

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

EQUILÍBRIO DE FASES E PROPRIEDADES MECÂNICAS
DA LIGA DE ELEMENTO MULTIPRINCIPAL $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$

Gustavo Bertoli

São Carlos-SP
2021

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**EQUILÍBRIO DE FASES E PROPRIEDADES MECÂNICAS
DA LIGA DE ELEMENTO MULTIPRINCIPAL Cr₄₀Co₄₀Ni₂₀**

Gustavo Bertoli

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Claudio Shyinti Kiminami

Coorientador: Dr. Francisco Gil Coury

Agências Financiadoras:

CAPES (01/03/19 - 31/03/2019) - Processo: 88887.334461/2019-00;

FAPESP (01/04/19 - 28/02/2021) - Processo: 2019/00229-4;

FAPESP (Projeto Temático) - Processo: 2013/05987-8

São Carlos-SP

2021

VITAE

Bacharel em Engenharia de Materiais e Manufatura pela Universidade de São Paulo (2018).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Gustavo Bertoli, realizada em 19/02/2021.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Francisco Gil Coury (UFSCar)

Prof. Dr. Walter José Botta Filho (UFSCar)

Prof. Dr. Eric Marchezini Mazzer (UFMG)

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

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Claudio S. Kiminami, e ao meu coorientador, Prof. Dr. Francisco G. Coury, pela oportunidade de participar do grupo de pesquisa, pela orientação no mestrado e, principalmente, pela excelente conduta enquanto docentes, que continuamente me inspira.

Aos membros da banca examinadora: Walter J. Botta Filho, Eric M. Mazzer, Claudemiro Bolfarini e Witor Wolf.

À Profa. Dra. Amy J. Clarke, ao Prof. Dr. Guilherme Y. Koga, ao Me. Lucas B. Otani, e à Fernanda C. Puosso, com os quais eu tive o privilégio de trabalhar em conjunto, pelo suporte e pelas discussões e orientações.

À Universidade Federal de São Carlos, ao Departamento de Engenharia de Materiais, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e ao Laboratório de Caracterização Estrutural, por todos os recursos e suporte disponibilizados.

A todos os funcionários e membros das instituições citadas acima, pelo auxílio e pelas orientações.

A todos os membros do grupo de pesquisa, pela colaboração e pelas discussões.

Ao meu amigo Igor P. Zago, pelas discussões sobre pesquisa e escrita acadêmica.

À minha mãe, Silvia H. B. Bertoli, ao meu pai João R. Bertoli Jr, ao meu irmão Guilherme Bertoli, e à minha namorada, Caroline S. Marini, pelo apoio e incentivo, que foram de suma importância para a conclusão deste trabalho.

À FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pela bolsa de estudos, processo 2019/00229-4.

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela bolsa de estudos, processo nº 88887.334461/2019-00.

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

RESUMO

Na busca por materiais com desempenho aprimorado, as ligas de elemento multiprincipal (LEMPs) despertam o interesse da comunidade científica, devido ao seu vasto campo composicional. Algumas ligas do sistema Cr-Co-Ni se destacam por possuírem excelentes valores de tenacidade, dentre os maiores já reportados para todos os materiais. O notório comportamento mecânico dessas ligas é atribuído, dentre outros fatores, à ocorrência de maclagem induzida por deformação (TWIP) e/ou transformação de fase induzida por deformação (TRIP). A presente dissertação estudou o equilíbrio de fases e as propriedades mecânicas da LEMP $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$, tal composição foi selecionada por estar em uma região de transição entre as ligas TWIP e as ligas TRIP do sistema Cr-Co-Ni. Neste trabalho, cálculos termodinâmicos utilizando o método CALPHAD previram a formação de fase sigma, muitas vezes indesejável. Experimentalmente, a fase sigma pôde ser totalmente suprimida por fatores cinéticos, de modo que a liga apresentou uma matriz com estrutura cúbica de faces-centradas (CFC), maclas de recozimento e uma segunda fase: possivelmente fase 9R e/ou fase hexagonal compacta (HCP) martensítica induzida por resfriamento. Essas estruturas de morfologia fina proporcionaram endurecimento por interface, o que contribuiu para a elevada tensão de escoamento intrínseca (σ_0) de 299 MPa, obtida por um estudo de Hall-Petch em tração. A liga também apresentou um eficiente fortalecimento por refino de grão de $667 \text{ MPa}/\mu\text{m}^{-0,5}$ e ótimas combinações de resistência mecânica e ductilidade, além de elevada tenacidade. A explicação para tal desempenho é a alta capacidade de encruamento, atribuída principalmente à ocorrência de TRIP e possivelmente TWIP. Em ensaios de desgaste a seco contra pinos de alumina, a liga exibiu boa resistência ao desgaste e baixo coeficiente de atrito de 0,12. Os presentes resultados evidenciam o grande potencial das ligas Cr-Co-Ni, particularmente a composição estudada em aplicações onde esse conjunto de propriedades seja necessário.

