, onde cada elemento é cercado por diferentes tipos de átomos, com diferentes tamanhos, o que causa uma grande distorção na rede cristalina, conforme ilustrado na Fig. 2. Além da diferença do tamanho atômico, as diferentes energias de ligação e a tendência de formação de diferentes estruturas cristalinas de cada elemento colaboram com a distorção da rede (Gao *et al.*, 2016).

Figura 2: Distorção severa da rede cristalina provocada pela diferença de tamanho atômico e energia de ligação.



Fonte: Adaptado de Gao *et al.* (2016).

Senkov *et al.* (2011) mencionaram que existe um aumento de dureza e resistência mecânica devido ao endurecimento por solução sólida, porém pode haver também uma redução da condutividade elétrica e térmica, devido ao espalhamento de elétrons provocado pela distorção da rede.

3.1.1.3 Difusão lenta

A difusão é considerada lenta nas HEAs baseado em observações que incluem a formação de nanocristais e compostos amorfos após a solidificação e em interpretações qualitativas de estabilidade microestrutural após o resfriamento (Miracle e Senkov, 2016).

3.1.1.4 Efeito coquetel

O efeito coquetel foi proposto primeiro por Ranganathan (2003) e definido o termo coquetéis multimetálicos para referir a ligas aprimoradas por meio de multielementos principais, sendo também usado para ligas convencionais, porém era realçado nas HEAs por possuírem ao menos cinco elementos principais. O termo evoluiu nas MPEAs para efeito coquetel, passando a significar uma mistura de elementos distintos que gera um resultado das suas propriedades inesperado, podendo até ser melhor que a dos elementos individuais. (GAO *et al.*, 2016).

O efeito coquetel nos alerta para permanecer aberto a resultados inesperados e não lineares, que podem vir de combinações de elementos e microestruturas nas combinações das diversas composições das MPEAs, em razão dessas ligas sofrerem influência das interações mútuas entre os seus elementos. (Miracle e Senkov, 2016).

3.1.2 Corrosão em ligas de alta entropia

O mecanismo básico de adição dos elementos de liga como Cr, Ni e Mo resulta na formação de filmes passivos protetivos na superfície, que previne a corrosão no interior da liga. Além disso a estabilidade insuficiente das ligas convencionais em altas temperaturas deteriora as propriedades mecânicas e resistência a corrosão, restringindo sua aplicação em ambientes extremos. Deste modo as MPEAs são atrativas para o uso industrial, especialmente as com estruturas superiores para demanda em ambientes severos (Shi *et al.*, 2017). Em geral, a adição de Al melhora as propriedades mecânicas, porém piora a resistência a corrosão como no caso das ligas $Al_xCoCrFeNi$. A tensão residual por trabalho a frio e forjamento a quente tende a refinar a microestrutura, remover os defeitos de fundição e melhorar a resistência mecânica, porém provoca altas taxas de corrosão devido a fragilização por corrosão sob tensão (Tang *et al.*, 2014).

Algumas MPEAs apresentam propriedades a corrosão melhores que os aços inoxidáveis 304SS e 304L SS, que se deve a presença de elementos resistentes a corrosão como o cromo. Em solução de NaCl, a liga Co-Cr-Fe-Ni apresenta uma

resistência a corrosão melhor que o aço 304L devido aos altos teores de Cr e Ni. Em solução de H_2SO_4 , a liga Co-Cr-Fe-Ni também apresenta uma melhor resistência a corrosão que o aço 304, porém tanto em NaCl quanto em H_2SO_4 , se adicionado Cu na liga as propriedades de corrosão são deterioradas pela formação de uma fase rica em cobre. A quantidade dessa fase pode ser reduzida por um recozimento em alta temperatura (Tsai e Yeh, 2014). Luo *et al.* (2018) compararam o comportamento frente a corrosão da MPEA Co-Cr-Fe-Mn-Ni com o aço 304L em solução H_2SO_4 0,1 mol/L. O mecanismo de corrosão de ambas as ligas é similar neste meio, já o filme formado pela MPEA é mais fino e apresenta hidróxidos de Cr, Fe e Ni misturados nos óxidos de Mn e Cr, enquanto o filme passivo do aço 304L é mais espesso que da MPEA e apresenta apenas óxidos de Cr e Fe, assim ambas as ligas apresentam boa capacidade de formar filmes passivos.

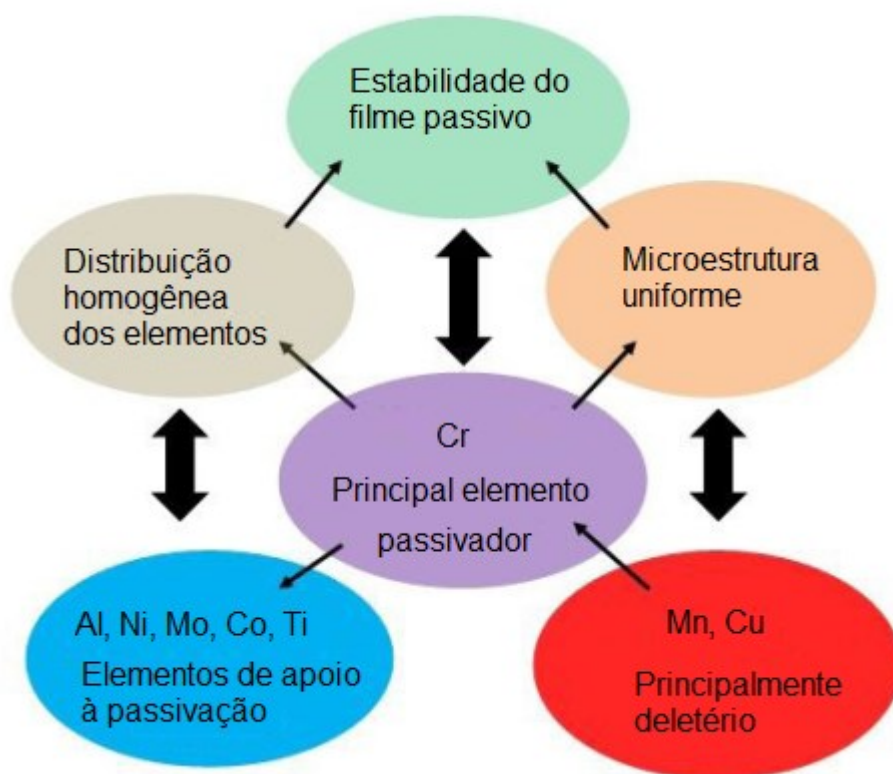
Quando se trata de corrosão, em geral, as MPEAs são mais nobres que as ligas de alumínio e os aços. Algumas MPEAs que contêm a combinação de Co, Cr e Ni conseguem ser até mais nobres que o aço inoxidável austenítico. A adição de cromo forma um filme passivo protetor a base de óxido de cromo e sua concentração na liga deve ser maior que 12%, nos casos de Ni-Cr, Fe-Cr e Fe-Cr-Ni, para dar o efeito protetor (Qiu *et al.*, 2017).

Sun *et al.* (2020) investigaram o comportamento frente a corrosão da MPEA Cr-Mn-Fe-Ni com e sem adição de lantânio em solução H_2SO_4 0,5 mol/L, resultando em uma melhora geral na resistência a corrosão da liga, apresentando a resistência a polarização da MPEA Cr-Mn-Fe-Ni-La_{0,1} de 72,9 k Ω cm² em contrapartida de 41,9 k Ω cm² da MPEA Cr-Mn-Fe-Co-Ni.

Wang *et al.* (2020) compararam o comportamento de resistência a corrosão e as propriedades do filme passivo dos revestimentos Cr-Mn-Fe-Co-Ni e Cr-Fe-Co-Ni em solução H_2SO_4 0,5 mol/L. Os testes eletroquímicos determinaram que o revestimento Cr-Fe-Co-Ni apresenta uma resistência a polarização de 55,9 k Ω cm², sendo maior que a do revestimento Cr-Mn-Fe-Co-Ni de 27,9 k Ω cm², isso se deve pela variação da concentração dos óxidos/hidróxidos formados (Cr_2O_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$ e Fe_2O_3) e pela formação do óxido de manganês presente no filme passivo, este diminui a resistência a corrosão já que é instável.

A resistência a corrosão das MPEAs depende da combinação de um conjunto de atributos, como a homogeneidade química pela distribuição dos elementos através do contorno de grão e fases cristalinas. Outro ponto importante é a estabilidade do filme passivo para obter o melhor desempenho contra a corrosão. Na parte da seleção dos materiais, o cromo é o elemento passivador mais importante, no entanto a combinação de outros elementos passivadores como Al, Ni, Mo, Co e Ti podem melhorar a resistência a corrosão dependendo da composição específica. Por outro lado, Mn e Cu é constantemente reportado como tendo efeito deletério na estabilidade do filme passivo, especialmente se segregações são formadas. A Fig. 3 sintetiza essa diretriz para projeto de novas MPEAs (Nascimento *et al.* 2022).

Figura 3: Representação esquemática das diretrizes práticas de projeto mais importantes para MPEAs resistente a corrosão.



Fonte: Nascimento *et al.* 2022 adaptado.

3.2 Ligas de elemento multiprincipal Cr-Co-Ni

As ligas mais resistentes nem sempre são as com maiores números de elementos, sendo importante também o tipo de constituinte na liga. Em geral, ligas que contêm Cr são mais resistentes a corrosão e quando comparada com a maioria das MPEAs a liga Cr-Co-Ni é mais resistente e mais dúctil (Wu *et al.* 2014). A MPEA Cr-Co-Ni é relatada como a melhor combinação de resistência e ductilidade entre o subsistema equiatômico da HEA Cr-Mn-Fe-Co-Ni (Schneider *et al.* 2020).

Wu *et al.* (2014) descreveram a MPEA Cr-Co-Ni como monofásica com estrutura cúbica de face centrada (CFC) tanto bruta de fusão quanto homogeneizada, onde o tamanho de grão aumenta de acordo com o aumento da temperatura de homogeneização. Gludovatz *et al.* (2015) classificaram as ligas Cr-Co-Ni como um dos materiais com maior tenacidade à fratura já reportado. Miao *et al.* (2017) salientaram que a MPEA Cr-Co-Ni apresenta mudança de fase local de CFC para HC ao longo das maclas por deformação. Laplanche *et al.* (2020) compararam a evolução da elasticidade pela variação da temperatura da MPEA Cr-Co-Ni monocristalina comparada com a policristalina.

Sathiaraj *et al.* (2018) estudaram o efeito da laminação à frio seguido de tratamento térmico de homogeneização na microestrutura da liga Cr-Co-Ni, obtendo uma estrutura totalmente recristalizada depois da laminação a frio e homogeneizada a 700 °C por 1h com boa ductilidade e alta resistência, ao passo que a amostra homogeneizada a 1100 °C apresentou grãos menores, foi mais dúctil e menos dura. Zhang *et al.* (2022) descreveram a variação da dureza e a elasticidade da liga Cr-Co-Ni depois do tratamento térmico e resfriamento com água seguido por diversas temperaturas de envelhecimento. Os testes de tração e de dureza Vickers não mostraram diferenças significativas da ordem de curto alcance nas amostras envelhecidas a 600 °C, 700 °C e 800 °C, indicando que o efeito do envelhecimento na resistência ao movimento das discordâncias na liga Cr-Co-Ni é insignificante.

Miao *et al.* (2018) estudaram as propriedades mecânicas e tribológicas da liga Cr-Co-Ni com a adição de Mo. A dureza da liga aumenta com a maior quantidade de Mo em sua composição, porém a taxa de desgaste se estabiliza a partir de 0,5% de Mo devido a mudança de desgaste abrasivo para adesivo. Geng *et al.* (2021)

observaram quais os efeitos tribológicos em alta temperatura que a adição de Al e Ti combinados na liga Cr-Co-Ni produzem. Os autores concluíram que a adição desses elementos pode aumentar a resistência ao desgaste em até 5 vezes a temperaturas de até 400 °C, porém entre 400 °C a 600°C, intensifica o desgaste adesivo.

Bertoli *et al.* (2021) estudaram a microestrutura e a resistência ao desgaste da MPEA Cr-Co-Ni e Cr-Co-Ni-C. Com relação as propriedades mecânicas, as MPEAs $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ e $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{30}$ tem maiores tenacidade, ductilidade e resistência mecânica que a MPEA equiatômica $\text{Cr}_{33}\text{Co}_{33}\text{Ni}_{33}$. Por outro lado, as ligas Cr-Co-Ni-C apresentam maior resistência mecânica e menor ductilidade devido a fração considerável de carbonetos.

As ligas Cr-Co-Ni são uma das MPEAs mais estudadas, elas apresentam excelentes combinações de ductilidade e resistência mecânica devido ao endurecimento por solução sólida e a ocorrência de maclagem induzida por deformação plástica (TWIP). As boas propriedades mecânicas também são encontradas em cargas cíclicas, se mostrando uma liga com alta resistência a fadiga. Além das propriedades mecânicas, as MPEAs Cr-Co-Ni apresentam boa resistência a corrosão devido à alta concentração de Cr, podendo ultrapassar a resistência à corrosão de superligas de Ni (Coury, Zepon e Bolfarini, 2021).

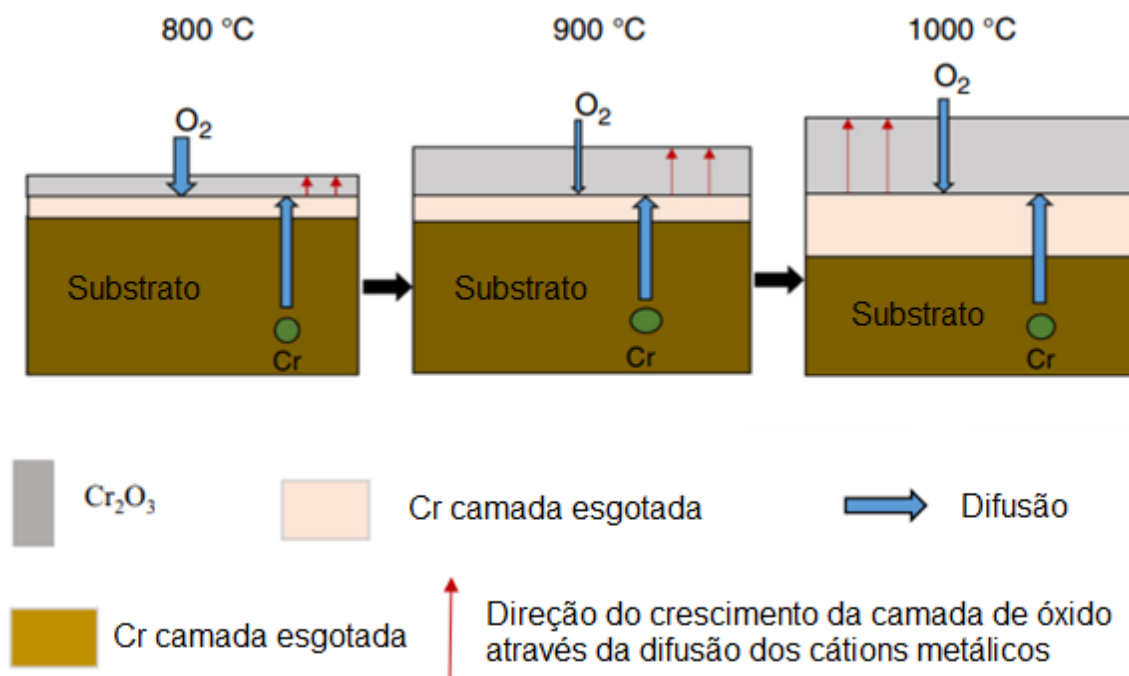
3.2.1 Corrosão das ligas de elemento multiprincipal Cr-Co-Ni

Antes da concepção da ideia das ligas MPEAs, em 1976, Maslenkov, Voronina e Kozlova (1976) publicaram um trabalho sobre o comportamento frente a corrosão das ligas Cr-Co-Ni e Cr-Co-Ni-Fe com composições diversas. Os autores concluíram que com o aumento da quantidade de Co de 0 até 40% nas ligas Ni-20Cr, aumenta a resistência a oxidação, pois aumenta a quantidade do filme protetivo Cr_2O_3 . Se a quantidade de Co na composição for superior a 40% até 70% a liga apresenta valores piores de resistência a oxidação, pois começa a formar o filme CoO no lugar de Cr_2O_3 que é menos protetivo. A adição de até 25% de Fe na liga reduz as quantidades de Cr_2O_3 piorando a resistência a oxidação.

A distribuição uniforme de elementos passivadores, como o Cr, pode levar a formação de um filme de óxido protetivo distribuído de forma homogênea que diminui a probabilidade da formação de pites. Quando a distribuição de Cr não é uniforme e há áreas ricas em Cr e outras com insuficiência de Cr, ocorre a formação de uma célula galvânica que afeta a resistência a corrosão. Em solução contendo NaCl, os ânions Cl^- prejudiciais destroem a camada passivadora penetrando no filme óxido, já em soluções ácidas como H_2SO_4 a concentração de H^+ tem influência direta nas propriedades do filme óxido, o que afeta o processo corrosivo. (SHI, YANG E LIAW, 2017). Em valores de pH muito baixos, pode não ocorrer a passivação e a corrosão ser uniforme.

O mecanismo de oxidação é principalmente baseado na taxa de difusão de cátions metálicos da superfície do metal para a atmosfera para a formação do óxido metálico. Na liga Cr-Co-Ni, o Cr difunde rapidamente para a superfície e forma Cr_2O_3 , conforme mostrado na Fig. 4. A espessura da camada de Cr_2O_3 aumenta com o aumento da temperatura, já que a difusão de Cr é maior em altas temperaturas e zonas pobres de Cr são vistas abaixo da camada do óxido (Adomako, Kim e Hyun, 2018).

Figura 4: Diagrama esquemático da formação de óxido em diversas temperaturas na liga Cr-Co-Ni.



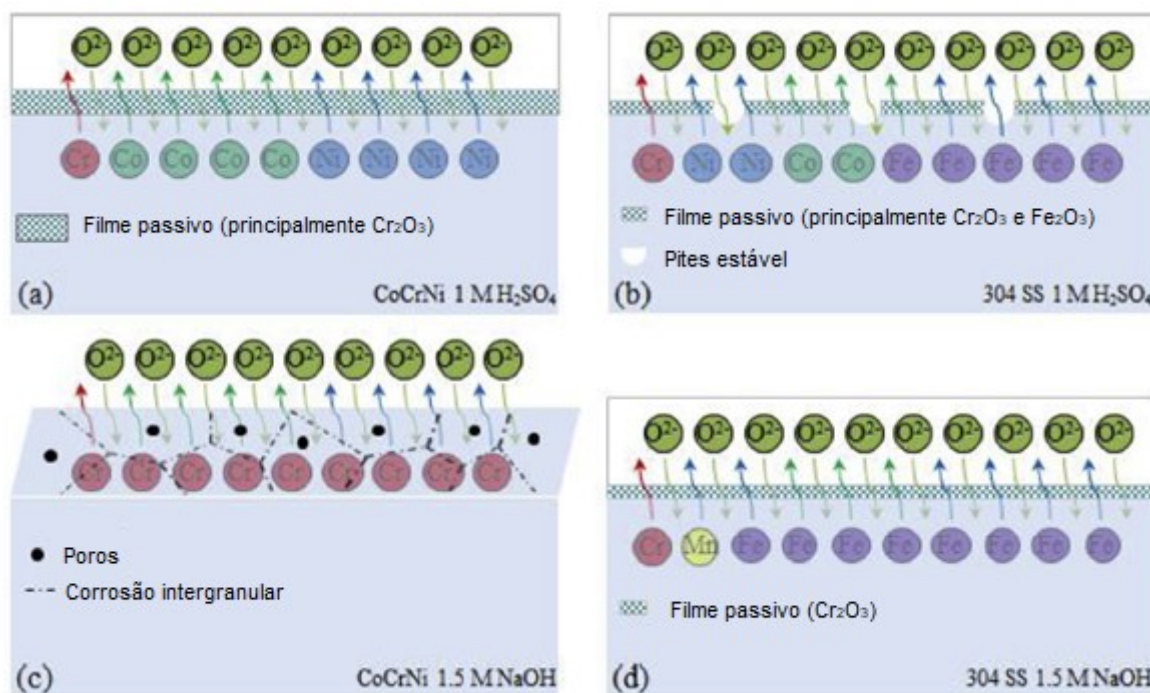
Fonte: Adomako, Kim e Hyun, (2018). Adaptado

Agustianingrum, Lee e Park (2020) descreveram o comportamento da oxidação em altas temperaturas da liga Cr-Co-Ni. Em 1100 °C, a camada de óxido é composta majoritariamente de Cr_2O_3 e uma pequena parte de CoCr_2O_4 , devido à grande difusividade de Cr e Co. Com o aumento do tempo de oxidação, há a difusão do Ni, formando uma nova camada de NiCr_2O_4 . A fração de Cr_2O_3 diminui com o aumento do tempo de oxidação, enquanto a fração de NiCr_2O_4 e CoCr_2O_4 aumenta.

De acordo com Wang *et al.* (2020), a liga Cr-Co-Ni apresenta maior resistência a corrosão em comparação ao aço inoxidável 304 em solução de H_2SO_4 , porém, em solução de NaOH , a resistência a corrosão da liga Cr-Co-Ni é inferior a do aço 304. A diferença se dá pelo filme passivo na superfície das amostras. Em solução de NaOH , há grande dissolução do Cr na solução, resultando poros e corrosão intergranular, enquanto o aço 304 apresenta filme estável. Na liga Cr-Co-Ni, em solução de H_2SO_4 há uma dissolução maior de Ni e Co em um estágio inicial, formando um filme passivo

de Cr_2O_3 protetor conforme mostrado na Fig. 5, apresentando resistência a corrosão superior ao aço AISI 304.

Figura 5: Diagrama esquemático do processo de corrosão Co-Cr-Ni (a e c) e aço inoxidável 304 (b e d) em solução de H_2SO_4 e NaOH .



Fonte: Wang *et al.* (2020) adaptado.

He *et al.* (2022) estudaram o comportamento frente à corrosão da liga Cr-Co-Ni em solução de NaCl com e sem corrente induzida. Sem a presença da corrente induzida, a superfície da liga é protegida por uma fina camada de filme protetivo, íons de Cl^- adsorvidos na superfície danificam o filme gerando pites de corrosão. Os íons Cl^- acumulados em fendas entre a matriz e a inclusão de óxido formam micro células galvânicas de corrosão, facilitando a dissolução da matriz, descrito pela equação 3, enquanto a inclusão de óxido é levemente dissolvida, descrito pela equação 3 e 4. Além disso, o oxigênio presente nas fendas é rapidamente consumido, formando áreas pobres em O_2 , descrito pela equação 5, gerando diferença de concentração de oxigênio dentro e fora das fendas, acelerando a extensão dos pites. A corrente induzida promove hidrólise da solução proporcionando aumento dos íons de H^+ , descrito pela equação 6. Ademais a corrente induzida eleva a capacidade de adsorção dos íons, sendo os íons H^+ e Cl^- os que danificam severamente o filme.

As reações de corrosão eletroquímicas que descrevem o fenômeno anterior estão mostradas nas equações 1 a 4.

Reação anódica na matriz:



Reação de dissolução da inclusão de óxido:



Sem corrente, reação catódica no filme passivo:

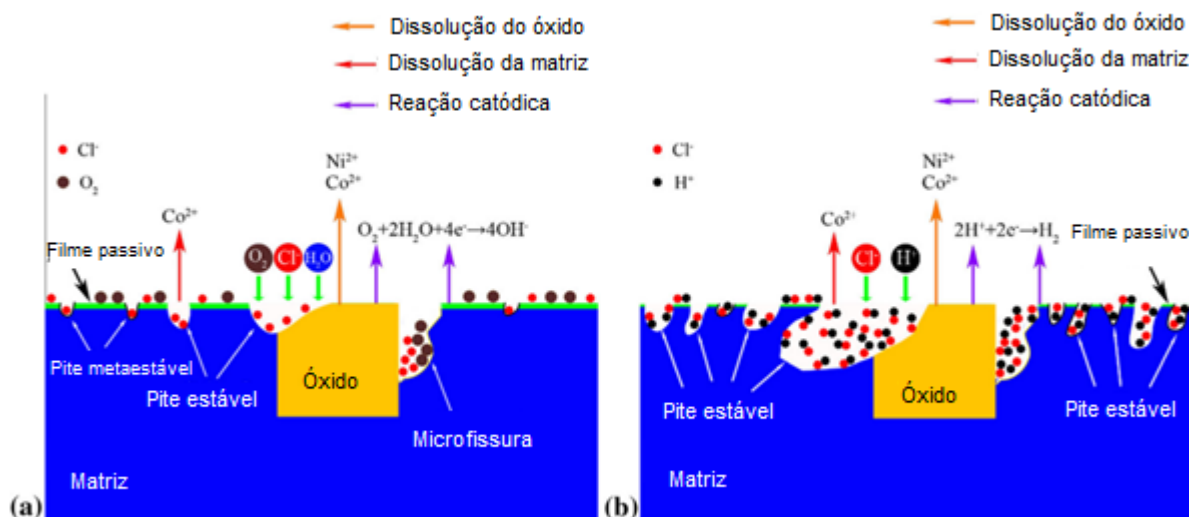


Com corrente, reação catódica no filme passivo:



A figura 6 exibe o mecanismo corrosão da MPEA Cr-Co-Ni com e sem corrente induzida.

Figura 6: Diagrama do mecanismo de corrosão (a) sem corrente induzida e (b) com corrente induzida.

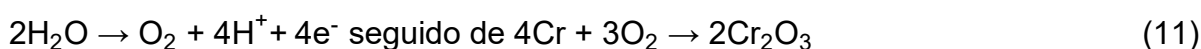


Fonte: He *et al.* (2022). Adaptado

Segundo Stephan-Scherb *et al.* (2020), na MPEA Cr-Co-Ni a fase de óxido dominante, tanto em ambiente úmido quanto em ambiente seco, é o óxido de cromo (Cr_2O_3). Em um ambiente seco, há a formação de Cr_2O_3 junto com espinélios de $(\text{Co},\text{Ni})\text{Cr}_2\text{O}_4$, essa reação inicial é descrita pelas equações (7), (8) e (9):



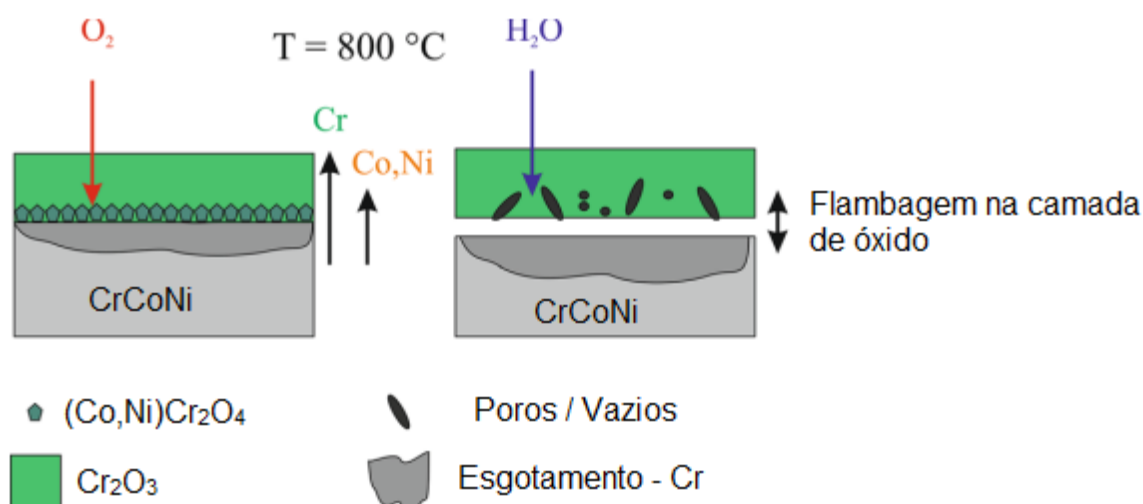
Essas reações mostram que se utiliza mais Cr que Ni e Co para a formação dos óxidos e uma zona ampla empobrecida em Cr se forma. Além disso Ni, Co e Cr devem difundir em direção à interface liga/óxido, sendo o Cr se difunde mais rápido que o Ni e Co. Em ambiente úmido, o processo de oxidação é dividido em várias etapas, representadas pelas equações (10) e (11):



Houve a formação de uma fina camada de óxido descontínua que esgotou o Cr presente na liga devido ao transporte de Cr para a interface liga/óxido, o que pode ter dificultado a formação de uma futura camada de óxido. O óxido formado apresentou poros e uma flambagem visível na interface liga/óxido (Stephan-Scherb *et al.* 2020).

A figura 7 ilustra a diferença dos óxidos formados em ambiente úmido e seco na liga Cr-Co-Ni.

Figura 7: formação do óxido protetor em ambiente úmido e seco.



Fonte: Stephan-Scherb *et al.* (2020) Adaptado.

Feng *et al.* (2018) compararam o efeito que a adição de N na liga Cr-Co-Ni tem no comportamento frente à corrosão em solução de NaCl. O mecanismo de corrosão das ligas Cr-Co-Ni e Cr-Co-Ni-N é investigado, sendo que na liga Cr-Co-Ni há a formação de pites metaestáveis no óxido formado, principalmente em altas temperaturas, dissolvendo o filme passivo devido a adsorção dos íons de Cl^- . Já na liga Cr-Co-Ni-N, os pites metaestáveis ocorrem também em torno dos precipitados de Cr_2N , ademais os átomos de nitrogênio melhoram a resistência a corrosão nas zonas pobres em Cr.

Zhang *et al.* (2021) compararam a corrosão de liga equimolar Cr-Co-Ni, produzida pelo método de fusão seletiva a laser (SLM) com o método convencional de fusão, para descobrir qual a influência das condições de processamento nas propriedades de resistência a corrosão. Os autores demonstraram que o método convencional de fusão gera amostras com melhor resistência à corrosão comparadas com as amostras produzidas pelo método SLM, já que esta técnica produz defeitos de superfície como a porosidade. A amostra produzida pelo método de convencional de fusão apresenta resistência a polarização cerca de 4 vezes maior que a produzida pelo método SLM. Os autores concluíram que o tamanho do grão também afeta na resistência a corrosão, sendo o grão maior mais resistente.

Feng *et al.* (2020) fabricaram um revestimento de Cr-Co-Ni em uma chapa de aço A36, através do processo de *laser cladding*, com o objetivo de comparar as

propriedades de resistência a corrosão deste revestimento com o aço inoxidável SS304 em solução 3,5% NaCl e 0,5 M H₂SO₄. Em um meio de 3,5% de solução de NaCl, o Cr realiza uma importante função de prevenção dos pites de corrosão, sendo o Cr(OH)₃ o principal constituinte do filme passivo. O filme passivo de Cr-Co-Ni é mais facilmente corroído comparado com a camada passiva do aço SS304 em solução 3,5% NaCl, porém em solução de H₂SO₄ o revestimento apresenta uma resistência maior que a do aço SS304.

Koga *et al.* (2021) estudaram a resistência a corrosão da MPEA Cr-Co-Ni em três concentrações diferentes para amostras recozidas e laminadas a frio em solução de NaCl comparando com o aço inoxidável 316L SS e o Inconel 625. O trabalho a frio prejudica a resistência a corrosão da amostra Cr₂₅Co_{37,5}Ni_{37,5} com baixa concentração de Cr (827 kΩ cm² amostra recozida e 309 kΩ cm² para o trabalho a frio) e aumenta a resistência a corrosão da amostra Cr₄₅Co_{27,5}Ni_{27,5} com alto teor de Cr (1835 kΩ cm² amostra recozida e 2268 kΩ cm² para o trabalho a frio). O aumento da concentração de Cr na liga Cr-Co-Ni tem o efeito de melhorar a resistência mecânica, ductilidade, tenacidade e a resistência a corrosão em solução salina.

Mohamed *et al.* (2021) estudaram o comportamento frente à corrosão de um revestimento de Cr-Co-Ni depositado em aço em solução de NaCl. Os filmes depositados possuem uma resistência a corrosão semelhante a da liga de Cantor (Cr-Co-Fe-Mn-Ni). A grande resistência a corrosão está atrelada a homogeneidade da microestrutura e a distribuição uniforme dos elementos, essa homogeneidade forma um filme de óxido homogêneo que reduz a formação de pites, o que melhora a resistência a corrosão.

Zhu *et al.* (2021) estudaram o comportamento frente à corrosão da MPEA Cr-Co-Ni em ambiente simulado marinho em comparação ao aço inoxidável 316 L. No processo de corrosão a matriz da MPEA atua como ânodo, enquanto a inclusão de óxido atua como cátodo agravando a ocorrência de pite. No ambiente marinho, a MPEA Cr-Co-Ni apresenta performance anticorrosiva melhor que o aço inoxidável 316L, essa diferença se deve pela estrutura densa e estável do filme passivo, além da taxa de dissolução desse filme ser menor.

Wetzel *et al.* (2022) comparou a morfologia dos filmes passivos da MPEA Cr-Co-Ni e da HEA Cr-Mn-Fe-Co-Ni em 0,1M H₂SO₄ e NaCl. Em solução de NaCl, a HEA

Cr-Mn-Fe-Co-Ni é mais susceptível a corrosão por pite que a Cr-Co-Ni, sendo que em ambas as soluções o Cr-Co-Ni apresentou corrosão intergranular. A composição do filme óxido em Cr-Co-Ni é em sua maior parte óxidos de Cr, enquanto em Cr-Mn-Fe-Co-Ni são óxidos de Cr e Fe, a espessura do filme óxido de ambas as ligas foi similar por volta de 4nm dependendo da liga e do eletrólito, sendo em solução de NaCl mais fina que em solução de H₂SO₄.

Zhang *et al.* (2022) estudaram a microestrutura e o comportamento da corrosão da liga Cr-Co-Ni em solução alcalina de Na₂CO₃ 0,4mol/L + NaHCO₃ 1 mol/L, sendo a liga homogeneizada em 3 temperaturas diferentes. O comportamento de corrosão da MPEA Cr-Co-Ni em diferentes temperaturas de homogeneização está diretamente ligado ao tamanho de grão, inclusões e ao filme passivo formado. Com o aumento de temperatura de homogeneização, entre 750° C a 950° C, há um crescimento do tamanho de grão e uma diminuição no número de defeitos no filme passivo formado, gerando um filme mais completo e denso com uma proteção superior.

He *et al.* (2022) investigaram a influência da temperatura de homogeneização no comportamento de corrosão da liga Cr-Co-Ni e concluíram que a resistência a corrosão da liga está diretamente ligada ao aumento da temperatura de homogeneização. Jinlong *et al.* (2022) pesquisaram o efeito do tamanho de grão na resistência a corrosão da liga Cr-Co-Ni em solução NaCl 0,1 mol/L. O refino de grão diminui a corrente passiva e promove um filme passivo mais espesso, induzindo melhor resistência à corrosão em solução de NaCl.

Koga *et al.* (2022) estudaram a resistência à corrosão do revestimento de Cr₄₀Co₄₀Ni₂₀ preparado pelo método oxidocombustível a alta velocidade (*High-velocity oxygen fuel* – HVOF) e combustível-ar a alta velocidade (*high-velocity air fuel* – HVOF) em solução aquosa de NaCl 0,6 mol/L. Foram formados 4 revestimentos com espessuras diferentes e comparados com o lingote fundido de mesma composição. A resistência a corrosão do lingote foi muito superior comparada ao revestimento, obtendo densidade de corrente abaixo de 10⁻⁵ Acm⁻², enquanto a resistência à corrosão dos revestimentos não apresentou um comportamento semelhante. Um dos motivos as zonas pobres em Cr devido a formação de espinélio e óxidos durante a deposição do revestimento, gerando zonas susceptíveis a corrosão.

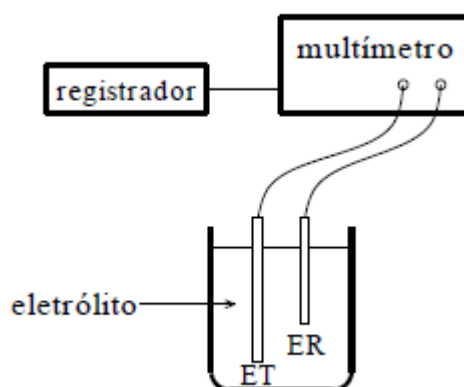
3.3 Testes eletroquímicos

3.3.1 Potencial de circuito aberto (OCP)

Um metal imerso em uma solução de baixa resistividade elétrica, ao sofrer corrosão, assume um potencial característico, denominado Potencial de Corrosão ou potencial de circuito aberto, obtido pela intersecção da curva de polarização anódica e catódica. O potencial é um dos parâmetros de mais fácil determinação, já que seu valor é assumido pelo metal sendo suficiente proceder a medida direta desse potencial com relação a um eletrodo de referência (WOLYNEC, 2003).

A Fig. 8 mostra o arranjo experimental utilizando o eletrodo de trabalho (ET) e o eletrodo de referência (ER) para a determinação do potencial de corrosão.

Figura 8: Arranjo experimental para a determinação do potencial de corrosão.