Palavras-chave: Ligas de elemento multiprincipal; Ligas Cr-Co-Ni; Equilíbrio de fases; TRIP/TWIP; Propriedades mecânicas; Hall-Petch.

ABSTRACT

PHASE EQUILIBRIA AND MECHANICAL PROPERTIES OF Cr₄₀Co₄₀Ni₂₀

MULTI-PRINCIPAL ELEMENT ALLOY

In the pursuit for materials with improved performance, multi-principal element alloys (MPEAs) attract the interest of the scientific community, due to their large composition space. Some Cr-Co-Ni alloys stand out with excellent toughness values, among the toughest materials ever made. The notorious mechanical behavior of these alloys is mainly ascribed to the occurrence of twinning-induced plasticity (TWIP) and/or transformation-induced plasticity (TRIP). The present work studied the phase equilibria and mechanical properties of the Cr₄₀Co₄₀Ni₂₀ MPEA, such composition was selected because it is located in a transition region between TWIP alloys and TRIP alloys of the Cr-Co-Ni system. In this work, thermodynamic calculations using the CALPHAD method predicted the formation of a sigma phase, which is often undesirable. Experimentally, the sigma phase could be completely suppressed by kinetic factors, so the alloy presented a matrix with face-centered cubic (FCC) structure, annealing twins, and a second phase: possibly 9R phase and/or cooling-induced hexagonal close-packed (HCP) martensitic phase. These structures with fine morphology provided interface hardening, which contributed to the high intrinsic yield strength (σ_0) of 299 MPa, obtained by a Hall-Petch study in tensile tests. The alloy also showed an efficient grain refining strengthening of 667 MPa/ $\mu\text{m}^{-0.5}$ and optimal combinations of mechanical strength and ductility, in addition to high toughness. The explanation for this performance is the high work hardening capacity, mainly ascribed to TRIP and possibly TWIP. In dry-sliding wear tests against alumina pins, the alloy exhibited good wear resistance and a low coefficient of friction (CoF) of 0.12. The present results further evidence the high potential of Cr-Co-Ni alloys, particularly the studied composition, in applications which this set of properties is necessary.

Keywords: Multi-principal element alloys; Cr-Co-Ni alloys; Phase equilibria; TRIP/TWIP; Mechanical properties; Hall-Petch.

PUBLICAÇÕES

TRABALHOS SUBMETIDOS PARA PUBLICAÇÃO:

1. **BERTOLI, G.**; KOGA, G.Y.; PUOSSO, F.C.; CLARKE, A.J.; KIMINAMI, C.S.; COURY, F.G. Microstructure and wear behavior of high carbon concentration CrCoNi multi-principal element alloys. Submetido para publicação em Metallurgical and Materials Transactions A, em 03/12/2020.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xix
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Contextualização.....	1
1.2 Objetivos	3
1.2.1 Objetivos Gerais.....	3
1.2.2 Objetivos Específicos	3
2 REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1 Ligas de Elemento Multiprincipal (LEMPs).....	5
2.2 Ligas Cr-Co-Ni.....	7
2.3 Energia de Falha de Empilhamento	9
2.4 Endurecimento por Refino de Grão.....	14
2.5 Método CALPHAD	15
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	17
3.1 Cálculos Termodinâmicos	17
3.2 Fabricação e Processamento da Liga	18
3.3 Análise Química	19
3.4 Estudo do Equilíbrio de Fases.....	19
3.5 Determinação do Tamanho de Grão	20
3.6 Estudo das Propriedades Mecânicas	20
3.6.1 Ensaios de Tração	20
3.6.2 Ensaios de Dureza	21
3.7 Estudo do Comportamento em Desgaste.....	21

4 RESULTADOS	23
4.1 Composição Química	23
4.2 Estudo do Equilíbrio de fases	23
4.3 Estudo das Propriedades Mecânicas	31
4.3.1 Tração	31
4.3.2 Dureza	35
4.4 Estudo do Comportamento em Desgaste	37
5 DISCUSSÃO	43
5.1 Equilíbrio de Fases	43
5.1.1 Intervalo de Solidificação	43
5.1.2 Fase Sigma	43
5.1.3 Fase 9R	44
5.1.4 Fase HCP	45
5.1.5 Fase HCP em Função do Tamanho de Grão	47
5.2 Mecanismos de Deformação	48
5.3 Propriedades Mecânicas e Estudo de Hall-Petch	50
5.5 Comportamento em Desgaste	54
6 CONCLUSÕES	57
7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	59
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61
APÊNDICE A	71
APÊNDICE B	73

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 – EFE da literatura para a liga equiatômica ternária CrCoNi.	13
Tabela 4.1 – Composição da liga Cr ₄₀ Co ₄₀ Ni ₂₀ em porcentagem em massa (%m) e em porcentagem atômica (%at). C, S, O, N e H obtidos por análise química. Cr, Co, Ni e Al ajustados a partir dos valores nominais.	23
Tabela 4.2 – Propriedades mecânicas da liga Cr ₄₀ Co ₄₀ Ni ₂₀ com diferentes tamanhos de grãos: tensão limite de escoamento (σ_e), módulo de elasticidade (E), limite de resistência à tração (σ_{LRT}) e deformação na fratura (ϵ_f). Propriedades mecânicas obtidas pela média e desvio padrão de três ensaios para cada condição.	33
Tabela 4.3 – Tensão de escoamento intrínseca (σ_0) e coeficiente de Hall-Petch (k), obtidos em ensaios de tração à temperatura ambiente, para a liga Cr ₄₀ Co ₄₀ Ni ₂₀ , em comparação com ligas semelhantes da literatura e metais puros.	33
Tabela 4.4 – Dureza intrínseca (H_0) e coeficiente de Hall-Petch (k_H), obtidos por microdureza Vickers, para a liga Cr ₄₀ Co ₄₀ Ni ₂₀ em comparação com diversas LEMPs CFC da literatura [61].	37
Tabela 4.5 – Propriedades tribológicas da liga Cr ₄₀ Co ₄₀ Ni ₂₀ e algumas ligas semelhantes da literatura em condições de desgaste por deslizamento a seco.	38
Tabela A.1 – Parâmetros utilizados no cálculo da EFE da liga Cr ₄₀ Co ₄₀ Ni ₂₀ (+ 0,5%at de Al) segundo o modelo de Adler, Olson e Owen (1986) [43].	71
Tabela A.2 – Componente de excesso (devido ao tamanho de grão) e EFE da liga Cr ₄₀ Co ₄₀ Ni ₂₀ (+ 0,5%at de Al) para diferentes tamanhos de grão.	72
Tabela B.1 – Tamanho de grão (d) e microdureza Vickers (H) para as amostras recristalizadas em três diferentes temperaturas (900, 1000 e 1100°C) por 2 horas.	75