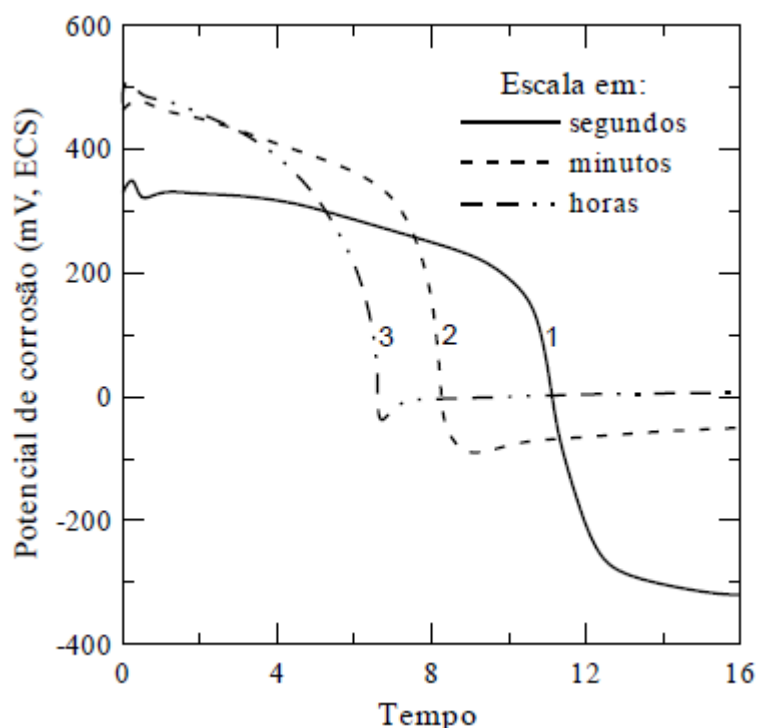
Fonte: WOLYNEC, 2003.

O conhecimento do valor do potencial de corrosão pode fornecer informações valiosas, se tornando uma boa ferramenta de investigação, contudo é recomendado acompanhar nos estágios iniciais de ensaio. Existem 3 casos em que se detecta uma grande variação do potencial.

- a. **Dissolução da película de óxido:** A maioria dos metais, principalmente dos que passivam, apresentam uma película fina de óxido na sua superfície. Quando imerso em uma solução corrosiva, ocorre inicialmente a dissolução dessa película, em geral é acompanhada por uma variação acentuada do

potencial de corrosão, dependendo das condições de preparo e tempo de imersão do material. A figura 9 mostra a variação do potencial de corrosão por tempo de imersão do aço inoxidável austenítico AISI 304 em solução 5% ácido nítrico (Fenili e Wolyneec, 1973). Pode-se observar o valor elevado do potencial de corrosão no início e em seguida uma queda brusca do seu valor. Essa queda de potencial é atribuída à dissolução da película de óxido.

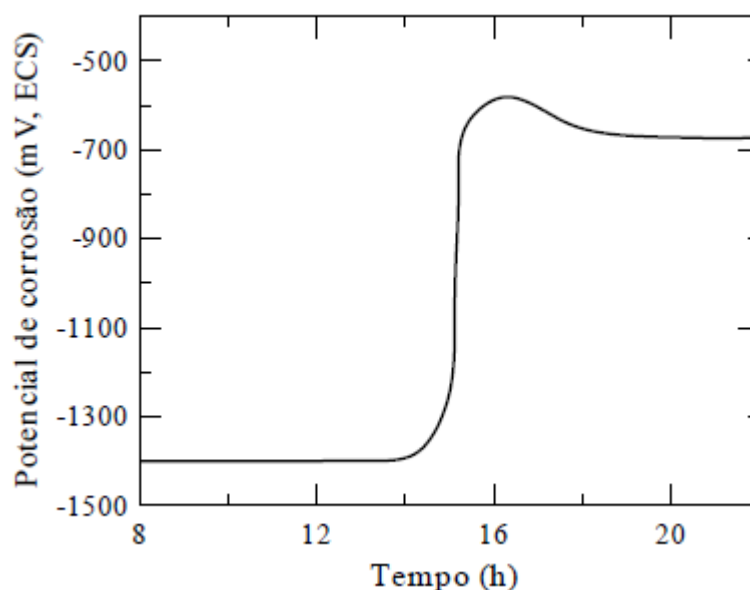
Figura 9: Variação com o tempo do potencial de corrosão de aço inoxidável austenítico AISI 304 em 5% HNO_3 . Curva 1: corpo-de-prova lixado e exposto à atmosfera por 1,5 horas; curva 2: *idem*, por 170 horas; curva 3: corpo-de-prova passivado e exposto à atmosfera por 170 horas



Fonte: FENILI e WOLYNEC, 1973.

- b. Formação de película de óxido por precipitação:** A formação dessa película ocorre passando um certo tempo após a imersão, de modo quase instantâneo, mostrando que existe um tempo de incubação. A Fig. 10 apresenta um aumento considerável no potencial de corrosão do zinco na solução de hidróxido de cálcio saturada (Chaves e Wolyneec, 1989). Pode-se observar que há uma variação do potencial após 15 h de imersão, formando em seguida, uma camada de plaquetas de $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, que se orientam ao acaso.

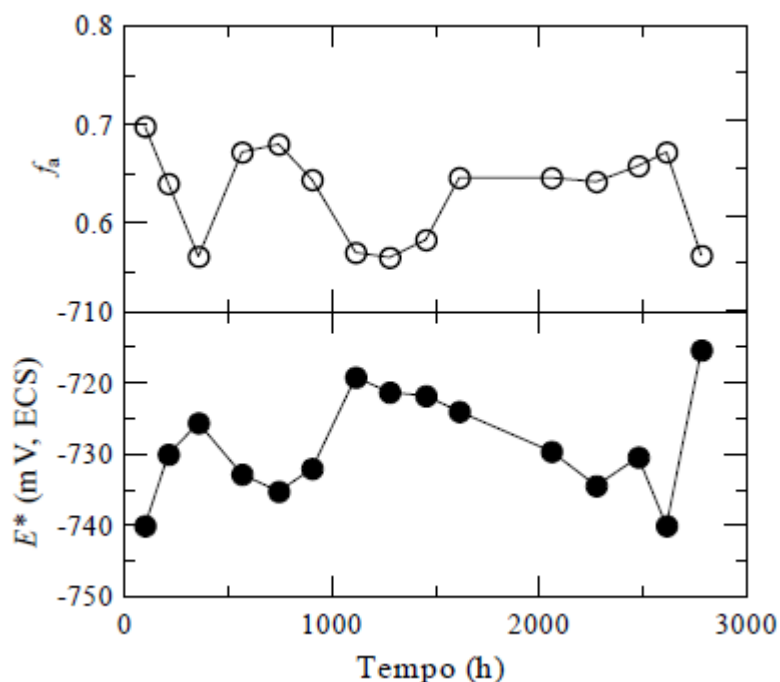
Figura 10: Variação do potencial de corrosão do zinco em função do tempo na solução saturada de hidróxido de cálcio.



Fonte: CHAVES, R.; WOLYNEC, 1989.

c. **Variação da área anodicamente ativa:** A reação catódica de redução do oxigênio, em soluções aeradas e estagnadas de 4% de NaCl, provoca passivação de parte da superfície, diminuindo a área anodicamente ativa. A localização e extensão dessa área varia de forma caótica, já que o transporte de OH^- é determinado por difusão e convecção. Dessa forma o potencial de corrosão também varia com o tempo, relacionado com a fração de área anodicamente ativa, conforme figura 11 (Wolynec e Escalante, 1980). Pode-se observar que para uma fração de área menor corresponde um potencial de corrosão maior e vice-versa.

Figura 11: Variação com o tempo do potencial de Corrosão E^* e da fração de área anodicamente ativa f_a de um corpo-de-prova de aço imerso em solução aerada e estagnada de 4% NaCl.



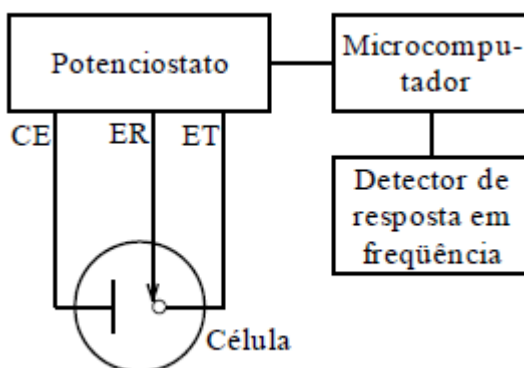
Fonte: WOLYNEC e ESCALANTE, 1980.

3.3.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

É uma técnica de corrente alternada que permite avaliar a corrosão em meios de baixa condutividade, determinando a resistência de polarização. Utiliza sinais pequenos que não atrapalham as propriedades do eletrodo e consegue avaliar a corrosão em meios de baixa condutividade, mostrando-se vantajosa em relação às técnicas de corrente contínua (WOLYNEC, 2003).

O método de impedância corresponde na aplicação de um sinal senoidal de pequena amplitude, entre 5 a 10 mV, em um extenso intervalo de frequências, obtendo a resposta do sistema a esta perturbação (APPLICATION NOTE AC1. 1989). A aplicação da corrente alternada é programada por um microcomputador e aplicada no eletrodo de trabalho acoplado a um potenciostato. A célula convencional consiste em um eletrodo de trabalho, um contra eletrodo e um eletrodo de referência acoplado a um potenciostato, conforme mostrado na figura 12 (WOLYNEC, 2003).

Figura 12: Arranjo experimental típico para realização de medidas de impedância.



Fonte: WOLYNEC, 2003

De acordo com Zhang *et al.* (2013) a espectroscopia de impedância eletroquímica é uma ferramenta boa para estudar o mecanismo de corrosão do ânodo, já que é uma técnica não destrutiva, muito utilizada para caracterização local e para estudar as propriedades eletroquímicas de dupla camada.

Em um circuito de corrente alternada, o potencial elétrico $E(t)$ varia com o tempo t de acordo com a equação 12 (WOLLYNEC, 2003):

$$E(t) = A \cdot \cos \cdot \omega \cdot t \quad (12)$$

Onde A é a amplitude máxima do sinal de potencial elétrico e $\omega = 2\pi f$, sendo f a frequência de oscilação do sinal em Hertz (Hz). A resposta da corrente $I(t)$ a esta oscilação do potencial se dá conforme a equação 13:

$$I(t) = B \cdot \sin \cdot (\omega \cdot t + \phi) \quad (13)$$

Onde B é a amplitude máxima do sinal de corrente e ϕ é a defasagem da corrente em relação ao potencial e é conhecido como ângulo de fase.

A relação entre potencial e corrente pode ser expressa pela equação 14:

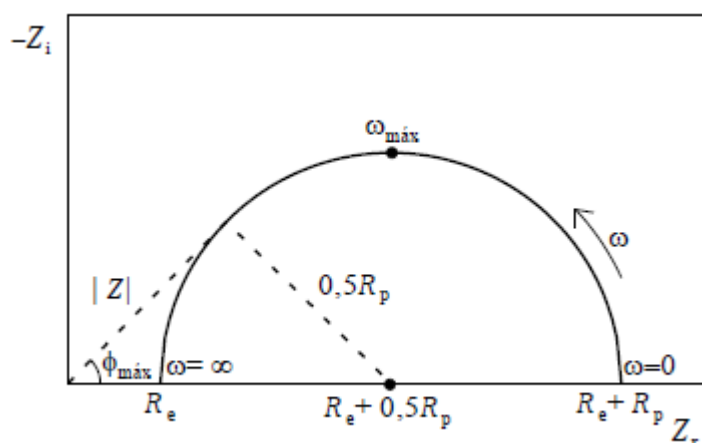
$$E(t) = Z \cdot I(t) \quad (14)$$

A impedância (Z), é um vetor que pode ser representado por um plano complexo em função da sua parte real (Z_r) e de sua parte imaginária (Z_i) e j é o número complexo, $j^2 = -1$, expresso pela equação 15:

$$Z = Z_r + j \cdot Z_i \quad (15)$$

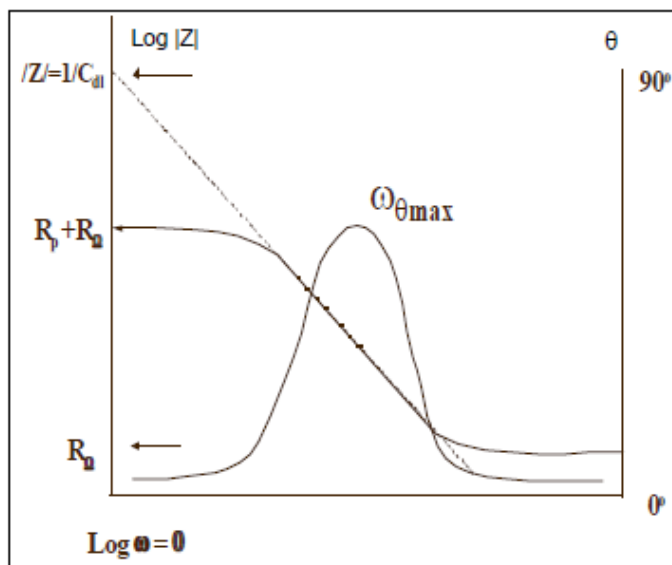
No diagrama de Nyquist a impedância total (Z) é composta por parte real (Z_r) no eixo das abscissas e parte imaginária (Z_i) no eixo das ordenadas, conforme indicado na Fig. 13, sendo R_p a resistência à polarização e R_e a resistência do eletrólito (WOLYNEC, 2003). Outra representação gráfica é o Diagrama de Bode, expresso por termos do ângulo de fase e do logaritmo do módulo de impedância $|Z|$ e frequência (ω), apresentado pela figura 14 (APPLICATION NOTE AC1. 1989).

Figura 13: Representação de Nyquist.



Fonte: WOLYNEC, 2003.

Figura 14: Diagrama de Bode para um Sistema Eletroquímico Simples.



Fonte: APPLICATION NOTE AC1. 1989.

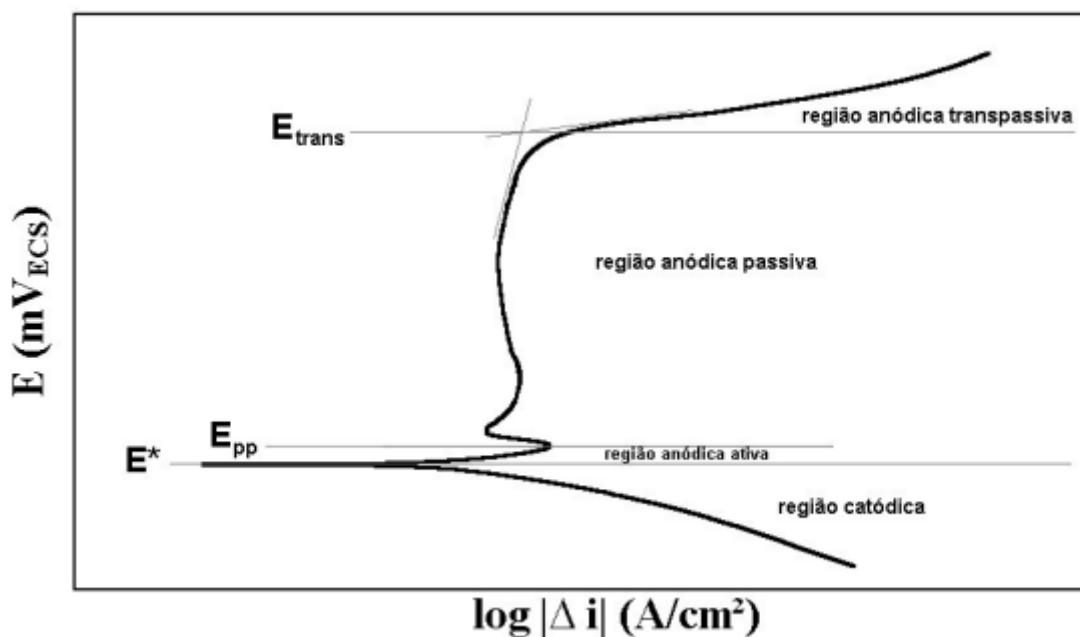
3.3.3 Polarização Potenciodinâmica

A polarização potenciodinâmica é a técnica para obtenção de curvas de polarização do metal dentro da solução de ensaio (em solução contendo NaCl por exemplo) na direção anódica, a partir de um potencial e com velocidade de varredura padronizada. Inicialmente a densidade de corrente é pequena com baixa variação no caso de um metal que passiva como apresentado na Fig. 15. Quando se atinge o potencial de pite, ocorre um brusco aumento no valor da densidade de corrente (WOLYNEC,2003).

A Fig. 15 contém um esquema de uma curva de polarização de aço inoxidável em meio ácido, podendo observar as regiões anódicas, subdividida em regiões ativa, passiva e transpassiva e região catódica. Na região catódica, os potenciais abaixo do potencial de corrosão (E^*), a taxa de dissolução de metal é baixa, devido a predominância de reações catódicas. Com o aumento do potencial há a reversão de corrente no potencial de corrosão, dando início ao trecho anódico. Na região anódica ativa a densidade de corrente cresce com o aumento de potencial caracterizando a dissolução anódica (corrosão) do metal. Na região passiva, iniciada pelo potencial de

início de passivação (E_{pp}), há a formação da formação da película passiva (MAGNABOSCO, 2001).

Figura 15: Esquema de curva de polarização típica de aços inoxidáveis em meio ácido. E^* : potencial de corrosão. E_{pp} : potencial de início da passivação. E_{transp} : potencial de transpassivação.



Fonte: MAGNABOSCO, 2001.

Esta técnica é a preferida na determinação do potencial de pite, porém, em alguns casos mesmo ocorrendo pite, pode não haver o aumento brusco da densidade de corrente, dificultando a determinação deste potencial. Todas as regiões e pontos característicos da curva podem ser utilizados para caracterizar o processo de corrosão. Na região passiva ocorre baixa taxa de corrosão (WOLYNEC, 2003).

4 METODOLOGIA

4.1 Local de estudo

A pesquisa foi realizada na Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), localizada no município de Belo Horizonte. A preparação das amostras e os ensaios foram realizados no Laboratório de Corrosão e Engenharia de Superfície (LABCOR) do departamento de Engenharia Química e Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG.

4.2 Equipamentos

Para o tratamento térmico de homogeneização foi utilizado o forno Linn Elektro Therm. Os ensaios eletroquímicos foram conduzidos utilizando o potenciostato/galvanostato da marca Autolab B.V., modelo PGSTAT100N, número de série AUT86070 acoplado a um computador com o *software* NOVA da Metrohm. O eletrodo de referência foi o de prata/cloreto de prata, que deve ficar próximo do eletrodo de trabalho para minimizar a mudança de potencial e uma espiral de platina com grande área superficial como contra eletrodo. A análise por espectroscopia de impedância eletroquímica foi feita utilizando o *software* EC-Lab (BioLogic®), já as curvas de polarização potenciodinâmica foram traçadas com o *software* OriginPro 9.0 da OriginLab.