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 – Diagrama ternário Cr-Co-Ni indicando a temperatura T_0 entre as fases CFC e HCP. Adaptado de [26].	9
Figura 2.2 – Intervalos estimados de EFE para transformação de fase no resfriamento e para os mecanismos de deformação predominantes (TRIP, TWIP ou deslizamento de discordâncias) [36–38].	14
Figura 3.1 – Fluxograma com os materiais e métodos utilizados neste trabalho.	17
Figura 4.1 – Equilíbrio de fases da liga $Cr_{40}Co_{40}Ni_{20}$ obtido através do método CALPHAD (software Thermo-Calc) com dois diferentes bancos de dados: TCHEA3 e Gheno et al. (2015) [67]. No eixo vertical: fração molar das fases; no eixo horizontal: temperatura ($^{\circ}C$).	24
Figura 4.2 – Imagens de microscopia da liga $Cr_{40}Co_{40}Ni_{20}$ evidenciando as inclusões. (a) MO na condição BF, (b) MEV e (c) MET em amostras recristalizadas.	24
Figura 4.3 – Padrão de difração de raios-X da liga $Cr_{40}Co_{40}Ni_{20}$: (a) amostras recristalizadas e (b) amostras deformadas, retiradas do comprimento útil dos CPs de tração (~50% de deformação); (c) zoom no padrão de DRX das amostras recristalizadas enfatizando a presença da fase HCP antes da deformação. (d) Relação entre a fração de fase de HCP e o tamanho de grão de CFC, pela razão dos picos da fase HCP/CFC.	26
Figura 4.4 – Imagens de MEV-EBSD (mapas de orientação de grãos codificados por cores) da microestrutura da liga $Cr_{40}Co_{40}Ni_{20}$ recristalizada em diferentes condições, com diferentes tamanhos de grão, d.	27
Figura 4.5 – Imagens de MET e padrão de difração da liga $Cr_{40}Co_{40}Ni_{20}$ recristalizada (900 $^{\circ}C$ /0,5 h). (a) Imagem de campo claro ao longo do eixo de zona $\langle 110 \rangle$; (b) campo escuro (CE) adquirido usando a reflexão $\{111\}$ da macla; (c) padrão de difração de área selecionada no eixo de zona $\langle 110 \rangle$; (d) Padrão de difração indexado com a fase CFC, a macla e possivelmente fase 9R.	28

Figura 4.6 – Imagens de MET de alta resolução (a,b,d,e) com as respectivas transformadas de Fourier (FFT) (g) evidenciando a fase CFC, a macla, possivelmente a fase 9R, e os contornos de macla coerente (CMC) e incoerente (CMI). As linhas azuis foram desenhadas nos traços dos planos (200) para ajudar a visualização da matriz CFC e da macla.....	30
Figura 4.7 – (a) Curvas de tensão-deformação de engenharia em tração à temperatura ambiente da liga $Cr_{40}Co_{40}Ni_{20}$ com diferentes tamanhos de grão. (b) Gráfico de Hall-Petch com a relação entre a tensão de escoamento (σ_e) e o tamanho médio de grão para a liga deste trabalho e ligas semelhantes da literatura: CrCoNi [15,22,23]; (CrCoNi)Mo ₃ e (CrCoNi)Al ₃ [23]; (CrCoNi)N _{0,5} [75]; CrMnFeCoNi [63]; e aços inoxidáveis CFC comerciais [64]......	32
Figura 4.8 – Curvas de tensão-deformação reais e curvas de taxa de encruamento da liga $Cr_{40}Co_{40}Ni_{20}$ para diferentes tamanhos de grão.....	34
Figura 4.9 – Tenacidade da liga deste trabalho, $Cr_{40}Co_{40}Ni_{20}$, em diferentes condições de recristalização, em comparação com as ligas equiatômica CrCoNi e $Cr_{45}Co_{27,5}Ni_{27,5}$ [19]. Tenacidade estimada como a área abaixo das curvas de tensão-deformação de engenharia.....	35
Figura 4.10 – Gráfico de Hall-Petch com a relação entre a microdureza Vickers (HV) e o tamanho médio de grão (d) para a liga $Cr_{40}Co_{40}Ni_{20}$ deste trabalho, em comparação com diversas LEMPs CFC da literatura [61]......	36
Figura 4.11 – Taxa de desgaste específica (k) e coeficiente de atrito da liga $Cr_{40}Co_{40}Ni_{20}$ na condição BF. Três ensaios foram realizados com distância total de deslizamento de 100 m cada.....	38
Figura 4.12 – Imagens de (a) MEV-SE (modo de elétrons secundários) e (b) MEV-BSE (modo de elétrons retro-espalhados) da superfície desgastada da liga $Cr_{40}Co_{40}Ni_{20}$. Os poros/inclusões já existiam no material base. (c,d) imagens MEV-SE e (e) composição por EDS dos detritos. As setas indicam detritos com aparência empilhada. (f) Macrografia do contra-pino de alumina usado no ensaio e (g) composição por EDS do material aderido ao pino.....	40
Figura 4.13 – Imagens de MEV-BSE dos arredores da pista de desgaste em diferentes ampliações. (a) As bandas de deslizamento, indicadas por setas sólidas, mostram que a deformação se estende pelo material de base (BM)	