4.3 Preparo das ligas MPEAs

As amostras foram cedidas pelo Departamento de Engenharia Metalúrgica. Os lingotes fundidos de $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{30}$ (em % atômica) foram produzidos por fusão por indução com elementos comercialmente puros (pureza de 99%), e 0,5% de Al foi adicionado para reduzir a formação de inclusões de óxido. Puosso *et al.* (2023) fornece uma descrição mais detalhada da preparação da liga e de suas características microestruturais, bem como realiza uma análise cinética do crescimento dos grãos

dessa liga. As amostras foram previamente cortadas com as medidas 5 x 10 x 0,5 cm. A metade das amostras foram homogeneizadas a uma temperatura de 1100 °C por 2 horas e posteriormente resfriadas ao ar. No verso dessas amostras foi soldado um fio condutor de cobre para promover contato elétrico, utilizando a supercola instantânea universal Super Bonder para reforçar a solda. Essas amostras foram embutidas com resina epóxi, em seguida lixadas com o auxílio de uma lixadeira politriz com lixas d'água com granulometria de números 80, 160, 240, 360, 480, 600, 800 e 1200 mesh. Após o polimento, as amostras foram lavadas com água deionizada e etanol 70% v/v.

As amostras foram envoltas com fita isolante da marca 3M, com o objetivo de isolar a área de aplicação e garantir o tamanho de 1 cm², conforme mostrado na Fig. 16.

Figura 16: Amostra pronta para uso.

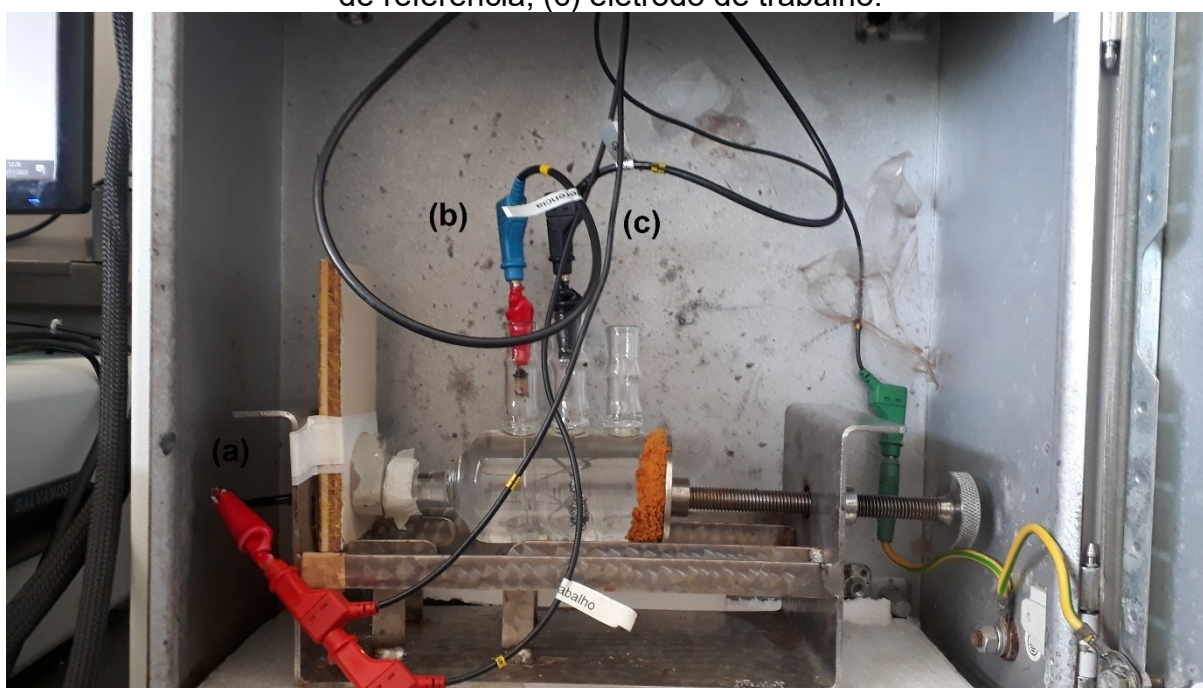


Foram preparadas 3 soluções aquosas, sendo uma de HCl 0,1 mol/L, outra de H₂SO₄ 0,1 mol/L e a terceira de ácido láctico (C₃H₆O₃) 0,1 mol/L, com o objetivo de simular o meio ácido, no Laboratório de Corrosão e Engenharia de Superfície.

4.4 Testes eletroquímicos

Para realizar os ensaios eletroquímicos foi utilizada uma célula eletroquímica Flat cell conforme ilustrada na figura 17. O eletrodo de trabalho (ET) foi a amostra Cr-Co-Ni, com uma área de 1cm^2 em contato com o eletrólito. Uma espiral de platina com grande área superficial é o contra eletrodo (CE) e o eletrodo de referência (ER) foi o eletrodo de $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{saturado})}$.

Figura 17: Montagem da célula eletroquímica. (a) eletrodo de trabalho, (b) eletrodo de referência, (c) eletrodo de trabalho.



Todos os experimentos foram realizados no potenciostato/galvanostato da marca Autolab B.V., modelo PGSTAT100N, o tempo de estabilização do potencial de circuito aberto foi de 3600s, considerando que sua estabilização ocorre caso o potencial não haja uma variação de 5mV nos últimos 300s.

Após o potencial de circuito aberto estabilizado, foram feitas as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Utilizando a amplitude de 10 mV e uma frequência de 10.000 Hz a 10 mHz, os dados foram obtidos pelo *software* Nova. Os diagramas de Nyquist foram ajustados e construídos no *software* EC-Lab (BioLogic®) e os diagramas de Bode construídos no *software* OriginPro 9.0.

Os ensaios de polarização potenciodinâmica foram feitos, para todas as amostras logo após os testes de EIS já que esse é um ensaio destrutivo. A polarização foi de -0,25 V e finalizou quando o potencial atingiu a voltagem +1,2 V, com uma taxa de varredura de 0,167 mV/s. Foi utilizado o *software* Nova para a obtenção dos dados experimentais e as curvas características foram traçadas utilizando o *software* OriginPro 9.0.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica para explorar as propriedades eletroquímicas da liga Cr-Co-Ni nos meios estudados. As Fig. 18 a 24 apresentam os diagramas de Nyquist para as amostras da liga Cr-Co-Ni bruta de fusão e homogeneizada, nos meios de HCl 0,1 mol/L, H_2SO_4 e 0,1 mol/L e ácido láctico 0,1 mol/L.

Figura 18: Diagrama de Nyquist para liga Cr-Co-Ni bruta de fusão em solução de HCl 0,1 mol/L.

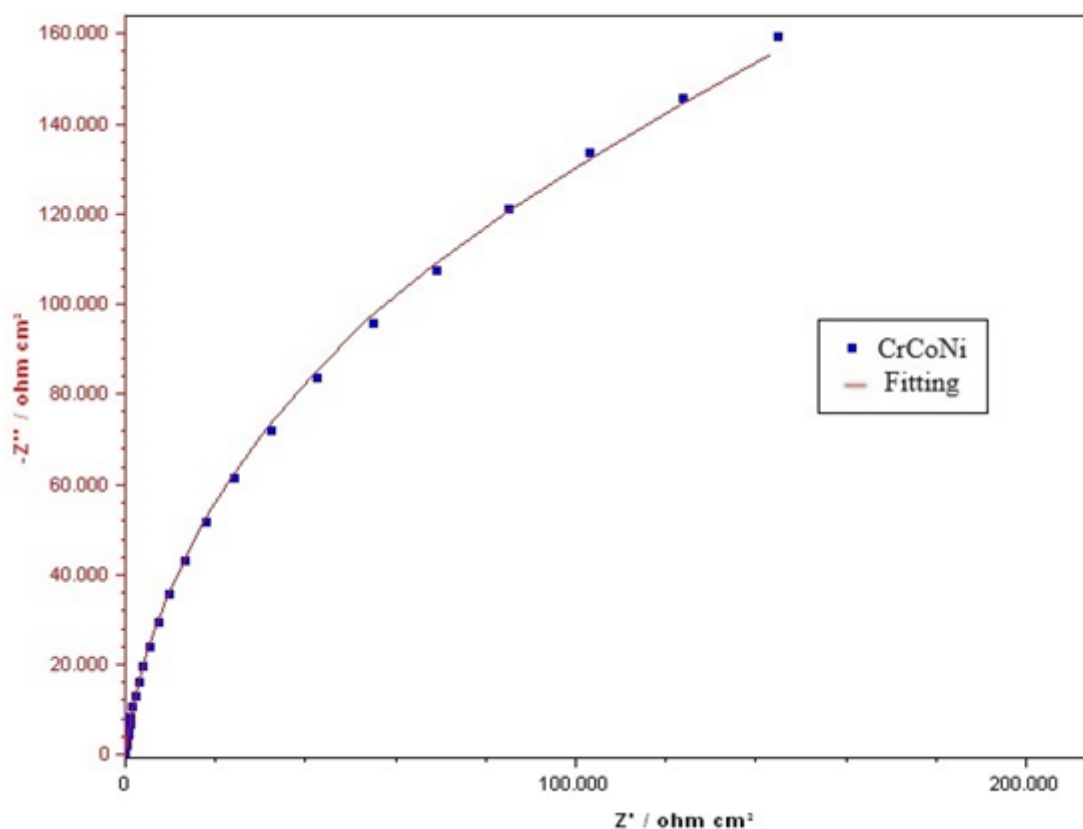


Figura 19: Diagrama de Nyquist para liga Cr-Co-Ni homogeneizada em solução de HCl 0,1 mol/L.

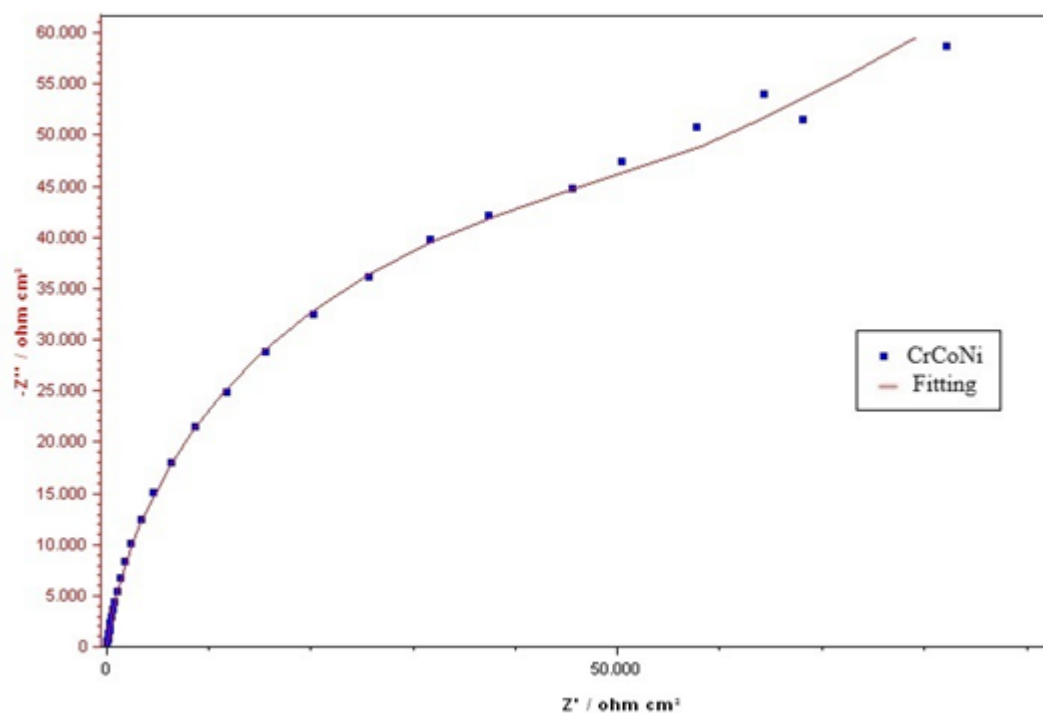


Figura 20: Diagrama de Nyquist para liga Cr-Co-Ni bruta de fusão em solução de H_2SO_4 0,1 mol/L.

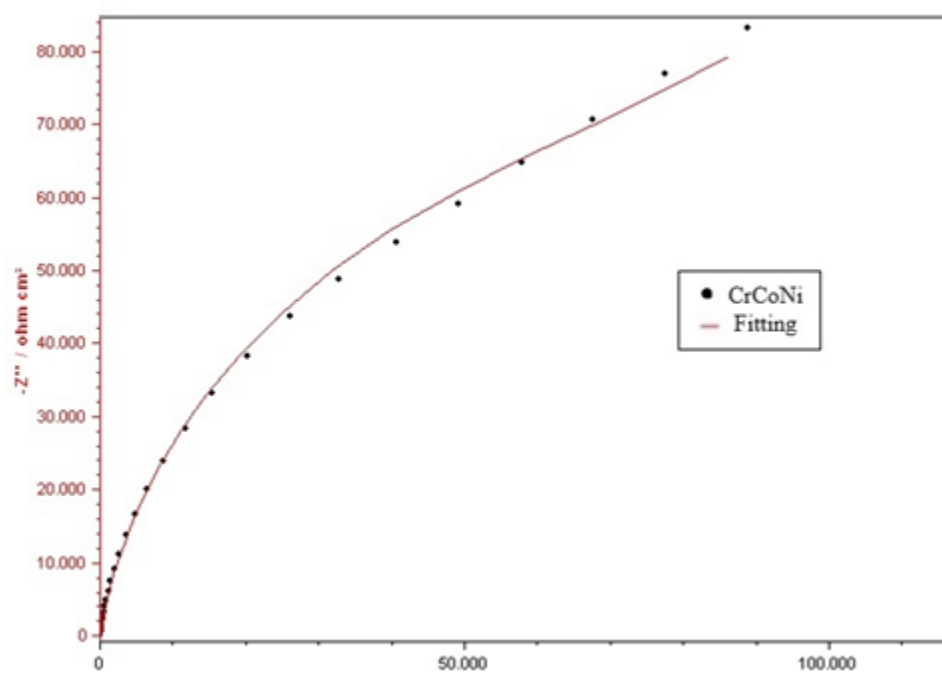


Figura 21: Diagrama de Nyquist para liga Cr-Co-Ni homogeneizada em solução de H_2SO_4 0,1 mol/L.

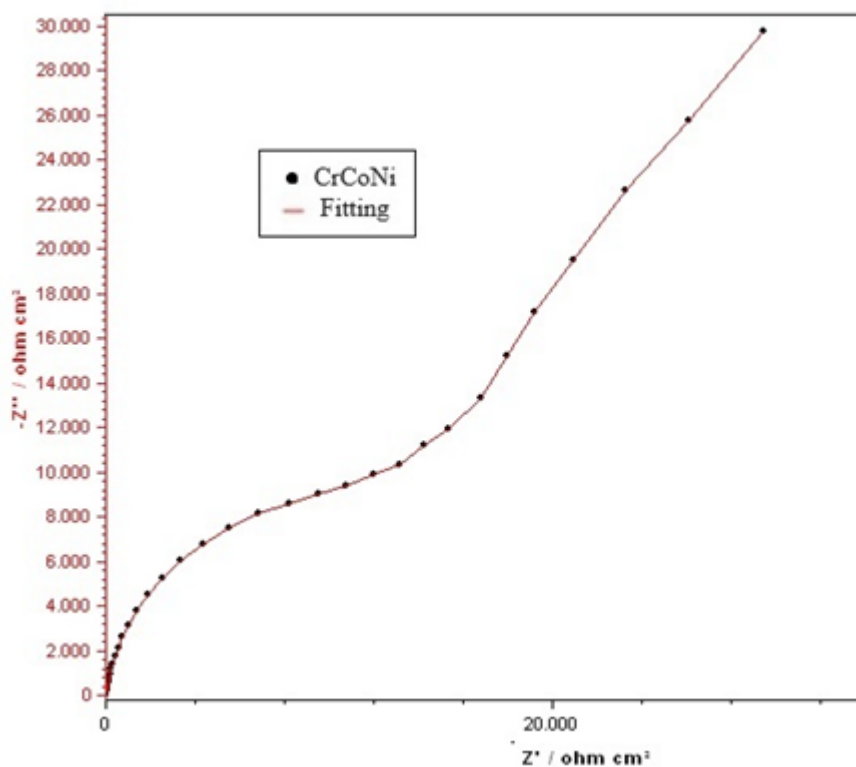


Figura 22: Diagrama de Nyquist para liga Cr-Co-Ni bruta de fusão em solução de ácido láctico 0,1 mol/L.

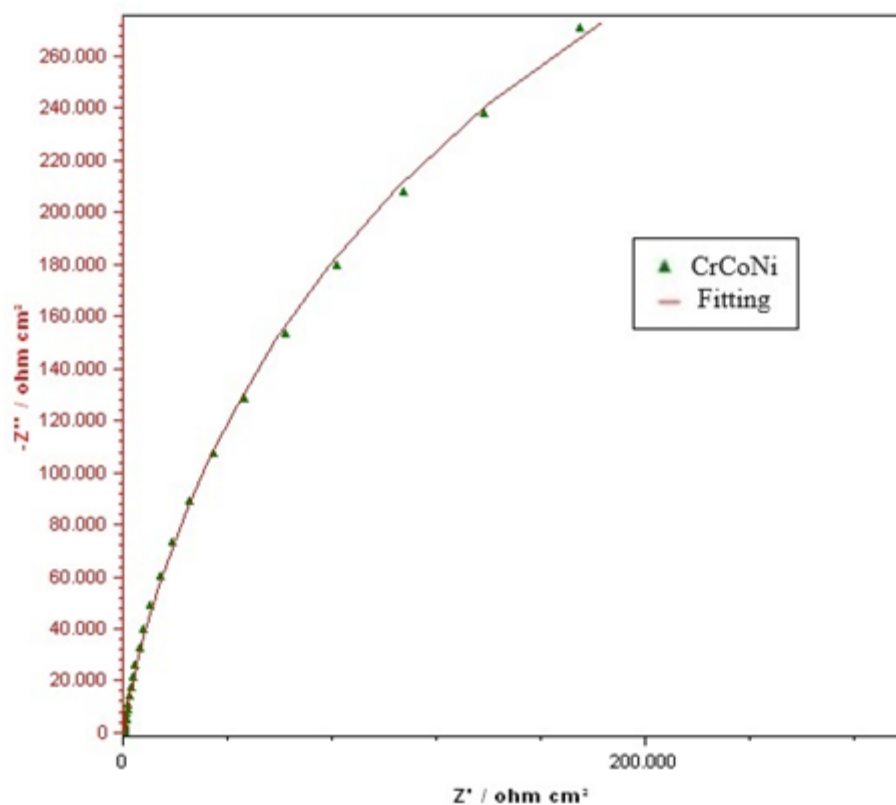


Figura 23: Diagrama de Nyquist para liga Cr-Co-Ni homogeneizada em solução de ácido láctico 0,1 mol/L.

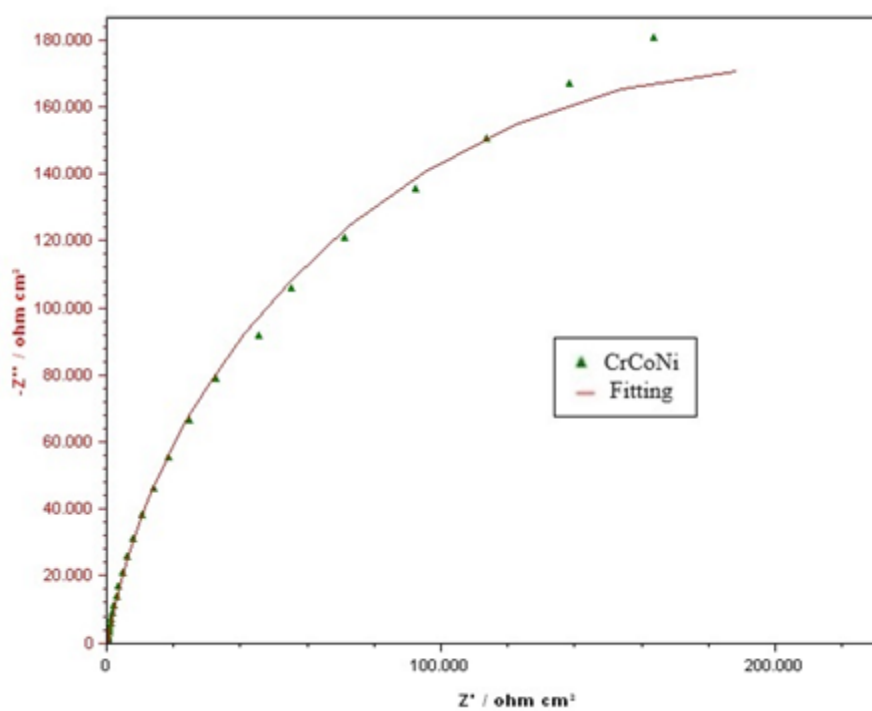
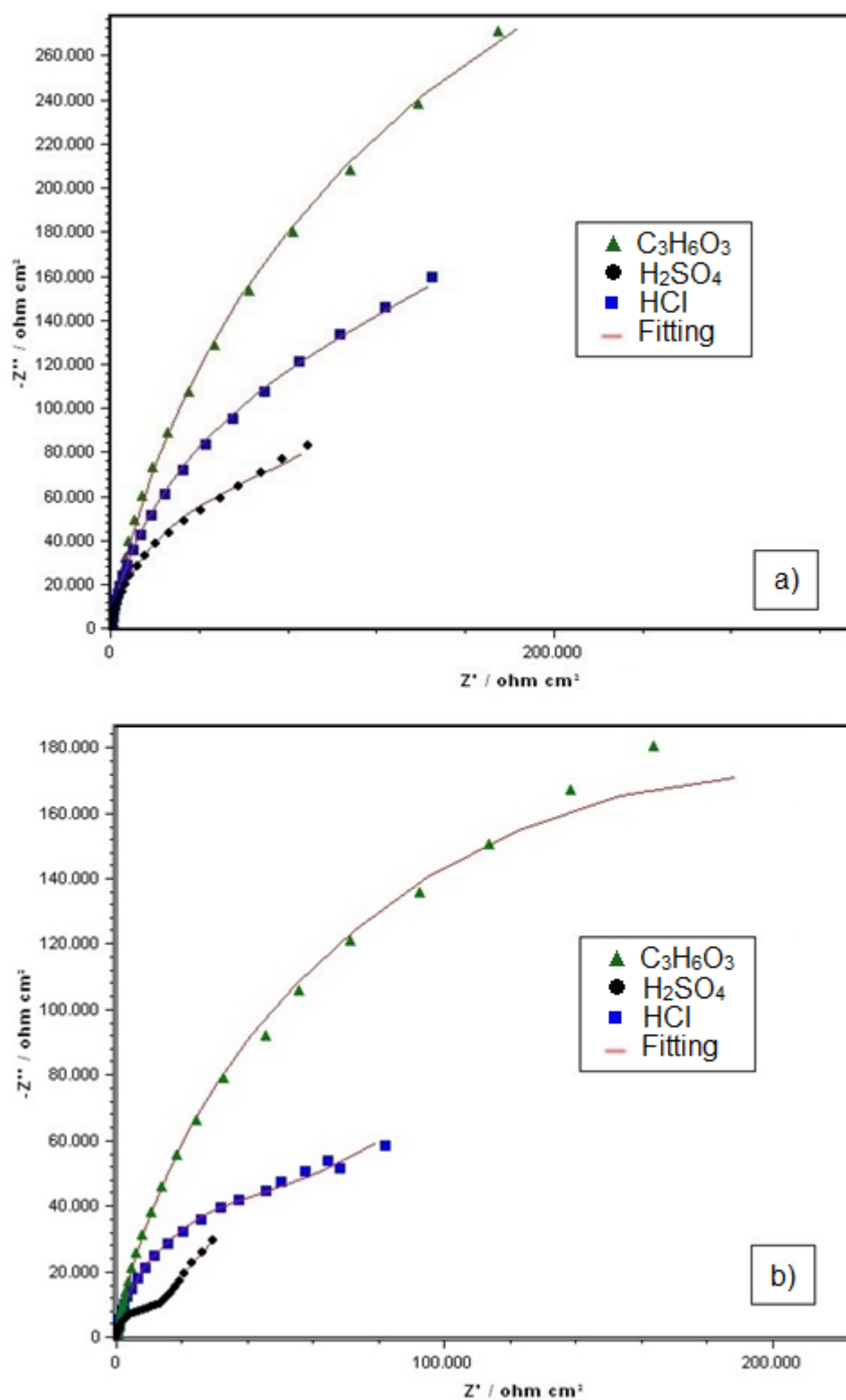


Figura 24: Diagrama de Nyquist para liga Cr-Co-Ni nos meios ácidos: amostra bruta de fusão (a) e homogeneizada (b).



As MPEAs no meio aquoso de ácido sulfúrico apresentaram os menores diâmetros dos arcos capacitivos e a menor resistência à corrosão entre os meios estudados. Os maiores diâmetros dos arcos capacitivos foram observados para as ligas no meio de ácido láctico, que se mostrou ser o meio menos agressivo para a liga (Figura 24).

Os diagramas de Bode para as ligas Cr-Co-Ni bruta de fusão e homogeneizada nos meios estudados estão apresentados nas Fig. 25 a 29.

Figura 25: Diagrama de Bode para liga Cr-Co-Ni bruta de fusão e homogeneizada em solução de HCl 0,1 mol/L.

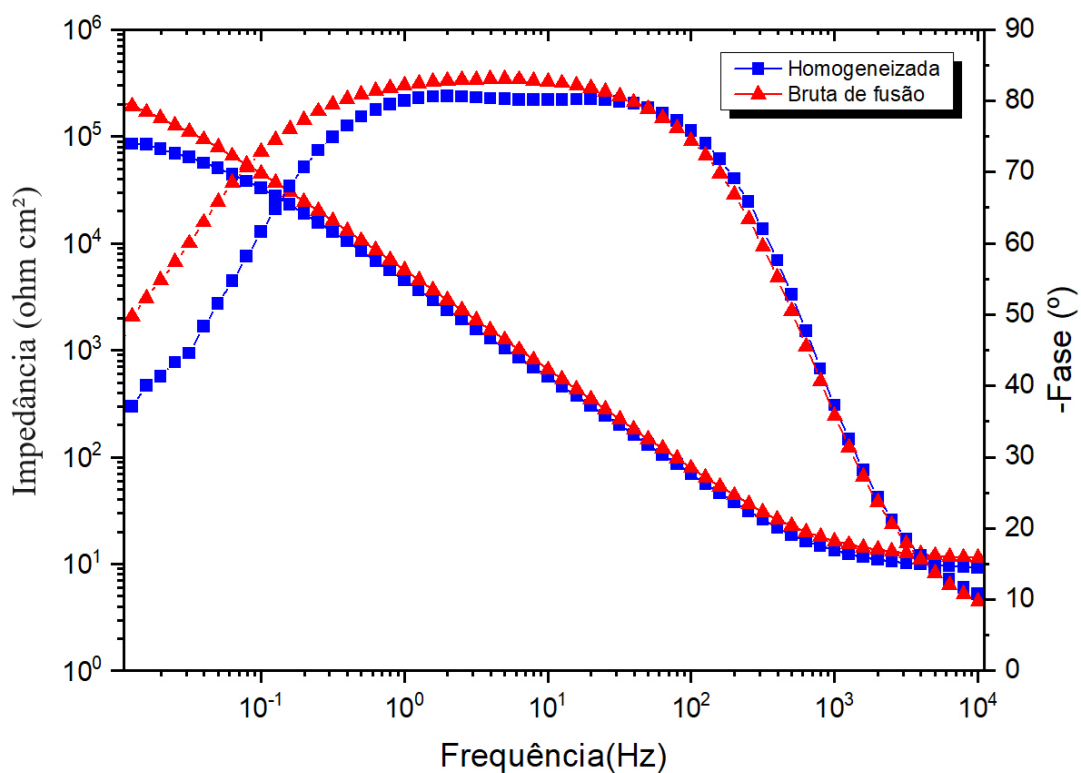


Figura 26: Diagrama de Bode para liga Cr-Co-Ni bruta de fusão (a) e homogeneizada (b) em solução de H_2SO_4 0,1 mol/L

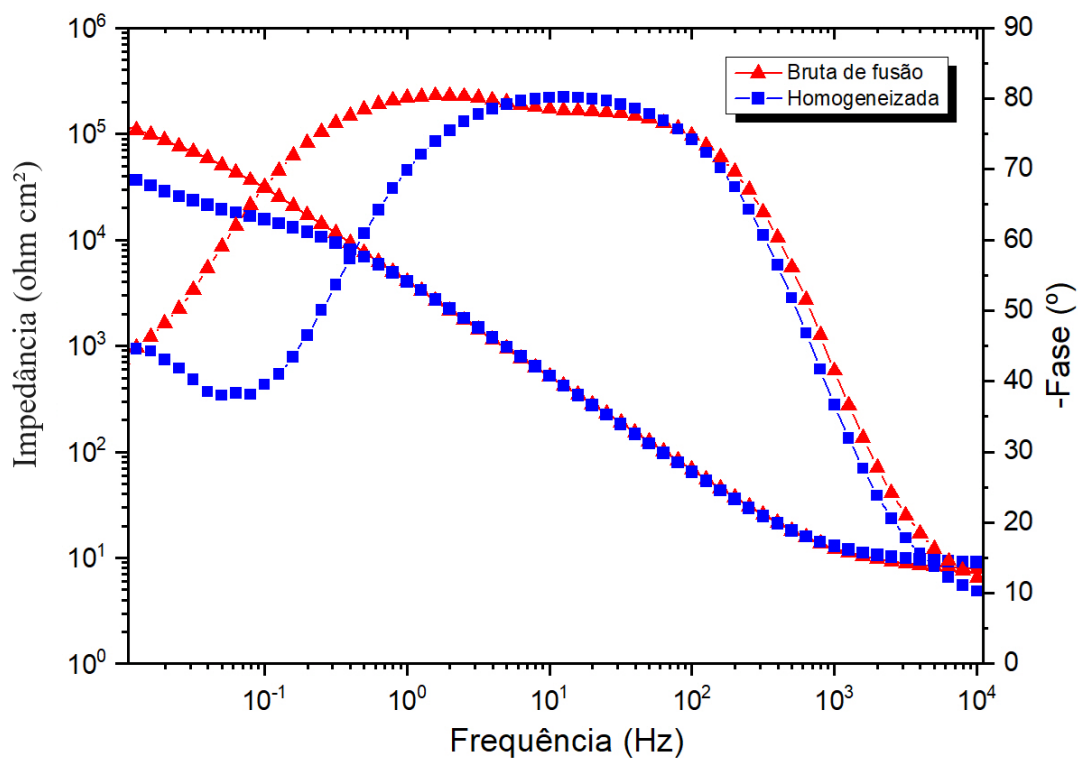


Figura 27: Diagrama de Bode para liga Cr-Co-Ni bruta de fusão (a) e homogeneizada (b) em solução de ácido láctico 0,1 mol/L.

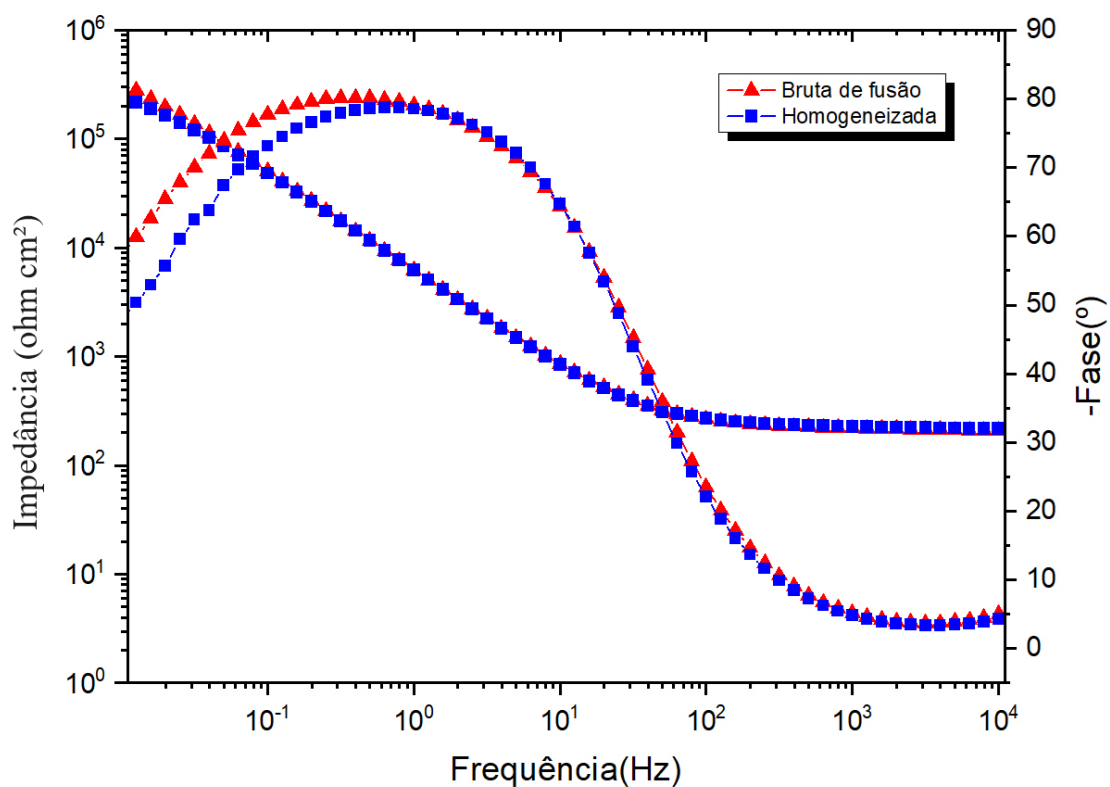


Figura 28: Diagrama de Bode para liga Cr-Co-Ni na condição bruta de fusão.

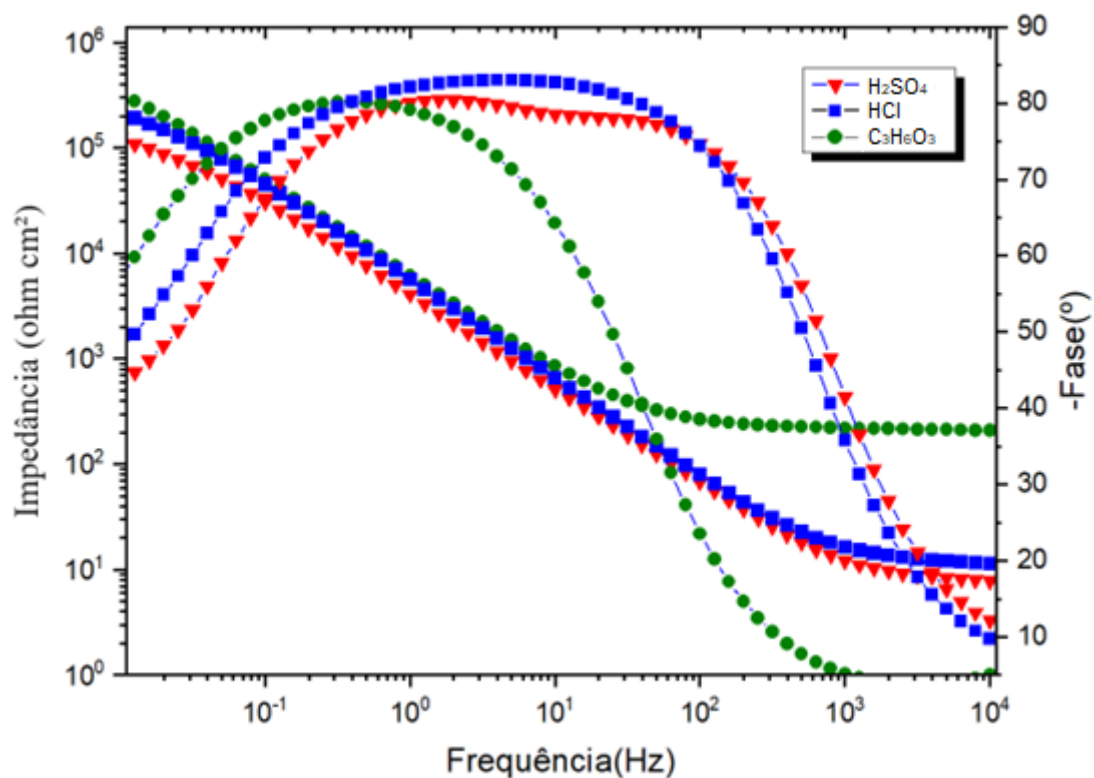
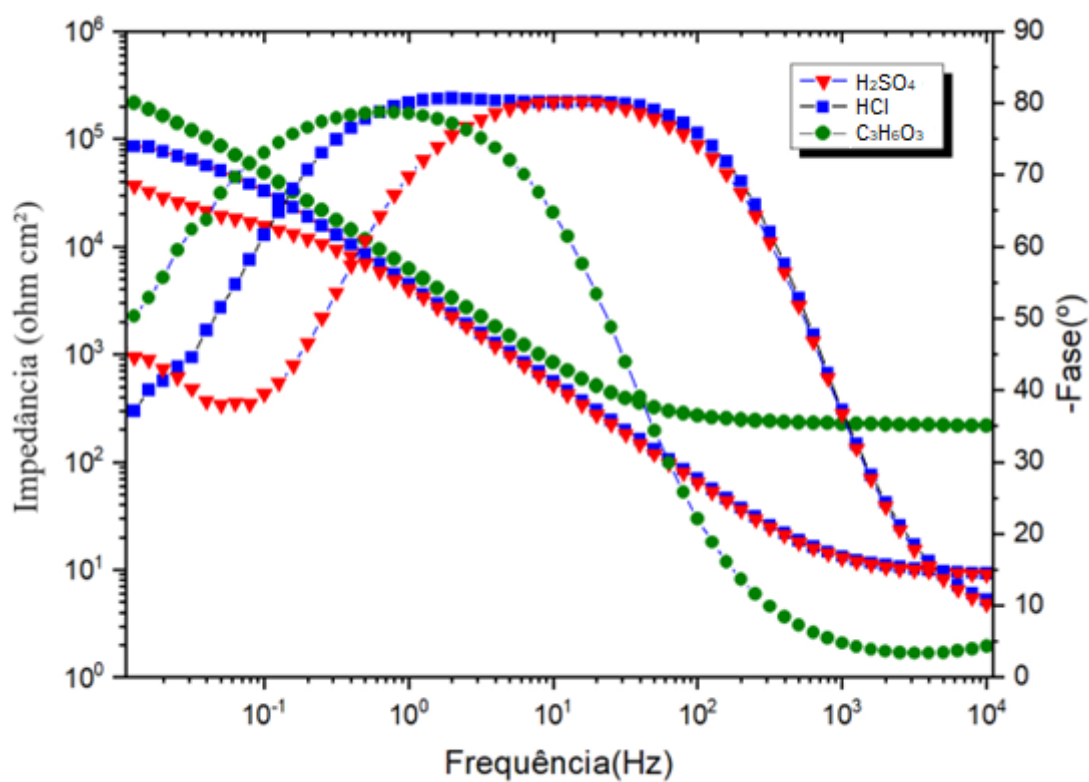


Figura 29: Diagrama de Bode para liga Cr-Co-Ni na condição homogeneizada.



O maior módulo de impedância foi obtido para as ligas no meio de ácido láctico, e o menor módulo de impedância das ligas foi observado no meio de ácido sulfúrico. Para a condição bruta de fusão, nos meios de ácido sulfúrico e ácido clorídrico, as ligas apresentaram um máximo amplo em uma frequência de 10 Hz, indicando a existência de duas constantes de tempo (Figuras 28 e 29). Para a liga homogeneizada no meio de ácido sulfúrico, dois máximos podem ser identificados, um em frequência intermediária e o outro em frequência mais baixa (Figura 26). A liga homogeneizada no meio de HCl apresentou um máximo amplo na frequência intermediária de 10 Hz (Figura 25). Nesses dois últimos casos, há uma indicação de duas constantes de tempo. Analisando o diagrama de Bode do ângulo de fase (Figuras 28 e 29), o máximo das ligas nos três meios ocorre em um ângulo próximo a 80 graus, indicando um comportamento capacitivo com boa resistência à corrosão. No entanto, o máximo das ligas bruta de fusão e homogeneizadas no meio de ácido láctico ocorre em frequências mais baixas, indicando um processo eletroquímico menos superficial. Os maiores ângulos de fase na região de baixa frequência foram observados para as ligas no meio aquoso de ácido láctico, confirmando a maior resistência à corrosão tanto das ligas bruta de fusão quanto das homogeneizadas nesse meio.

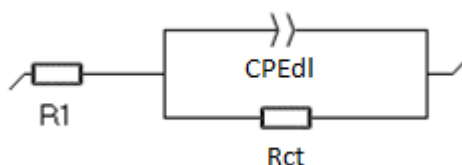
Os circuitos equivalentes utilizados para o tratamento dos dados foram $R+(CPE/R)$ para as amostras no meio de ácido láctico e $R+CPE/(R+CPE/R)$ para as amostras no meio de HCl e H_2SO_4 . O circuito equivalente $R+(CPE/R)$, Fig. 30, compõe um elemento resistivo em série com um capacitor não ideal em paralelo com um elemento resistivo. Segundo Lu *et al.* (2020), R_1 é a resistência da solução e R_{ct} a resistência a transferência de carga. O CPE é o elemento de constante de fase (CPE – *Constant phase element*) que foi utilizado para substituir os capacitores.

A impedância CPE é definida por (Feng *et al.*, 2020):

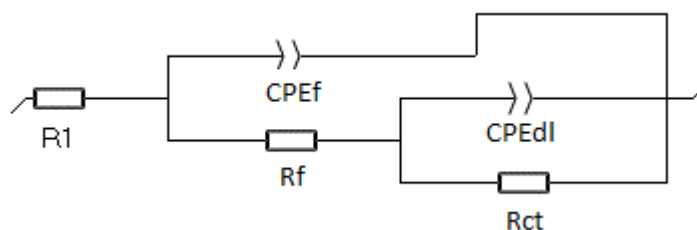
$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad (16)$$

onde Q é a constante CPE, ω a frequência angular (rad/s), j é a unidade imaginária e α é o expoente CPE, sendo $0 < \alpha < 1$.

Figura 30: Circuito equivalente R+CPE/R.



No circuito equivalente $R+CPE/(R+CPE/R)$, Fig. 31, $R1$ corresponde a resistência da solução, Rf a resistência do filme passivo e Rct a resistência a transferência de carga. Os elementos de constante de fase $CPEf$ e $CPEdl$ estão relacionados a capacitância do filme passivo e da dupla camada elétrica da interface metal/eletrólito, respectivamente. De acordo com Fu *et al.* (2021) é normalmente adotado a utilização do parâmetro Q (CPE) no lugar do C , para representar o comportamento capacitivo em superfícies heterogêneas, rugosas e porosas.

Figura 31: Circuito equivalente $R+CPE/(R+CPE/R)$.

Os dados de impedância foram tratados no *software* EC-Lab (BioLogic®) e os resultados estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros obtidos através do ajuste da EIE da liga Cr-Co-Ni bruta de fusão e homogeneizada, nos meios de HCl 0,1 mol/L, H₂SO₄ e 0,1 mol/L e ácido láctico 0,1 mol/L.

Amostra		R1 (Ω cm ²)	CPEdi		Rct (k Ω cm ²)	CPEf		Rf (k Ω cm ²)	$\chi^2/ Z $
			Q1 (μ F s ^{α-1} cm ⁻²)	α 1		Q2 (μ F s ^{α-1} cm ⁻²)	α 2		
HCl	Bruta de fusão	11,71	32,68	0,925	251	88,38	0,93	259	0,054
	Homogeneizada	9,24	40,65	0,915	90,4	205	0,88	147,4	0,047
H ₂ SO ₄	Bruta de fusão	7,73	46,62	0,898	135,3	220	1	121,5	0,038
	Homogeneizada	9,07	43,45	0,915	18,3	245,28	0,82	132,8	0,029
Lático	Bruta de fusão	218,6	30,57	0,897	778,3	-	-	-	0,09
	Homogeneizada	225	31,62	0,891	406,7	-	-	-	0,083

Todos os valores dos dados tratados foram normalizados por qui-quadrado ($\chi^2/|Z|$), onde os valores são da ordem de 10^{-2} , sendo assim um indicativo de correspondência satisfatório. Como α caracteriza o desvio de Q de uma capacitância ideal, Q se torna um capacitor ideal quando α é igual a 1.

A resistência à polarização R_p pode ser calculada como a soma das resistências obtidas ($R_p = R_{ct} + R_f$) (Wetzel *et al.*, 2023) e seus valores estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Valores de R_p para as amostras estudadas nos meios de HCl 0,1 mol/L, H₂SO₄ e 0,1 mol/L e ácido láctico 0,1 mol/L.

Amostra		Rp (k Ω cm ²)
HCl	Bruta de fusão	510,0
	Homogeneizada	237,8
H ₂ SO ₄	Bruta de fusão	256,8
	Homogeneizada	151,1
Lático	Bruta de fusão	778,5
	Homogeneizada	406,9

Nascimento *et al.* (2020) evidencia que o tamanho da espessura do filme passivo está diretamente relacionado a capacitância efetiva (C_{eff}), sendo que em filmes passivos com a mesma composição, quanto maior o valor da C_{eff} menor será a

espessura do filme passivo. A capacitância efetiva pode ser calculada pelo CPE obtido no ajuste experimental dos dados de impedância, sendo obtido pela equação 17:

$$C_{\text{eff}} = Q^{1/n} R_1^{(1-n)/n} \quad (17)$$

Onde Q é a grandeza do CPEdl (capacitância do filme passivo), n é o expoente deste CPE (valores de α_1 da tabela 1) e R1 é a resistência da solução. Os valores C_{eff} são relatados na tabela 4.

Tabela 4: Valores de C_{eff} para as amostras estudadas nos meios de HCl 0,1 mol/L, H₂SO₄ e 0,1 mol/L e ácido láctico 0,1 mol/L.

	Amostra	Ceff (μF cm ⁻²)
HCl	Bruta de fusão	52,93
	Homogeneizada	70,51
H ₂ SO ₄	Bruta de fusão	90,99
	Homogeneizada	75,70
Lático	Bruta de fusão	84,04
	Homogeneizada	93,59

Em solução de HCl a amostra bruta de fusão apresenta uma resistência à polarização de 510 kΩ cm² e um C_{eff} de 52,9 μF cm⁻², já para a amostra homogeneizada há uma diminuição da resistência à polarização para 237,8 kΩ cm², o que mostra uma diminuição da resistência à corrosão da amostra homogeneizada em comparação com a bruta de fusão. O valor de C_{eff} é mais alto para a liga homogeneizada, sugerindo um filme passivo mais fino na amostra homogeneizada. Os padrões de difração de raios-X (DRX) das amostras indicaram a presença apenas da fase CFC. Foi observado um certo nível de inclusões, representando cerca de 2,4% da fração em área de todas as amostras, sendo essas inclusões óxidos de cromo e alumínio, de acordo com Puosso *et al.* (2023). Puosso *et al.* observaram a cinética de crescimento dos grãos para a liga Cr₄₀Co₃₀Ni₃₀, obtendo curvas de crescimento de grãos em função do tempo e da temperatura de homogeneização para temperaturas de 900 °C, 1000 °C e 1100 °C. Para a temperatura de homogeneização de 1100 °C, a equação 18 descreve o tamanho médio dos grãos em função do tempo de homogeneização é:

$$d_{1100\text{ °C}} = (17227.80t)^{0.354} \quad (18)$$

O tamanho de grão médio da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{30}$ é de $27,82\ \mu\text{m}$ na condição bruta de fusão e $40,40\ \mu\text{m}$ na condição homogeneizada. Nesse caso específico, o principal fator que afeta a resistência à corrosão da liga é a densidade dos contornos de grão e o formato deste grão.

De forma semelhante, na solução de H_2SO_4 , o valor de R_p da amostra bruta de fusão foi maior do que o R_p da liga homogeneizada, indicando uma resistência à corrosão reduzida da amostra homogeneizada. No entanto, o valor de C_{eff} diminuiu de $90,98\ \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ para $75,7\ \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ da amostra bruta de fusão para a homogeneizada, sugerindo um aumento na espessura do filme passivo na amostra homogeneizada em comparação com o formado na superfície da amostra bruta de fusão.

Em solução de ácido láctico, as amostras apresentaram um comportamento semelhante na solução de HCl , houve uma diminuição no valor de R_p e, conseqüentemente, redução na resistência a corrosão, da amostra homogeneizada comparada com a bruta de fusão. O valor de C_{eff} aumentou após a homogeneização, indicando um filme mais fino na amostra homogeneizada. A liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{30}$ apresentou valores mais altos de resistência à polarização e maiores diâmetros do arco capacitivo nos diagramas de Nyquist, demonstrando uma maior resistência à corrosão na solução aquosa de ácido láctico.

5.2 Polarização Potenciodinâmica

As curvas de polarização das amostras são apresentadas nas Fig. de 32 a 36. As superfícies das amostras após o teste de polarização potenciodinâmica são mostradas na Figura 37. As imagens de microscopia eletrônica revelam a morfologia da corrosão em cada amostra em seus respectivos meios.

Figura 32: Curvas de polarização para liga Cr-Co-Ni bruta de fusão e homogeneizada em solução de HCl 0,1 mol/L.

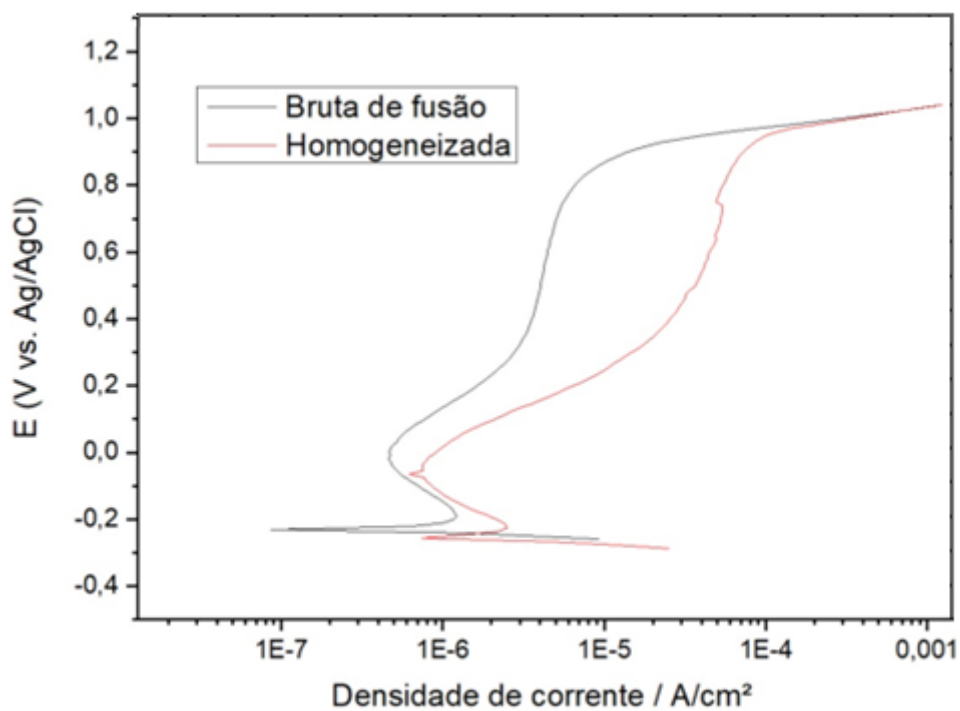


Figura 33: Curvas de polarização para liga Cr-Co-Ni bruta de fusão e homogeneizada em solução de H_2SO_4 0,1 mol.

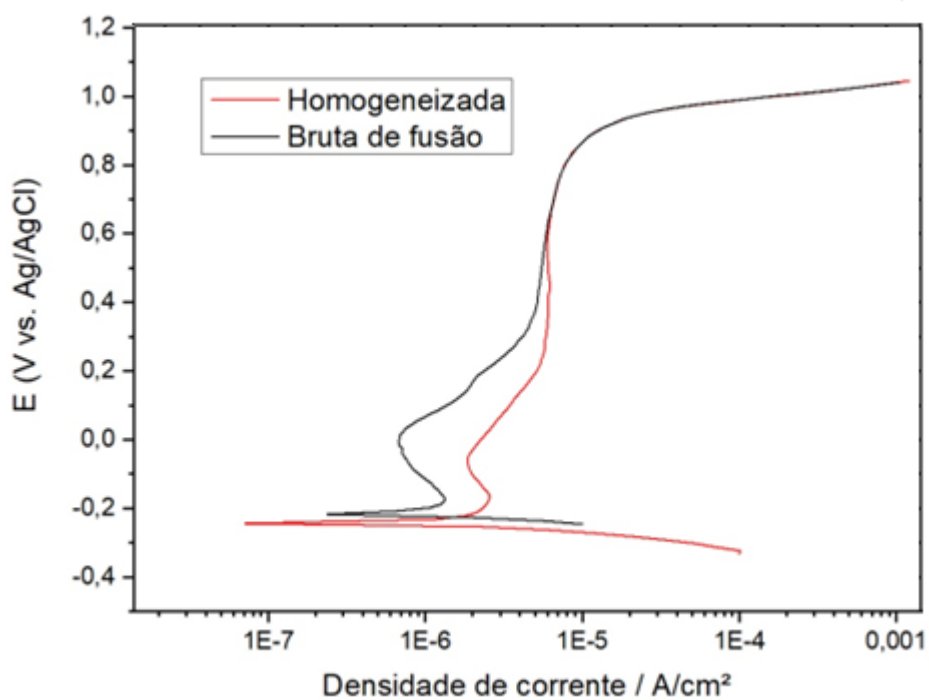


Figura 34: Curvas de polarização para liga Cr-Co-Ni bruta de fusão e homogeneizada em solução de ácido láctico 0,1 mol/L.

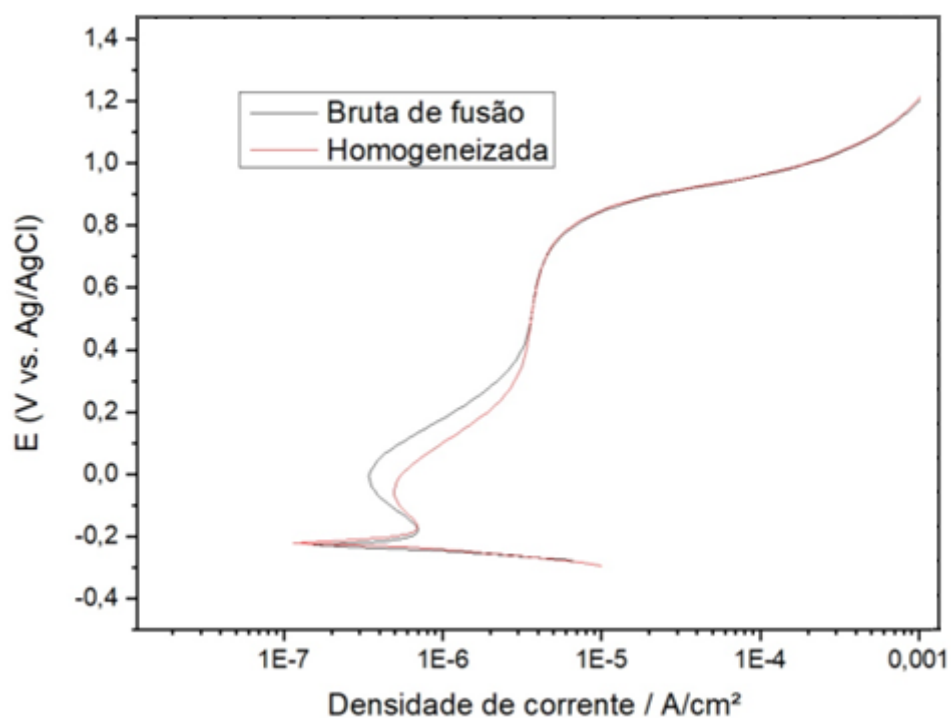


Figura 35: Curvas de polarização para liga Cr-Co-Ni na condição bruta de fusão.

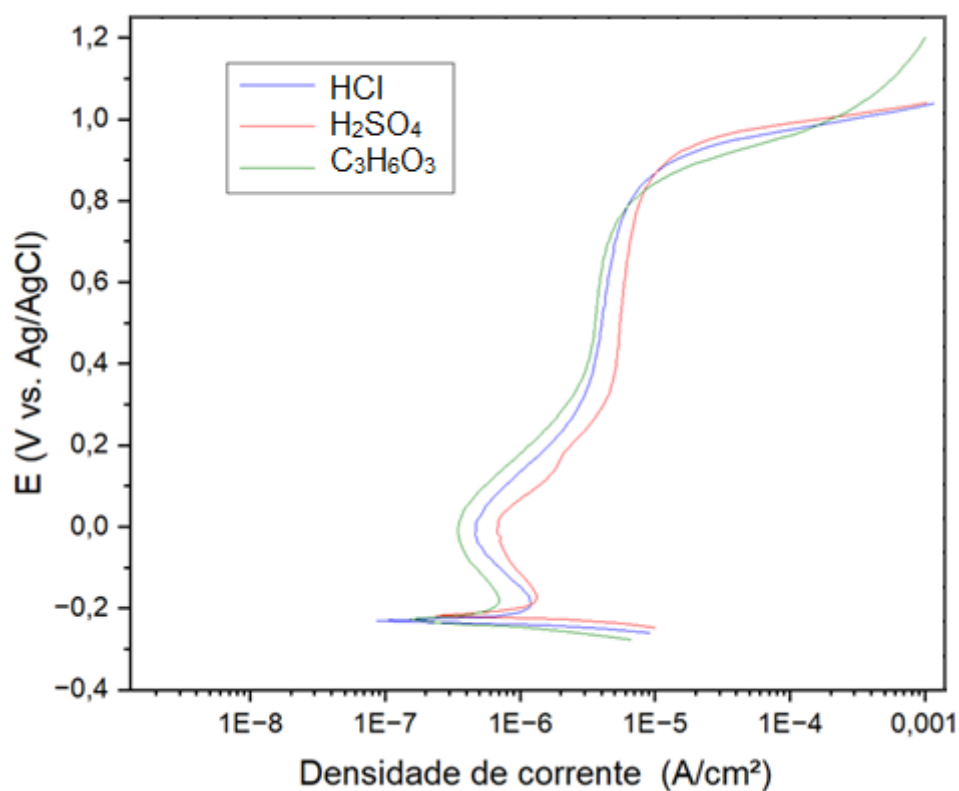


Figura 36: Curvas de polarização para liga Cr-Co-Ni na condição homogeneizada.

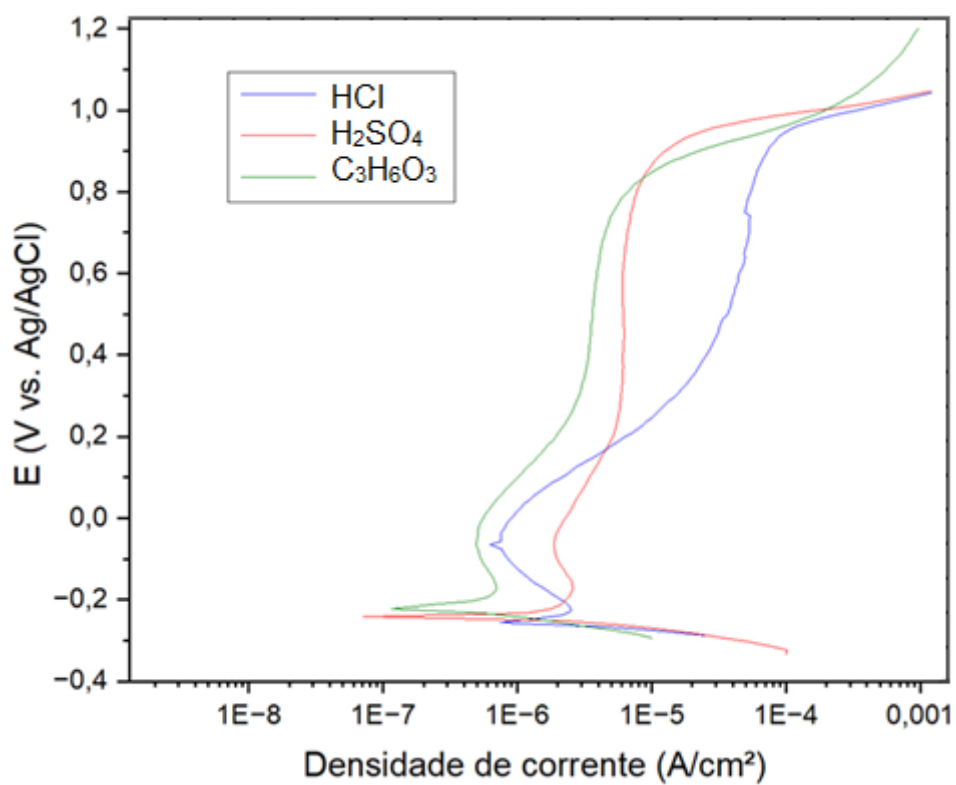
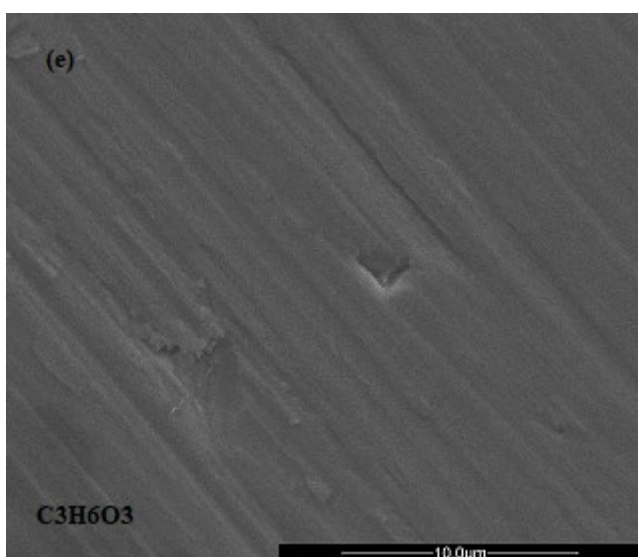
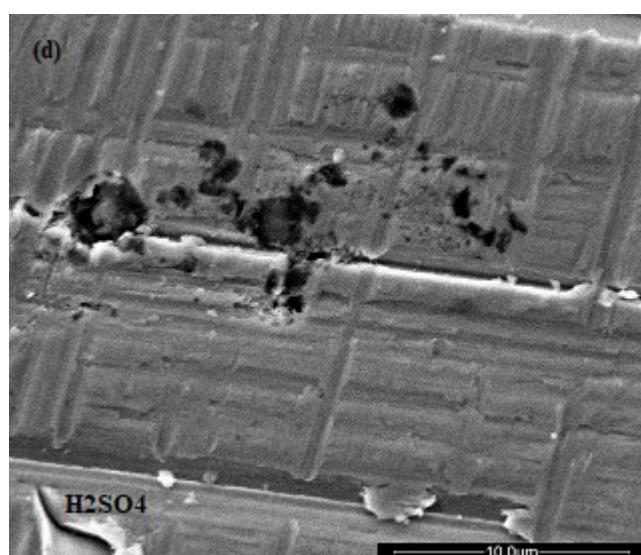
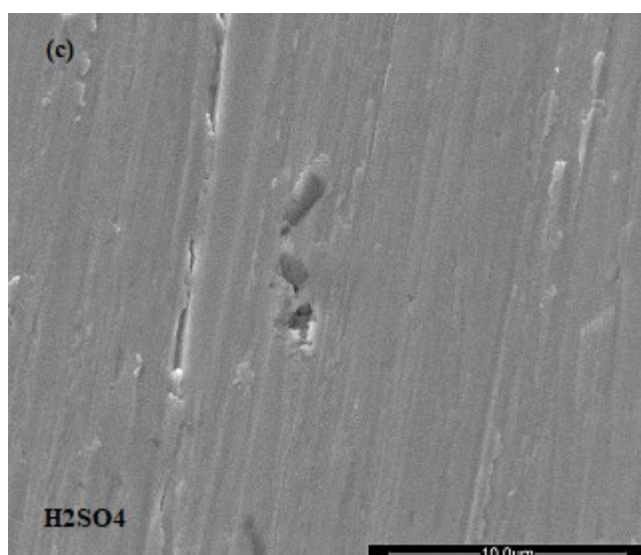
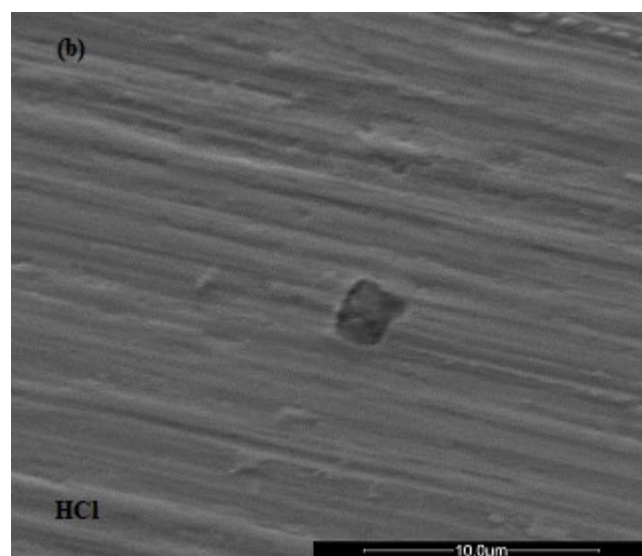
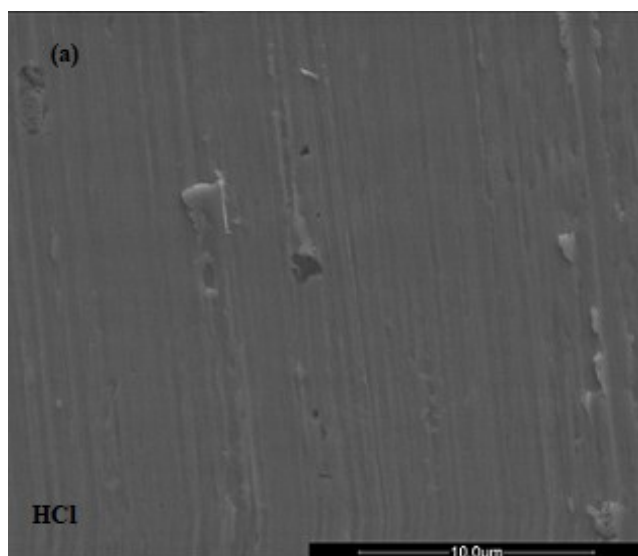


Figura 37: Micrografia eletrônica de Varredura (MEV) das MPEAs após o teste de polarização: (a), (c) e (e) bruta de fusão e (b), (d) e (f) homogeneizada em meio ácido.



Os valores do potencial de corrosão (E_{corr}), da densidade de corrente de corrosão (I_{corr}), densidade de corrente de passivação (I_{pass}) e o potencial de transpassivação (E_{transp}) estão indicados na Tabela 5.

Tabela 5: Parâmetros eletroquímicos determinados obtidos através da polarização potenciodinâmica nos meios HCl 0,1 mol/L, H₂SO₄ 0,1 mol/L e ácido láctico 0,1 mol/L.

	Amostra	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	I_{pass} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	E_{transp} (mV)
HCl	Bruta de fusão	-230	0,44	4,48	600
	Homogeneizada	-257	1,85	49,58	638
H ₂ SO ₄	Bruta de fusão	-217	0,67	5,98	618
	Homogeneizada	-242	1,75	6,04	600
Lático	Bruta de fusão	-227	0,28	3,88	605
	Homogeneizada	-222	0,46	3,85	590

Tanto os valores de I_{corr} quanto os de E_{corr} foram obtidos pela extrapolação de Tafel no seguimento de curva catódica (McCafferty, 2005). Os valores de E_{corr} estão na faixa de -200 mV e é possível identificar o comportamento transpassivo com o aumento da densidade de corrente. Nos meios mais agressivos, como ácido sulfúrico e ácido clorídrico, as amostras homogeneizadas apresentaram um potencial de corrosão mais baixo, indicando um comportamento menos nobre.

De acordo com Shi *et al.* (2017) o potencial de transpassivação (breakdown potential), também conhecido como potencial de pite, é utilizado para determinar o potencial em que ocorre um aumento contínuo na densidade de corrente anódica, mostrando a dissolução localizada da liga devido ao rompimento do filme passivo formado na superfície. Portanto o valor de E_{transp} pode ser considerado um índice de resistência da camada passiva no meio antes de sua degradação.

Em meio contendo cloretos, o potencial em que ocorre o aumento acentuado da corrente é o potencial de pite. No meio corrosivo contendo cloretos, a liga homogeneizada apresentou maior potencial de pite, o que indica maior resistência da camada passiva no meio. No entanto, a liga homogeneizada mostrou uma densidade de corrente passiva superior, mais de dez vezes maior do que a densidade de corrente passiva da amostra bruta de fusão, indicando uma resistência à corrosão superior da amostra bruta de fusão no meio de ácido clorídrico. A maior reatividade da amostra

homogeneizada, neste caso, é atribuída à maior densidade de contornos de grão devido ao menor tamanho de grão da liga (Puosso *et al.* 2023)

A região correspondente entre o intervalo dos potenciais E_{transp} e E_{corr} é conhecida como janela passiva, os valores altos da janela passiva e menores valores da densidade de corrente passiva indicam um filme passivo mais estável e protetivo (Koga *et al.*, 2021). Os valores da janela passiva ($E_{transp} - E_{corr}$) estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Valores de $E_{transp} - E_{corr}$ para as amostras estudadas nos meios de HCl 0,1 mol/L, H_2SO_4 e 0,1 mol/L e ácido lático 0,1 mol/L.

	Amostra	$E_{transp} - E_{corr}$ (mV)
HCl	Bruta de fusão	830
	Homogeneizada	895
H_2SO_4	Bruta de fusão	835
	Homogeneizada	842
Lático	Bruta de fusão	832
	Homogeneizada	812

Em geral, quanto menor a densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) e maior o potencial de corrosão (E_{corr}), pode ser considerado um indicativo de que o material tem uma boa resistência a corrosão (Qiu *et al.*, 2014). No entanto, no caso da passivação da liga, os parâmetros mais importantes são o *breakdown potential* e a densidade de corrente passiva.

Em solução de HCl, a amostra bruta de fusão apresentou I_{corr} de $0,438 \mu A cm^{-2}$ e houve um aumento para $1,85 \mu A cm^{-2}$ na amostra homogeneizada, sendo um indício de diminuição da resistência à corrosão com o tratamento de homogeneização. O mesmo comportamento se repetiu para as amostras no meio de H_2SO_4 e de ácido lático, onde o I_{corr} registrado das amostras homogeneizadas foram maiores do que das amostras brutas de fusão. Este resultado concorda com os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica, em que as amostras brutas de fusão apresentaram maiores valores de resistência de polarização e

maiores resistências a corrosão que as amostras homogeneizadas em cada meio estudado.

Os valores da região passiva ($E_{\text{transp}} - E_{\text{corr}}$) estão na faixa de 800mV, o que representa um filme passivo estável em todas as situações. Pelos valores registrados de I_{pass} , o filme passivo formado pela amostra homogeneizada na solução aquosa de HCl é o menos protetor, enquanto o filme formado pelas amostras em meio de ácido láctico foi o mais protetor contra a corrosão nos meios analisados.

A Figura 38 mostra as superfícies das amostras após o teste de polarização. A Figura 38a mostra o início de pites de corrosão para a amostra fundida na solução de ácido clorídrico, enquanto na Figura 38b, o diâmetro desses pites é maior e mais pronunciado para a liga homogeneizada na solução de HCl. Na Figura 38c, vários produtos de corrosão em estágio inicial aparecem na superfície da amostra fundida, enquanto a Figura 38d mostra que esse processo é muito mais acentuado e disseminado para a liga homogeneizada. A Figura 38e apresenta uma pequena quantidade de produto de corrosão, o que é esperado, uma vez que a amostra fundida no meio de ácido láctico mostrou a maior resistência à corrosão. A Figura 38f apresenta um defeito de fabricação no meio da imagem, e o produto de corrosão está no lado esquerdo da superfície da amostra homogeneizada.

Zhang *et al.* (2022) descreve que o tamanho dos grãos determina em grande parte a resistência à corrosão da MPEA equimolar Cr-Co-Ni, sendo principalmente correlacionado com a distorção da rede cristalina e a distribuição heterogênea dos elementos nos contornos de grão. Em geral, os componentes Cr-Co-Ni com grãos mais grossos apresentam um melhor desempenho em resistência à corrosão devido às menores densidades de contorno de grão. À medida que a temperatura de recozimento aumenta, o tamanho dos grãos se torna maior, o que implica uma diminuição na densidade dos contornos de grão. Muitas impurezas e defeitos estão distribuídos nos contornos de grão, dificultando a formação de um filme mais estável. Isso explica a maior resistência à corrosão das amostras bruta de fusão em comparação com as homogeneizadas em seus respectivos ambientes.

Wetzel *et al.* (2022) estudaram a resistência à corrosão da MPEA equiatômica Cr-Co-Ni em um meio de 0,1 mol de NaCl e 0,1 mol de H₂SO₄. Eles descobriram que a resistência à corrosão do Cr-Co-Ni no meio de NaCl, com R_p de 138 kΩ cm² e I_{corr}

de $0,03 \mu\text{A cm}^{-2}$, é superior àquela no meio de H_2SO_4 , com R_p de $127 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ e I_{corr} de $3,43 \mu\text{A cm}^{-2}$, devido à formação de um filme passivo protetor mais espesso de 2,1 nm em NaCl. Esse valor de resistência à polarização da liga Cr-Co-Ni em meio ácido sulfúrico está na mesma ordem de grandeza que o obtido no presente trabalho.

6 CONCLUSÕES

Conforme o objetivo desse trabalho, foi avaliada a resistência à corrosão da liga de elemento multiprincipal $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{30}$ em meio ácido nas condições bruta de fusão e homogeneizada. Os resultados dos testes de polarização potenciodinâmica concordaram com os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica.

A amostra bruta de fusão em meio contendo HCl apresentou o dobro da resistência a polarização ($510 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$) em relação a amostra homogeneizada ($237,8 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$) e uma corrente passiva dez vezes menor ($4,48 \mu\text{A cm}^{-2}$) que a amostra homogeneizada ($49,58 \mu\text{A cm}^{-2}$), indicando superior resistência a corrosão da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{30}$ no meio ácido. Da mesma forma, no meio aquoso de ácido sulfúrico, a amostra bruta de fusão também apresentou maior resistência a corrosão que a amostra homogeneizada, apresentando resistência de polarização de $256,8 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ em comparação a homogeneizada de $151,1 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ e menor corrente de corrosão ($0,67 \mu\text{A cm}^{-2}$ e $1,75 \mu\text{A cm}^{-2}$) em relação a homogeneizada. O tratamento térmico de homogeneização a 1100°C por 2 h, com resfriamento ao ar, reduziu a resistência à corrosão da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{30}$ nos meios ácidos estudados.

No meio de ácido láctico, as amostras brutas de fusão e homogeneizada apresentaram valores de densidade de corrente (i_{corr}) de $0,28 \mu\text{A cm}^{-2}$ e $0,46 \mu\text{A cm}^{-2}$ e resistência a polarização de $778,5 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ e $406,9 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, respectivamente. Isso revela que o ácido láctico é menos agressivo para a liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{30}$ comparado com os meios aquosos de ácido clorídrico e sulfúrico. Apesar do alto valor de i_{pass} ($49,58 \mu\text{A cm}^{-2}$) da amostra homogeneizada em meio de HCl, considerando os resultados de resistência de polarização, a solução de ácido sulfúrico foi mais agressiva para a liga de $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{30}$.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Comparar os resultados com ligas de aço inoxidável e Inconel;
- Estudar o efeito do tratamento térmico em outras temperaturas e outros tempos de resfriamentos (900 °C – 0,5 h, 1000 °C – 0,5 h, 1000 °C – 2 h, 1000 °C – 4 h e 1100 °C – 4 h);
- Estudar no meio de Ácido Nítrico;
- Estudar as características dos filmes de óxidos formados após o processo de corrosão eletroquímica utilizando a espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) e Mott-Schottky.

8 REFERÊNCIAS

- ADOMAKO, N.; KIM, J.; HYUN, Y. High-temperature oxidation behavior of low-entropy alloy to medium- and high-entropy alloys. **J Thermal Analysis and Calorimetry**. v.133, p.13-26, 2018.
- AGUSTIANINGRUM, M.; LEE, U.; PARK, N. High-temperature Oxidation Behaviour of CoCrNi Medium-entropy Alloy. **Corrosion Science**. v.15, 108755, 2020.
- APPLICATION NOTE AC-1: Basics of AC impedance measurements. EG&G. Princeton Applied Research, pp.13, 1989.
- BERTOLI, G.; KOGA, G.; PUOSSO, F.; CLARKE, A.; KIMINAMI, C.; COURY, F. Microstructure and Wear Behavior of High-Carbon Concentration CrCoNi Multi-principal Element Alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**. v. 52, p. 3034-3050, 2021.
- BIRBILIS, N.; CHOUDHARY, S.; SCULLY, J.; TAHERI, M. A perspective on corrosion of multi-principal element alloys. **npj Materials Degradation** 5, 14, 2021.
- CANTOR, B.; CHANG, I.; KNIGHT, P.; VINCENT, A. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 375, p. 213–218, 2004.
- CHAVES, R.; WOLYNEC, S. Comportamento do Zinco em Soluções Saturadas de Hidróxido de Cálcio. 1989, p.78.
- CHOU, Y.; WANG, Y.; YEH, J.; SHIH, H. Pitting corrosion of the high-entropy alloy Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1} in chloride-containing sulfate solutions. **Corrosion Science**, v. 52, n. 10, p. 3481 – 3491, 2010.
- COURY, F.; SANTANA, D.; GUO, Y.; COPLEY, J.; OTANI, L.; FONSECA, S.; ZEPON, G.; KIMINAMI, C.; KAUFMAN, M.; CLARKE, A. Design and in-situ characterization of a strong and ductile co-rich multicomponent alloy with transformation induced plasticity. **Scripta Materialia**. v. 173, p. 70–74, 2019.
- COURY, F.; ZEPON, G.; BOLFARINI, C. Multi-principal element alloys from the Cr-Co-NiCr-Co-NiCr-Co-Ni Family: outlook and perspectives. **Journal of Materials Research and Technology**. v. 15, p. 3461-3480, 2021.

FENG, H.; LI, H.; WU, X.; JIANG, Z.; ZHAO, S.; ZHANG, T.; XU, D.; ZHANG, S.; ZHU, H.; ZHANG, B.; YANG, M. Effect of nitrogen on corrosion behaviour of a novel high nitrogen médium-entropy alloy CrCoNiN manufactured by pressurized metallurgy. **Journal of Materials Science & Technology**. v. 34, p. 1781-1790, 2018.

FENG, K.; ZHANG, Y.; LI, Z.; YAO, C.; YAO, L.; FAN, C. Corrosion properties of laser cladded CrCoNi medium entropy alloy coating. **Surface & Coatings Technology**. v.397, 126004, 2020.

FENILI, C.; WOLYNEC, S. Possibilidade de Utilização de Curvas Potencial de Corrosão vs. Tempo na Avaliação do Estado de Superfície do Aço Inoxidável Austenítico. 1973. p.77.

FU, Y.; DAI, C.; LUO, H.; LI, D.; DU, C.; LI, X. The corrosion behavior and film properties of Al-containing high-entropy alloys in acidic solutions. **Applied surface Science**. v. 560, 149854, 2021.

GAO, M. C.; YEH, J.-W.; LIAW, P. K.; ZHANG, Y. *High-Entropy Alloys* (1° ed.).

Switzerland: **Springer International**, 2016.

GENG, Y.; CHENG, J.; TAN, H.; ZHU, S.; YANG, J.; LIU, W. Tuning the mechanical and high temperature tribological properties of Co-Cr-Ni medium-entropy alloys via controlling compositional heterogeneity. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 877, 160326, 2021.

GEORGE, E.; RAABE, D.; RITCHIE, R. High-entropy alloys. **Nature Reviews materials**, v. 4, p. 515-534, 2019.

GLUDOVATZ, B.; HOHENWARTER, A.; THURSTON, K.; BEI, H.; WU, Z.; GEORGE, E.; RITCHIE, R. Exceptional damage-tolerance of a medium-entropy alloy CrCoNi at cryogenic temperatures. **Nature Communications**, v. 7, p. 1–8, 2016.

HE, F.; LE, Z.; ZHU, M.; LIU, L.; ZHANG, X.; ZHU, G. Effect of Annealing Temperature on Microstructure and Corrosion Behavior of CoCrNi Medium-entropy Alloy in 3.5 wt.% NaCl Solution. **International Journal of Electrochemical Science**. v. 17, 220539, 2022.

HE, F.; ZHU, M.; YUAN, Y.; GUO, S.; Zhu, G. Study on AC Corrosion Behavior of CoCrNi Medium-Entropy Alloy in 3.5% NaCl Solution. **Journal of Materials Engineering and Performance**. v. 32, p. 2918-2931, 2022.

HEMPHILL, M.; YUAN, T.; WANG, G.; YEH, J. TSAI, C.; CHUANG, A.; LIAW, P. Fatigue behavior of Al_{0.5}CoCrCuFeNi high entropy alloys. **Acta Materialia**, v.60, p. 5723-5734, 2012.

HSU, Y.; CHIANG, W.; WU, J. Corrosion behavior of FeCoNiCrCux high-entropy alloys in 3.5% sodium chloride solution. **Materials Chemistry and Physics**. v. 92, p. 112-117, 2005.

HUMMEL, R. Understanding Materials Science: History, Properties, Application. **Springer Science & Business Media**. 2004; New York/USA.

JINLONG, L.; ZHIHENG, T.; LIU, T. The effect of the grain refinement on the corrosion resistance of the CoCrNi medium-entropy alloy in chloride solution. **Intermetallics**. v. 141, 107423, 2022.

KOGA, G.; Birbilis, N.; Zepon, G.; Kiminami, C.; Botta, W.; Kaufman, M.; Clarke, A.; Coury, F. Corrosion resistant and tough multi-principal element Cr-Co-Ni alloys. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 884, 161107, 2021.

KOGA, G.; NASCIMENTO, A.; ETTOUIL, F.; RODRIGUES, L.; ZEPON, G.; BOLFARINI, C.; KIMINAMI, C.; BOTTA, W.; SCHULZ, R.; COSTA E SILVA, A.; MOREAU, C.; COURY, F. Thermally sprayed multi-principal element Cr₄₀Co₄₀Ni₂₀ coatings – Oxidation upon coatings' build-up and electrochemical corrosion. **Surface & Coatings Technology**. v. 454, 129157, 2023.

LAPLANCHE, G.; KOSTKA, A.; REINHART, C. HUNFELD, J.; EGgeler, G.; GEORGE, E. Reasons for the superior mechanical properties of medium-entropy CrCoNi compared to high-entropy CrMnFeCoNi. **Acta Materialia**. 128, p. 292-303, 2017.

LAPLANCHE, G.; SCHNEIDER, M.; SCHOLZ, F.; FRENZEL, J.; EGgeler, G.; SCHREUER, J. Processing of a single-crystalline CrCoNi medium-entropy alloy and Evolution of its thermal expansion and elastic stiffness coefficients with temperature. **Scripta Materialia**. v. 177, p. 44-48, 2020.

LU, C.W.; LU, Y.S.; LAI Z.H; YEN, H.W.; LEE, Y.L. Comparative corrosion behavior of Fe₅₀Mn₃₀Co₁₀Cr₁₀ dual-phase high-entropy alloy and CoCrFeMnNi high-entropy alloy in 3.5 wt% NaCl solution. **Journal of Alloys and Compounds**. v 842, 155824, 2020.

LUO, H.; LI, Z.; MINGERS, A.; RAABE, D. Corrosion behavior of a equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy compared with 304 stainless steel in sulfuric acid solution. **Corrosion Science**. v. 134, p. 131-139, 2018.

MAGNABOSCO, R. Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS 31803 (SAF 2205). São Paulo, 2001. 181 p. Tese de doutorado em engenharia apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, em 11 jun. 2001.

MAITI, S.; STEURER, W. Structural-disorder and its effect on mechanical Properties in single-phase TaNbHfZr high-entropy alloy. **Acta Materialia**. v. 106, p. 87-97, 2016.

MASLENKOV, S.; VORONINA, S.; KOZLOVA, N. Oxidation resistance of Ni-Cr-Co in Ni-Cr-Co-Fe alloys. **Metal Science and Heat Treatment**. v. 18, p. 13-16, 1976.

MCCAFFERTY, E. Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method. **Corrosion Science**. v. 47, p 3202-3215, 2005.

MIAO, J.; GUO, T.; REN, J.; ZHANG, A.; SU, B.; MENG, J. Optimization of mechanical and tribological properties of FCC CrCoNi multi-principal element alloy with Mo addition. **Vacuum**. v. 149, p 324-330, 2018.

MIAO, J.; SLONE, C.; SMITH, T.; NIU, C.; BEI, H.; GHAZISAEIDI, M.; PHARR, G.; MILLS, M. The Evolution of the deformation substructure in a Ni-Co-Cr equiatomic solid solution alloy. **Acta Materialia**. v. 132, p.35-48, 2017.

MIRACLE, D.; MILLER, J.; SENKOV, O.; WOODWARD, C.; UCHIC, M.; TILEY, J. Exploration and Development of High Entropy Alloys for Structural Applications. **Entropy**. v.16, p.494-525, 2014

MIRACLE, D.B.; SENKOV, O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. **Acta Materialia**, v. 122, p. 448–511, 2017.

Mohamed, O.; Hassan, M.; Egilmez, M.; Abuzaid, W.; Ibrahim, T.; Khamis, K.

Corrosion behavior of CoCrNi/mild steel medium entropy alloy thin films. **Materials Today Communications**. v. 30, 103015, 2022.

MURTY, B.; YEH, J.; RANGANATHAN, S. High-entropy alloys. **Butterworth-Heinemann**. 2014. Oxford/UK.

MURTY, B. S.; YEH, J. W.; RANGANATHAN, S.; BHATTACHARJEE, P. P.; High-Entropy Alloys 2^o ed. **Elsevier** 2019.

NASCIMENTO, C.; DONATUS, U.; RÍOS, C.; ANTUNES, R. Electronic properties of the passive films formed on CoCrFeNi and CoCrFeNiAl high entropy alloys in sodium chloride solution. **Journal of Materials Research and Technology**. v. 9, p. 13879-13892, 2020.

NASCIMENTO, C.; DONATUS, U.; RÍOS, C.; OLIVEIRA, M.; ANTUNES, R. A review on Corrosion of High Entropy Alloys: Exploring the Interplay Between Corrosion Properties, Alloy Composition, Passive Film Stability and Materials Selection. **Materials Research**. 25, 2022.

PUOSSO, F.; BERTOLI, G.; COURRY, F. A Hall-Petch Study of the High Toughness Cr40Co30Ni30 Multi-Principal Element Alloy. **Journal of Materials Research**. v. 38, p. 215-227, 2023.

QIU, X. ZHANG, Y. LIU, C. Effect of Ti content on structure and properties of Al₂CrFeNiCoCuTi_x high-entropy alloy coatings. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 585, p. 282-286, 2014.

QIU, Y.; THOMAS, S.; GIBSON, M.; FRASER, H.; BIRBILIS, N. Corrosion of High Entropy Alloys. **npj Materials Degradation**. v.1, 15, 2017.

RANGANATHAN, S. Alloyed pleasures. Multimetalllic cocktails. **Current Science**. v.85 (5) p.1404-1406, 2003.

SATHIARAJ, G.; SKROTZKI, W.; PUKENAS, A.; SCHAARSCHUCH, R.; IMMANUEL, R.; PANIGRAHI, S.; CHELVANE, J.; KUMAR, S. Effect of annealing on the microstructure and texture of cold rolled CrCoNi. **Intermetallics**. v. 101, p. 87-98, 2018.

SCHNEIDER, M.; GEORGE, E.; MANESCAU, T.; ZÁLEŽÁK, T.; HUNFELD, J.; DLOUHÝ, A.; EGGER, G.; LAPLANCHE, G. Analysis of strengthening due to grain boundaries and annealing Twin boundaries in the CrCoNi medium-entropy alloy. **Plasticity**. v. 124, p. 155-169, 2020.

SENKOV, O.; WILKS, G.; SCOTT, J. MIRACLE, D. Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys, **Intermetallics**, v.19, p. 698-706, 2011.

SENKOV, O. N.; SENKOVA, S. V.; WOODWARD, C.; MIRACLE, D. Low density, refractory multi-principal element alloys of the Cr–Nb–Ti–V–Zr system: Microstructure and phase analysis. **Acta Materialia**, 61, 1545-1557, 2013.

SHI, Y. YANG, B. LIAW, P. Corrosion-Resistant High-Entropy Alloys: A Review. **Metals**, v. 7, n° 2, 2017.

Stephan-Scherb, C.; Schulz, W.; Schneider, M.; Karafiludis, S.; Laplanche, G. High-Temperature Oxidation in Dry and Humid Atmospheres of the Equiatomic CrMnFeCoNi and CrCoNi High- and Medium-Entropy Alloys. **Oxidation of Metals**. v. 95, p. 105-133, 2020.

SUN, Y.; LAN, A.; JIN, X.; YANG, H.; QIAO, J. Comparison of electrochemical behaviour between La-free and La-containing CrMnFeNi HEA by Mott-Schottky analysis and EIS measurements. **Corrosion Engineering, Science and Technology**. v.56 p. 171-178, 2020.

TANG, Z.; HUANG, L.; HE, W.; LIAW, P. Alloying and Processing Effects on the Aqueous Corrosion Behavior of High-Entropy Alloys. **Entropy**. v. 16, p. 895-911, 2014.

TSAI, M.; YEH, J. High-Entropy Alloys: A Critical Review. **Materials Research Letters**. v. 2, p. 107-123, 2014.

WANG, J.; LI, W.; YANG, H.; HUANG, H.; JI, S.; RUAN, J.; LIU, Z. Corrosion behavior of CoCrNi medium-entropy alloy compared with 304 stainless steel in H₂SO₄ and NaOH solutions. **Corrosion Science**. v. 177, 2020.

WANG, C.; YU, J.; YU, Y.; ZHAO, Y.; ZHANG, Y.; HAN, X. Comparison of the corrosion and passivity behavior between CrMnFeCoNi and CrFeCoNi coatings prepared by argon arc cladding. **Journal of Materials Research and Technology**. v. 9, p. 8482-8496, 2020.

Wetzel, A.; Au, M.; Dietrich, P.; Radnik, J.; Ozcan, O.; Witt, J. The comparison of the corrosion behavior of the CrCoNi medium entropy alloy and CrMnFeCoNi high entropy alloy. **Applied Surface Science**. v. 601, 154171, 2022.

WOLYNEC, S.; ESCALANTE, E. "Determination of „True" Polarization Curves for Corrosion Rate Measurements of Steel in NaCl Stagnant Solutions". **Corrosion**, 36(7):327-334, Jul. 1980.

WOLYNEC, S., Técnicas Eletroquímicas em Corrosão; **Editora da Universidade de São Paulo**, São Paulo, Brasil, 2003.

WU, Z.; BEI, H.; OTTO, F.; PHARR, G.; GEORGE, E. Recovery, recrystallization, grain growth and phase stability of a family of FCC-structured multi-component equiatomic solid solution alloys. **Intermetallics**. v. 43, p. 131-140, 2014.

WU, Z.; BEI, H.; PHARR, G.; GEORGE, E. Temperature dependence of the mechanical properties of equiatomic solid solution alloys with face-centered cubic crystal structures. **Acta Materialia**. v. 81, p. 428-441, 2014.

YEH, J.W. Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys. **The Minerals, Metals & Materials Society**. v65, 1759–1771. 2013.

YEH, J.W.; CHEN, W.; LIN, S.; GAN, J.; CHIN, T.; SHUN, T.; TSAU, C.; CHANG, S. Nanostructured High-Entropy Alloys With Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. **Advanced Engineering Materials**, v. 6, n. 5, p. 299–303, 2004.

ZHANG, W.; BOUNOUGHAZ, M.; GHALI, E.; HOULACHI, G. Electrochemical impedance spectroscopy evaluation of behaviour of Pb–Ag anodes for zinc electrowinning. **Corrosion Engineering, Science and Technology**. v. 48, p. 452-460, 2013.

ZHANG, W.; LIAW, P.K.; ZHANG, Y. Science and technology in high-entropy alloys. **Science China Materials**, v. 61, n. 1, p. 2–22, 2018.

ZHANG, Z.; YUAN, T.; LI, R. Corrosion performance of selective laser-melted equimolar CrCoNi medium-entropy alloy vs its cast counterpart in 3.5 wt% NaCl. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 864, 158105, 2021.

ZHANG, C.; ZHU, M.; YUAN, Y.; GUO, S.; WANG, J. Study on the microstructure and corrosion behavior of CoCrNi MEA annealed at different temperatures in Na₂CO₃/NaHCO₃ solution. **Materials and Corrosion**. v. 73, p. 1405-1419, 2022.

ZHANG, M.; YU, Q.; FREY, C.; WALSH, F.; PAYNE, M.; KUMAR, P.; LIU, D.; POLLOCK, T.; ASTA, M.; RITCHIE, R.; MINOR, A. Determination of peak ordering in the CrCoNi medium-entropy alloy via nanoindentation. **Acta Materialia**. v. 241, 118380, 2022.

ZHU, M.; HE, F.; YUAN, Y.; GUO, S.; WEI, G. A comparative study on the corrosion behavior of CoCrNi medium-entropy alloy and 316L stainless steel in simulated marine environment. **Intermetallics**. v. 139, 2021.