para longe da pista de desgaste (PD). (b) As características lineares, indicadas por setas pontilhadas, indicam possível TWIP e/ou TRIP. Os pontos pretos são poros e inclusões, que existiam antes dos ensaios de desgaste.	41
Figura B.1 – Resultados da análise de DRX das amostras de $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$: homogeneizada a 1200 °C/6 h e recristalizadas em três diferentes condições (900, 1000 e 1100 °C/2 h).	74
Figura B.2 – Imagens de MO (a) e MEV-BSE (b) sem ataque químico, exemplificando as inclusões angulares, confirmadas como óxidos de cromo por análise qualitativa de EDS.....	75
Figura B.3 – Resultados da análise de DRX do lingote de $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ na condição BF a partir de um resfriamento não forçado ao ar. Presença das fases CFC e HCP, não há evidências de formação de fase sigma.....	76

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ASTM	American Standard for Testing of Materials
BF	Bruta de fusão
BSE	backscattered electron mode (modo de elétrons retro-espalhados)
CALPHAD	calculation of phase diagram (cálculo de diagrama de fases)
CFC	cúbica de faces-centradas
CMC	contornos de macla coerente
CMI	contornos de macla incoerente
CP	corpo-de-prova
d	tamanhos de grão (μm)
DRX	difratometria de raios-X
E	módulo de elasticidade (GPa)
EBSD	electron backscatter diffraction (difração de elétrons retro-espalhados)
EDS	energy-dispersive spectroscopy (espectroscopia por dispersão em energia)
EFE	energia de falha de empilhamento (mJ/m^2)
FFT	fast Fourier transform (transformadas rápidas de Fourier)
G	energia livre de Gibbs (J/mol)
H₀	dureza intrínseca (HV)
HCP	hexagonal compacta
HEA	high entropy alloys (ligas de alta entropia)
k	inclinação de Hall-Petch ($\text{MPa}/\mu\text{m}^{-0,5}$) ($\text{HV}/\mu\text{m}^{-0,5}$)
k	taxa de desgaste específica (mm^3/Nm)
LEMP	liga de elemento multiprincipal
MB	material de base
MET	microscopia eletrônica de transmissão
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MO	microscopia óptica
MPEA	multi-principal element alloys (liga de elemento multiprincipal)
M_s	temperatura de inicio da transformação martensítica ($^{\circ}\text{C}$)
PD	pista de desgaste

XX

SE	secondary electron mode (modo de elétrons secundários)
SRO	short-range order (ordenamento de curto alcance)
T₀	temperatura de equilíbrio entre CFC e HCP (°C)
T_{min}	temperatura mínima do campo monofásico CFC (°C)
TRIP	transformation-induced plasticity (transformação de fase induzida por deformação)
TWIP	twinning-induced plasticity (maclagem induzida por deformação)
VIM	forno de indução a vácuo
ε_f	deformação na fratura (%)
σ₀	tensão de escoamento intrínseca (MPa)
σ_e	tensão de escoamento (MPa)
σ_{LRT}	limite de resistência à tração (MPa)
μ	micron

1 INTRODUÇÃO

1.1 Contextualização

Um ponto fundamental da ciência e engenharia de materiais é compreender as relações entre o processamento, a estrutura e as propriedades dos materiais. É nesse ponto que se baseia o desenvolvimento de materiais com propriedades específicas que são necessárias para o elevado desempenho do material em determinada função.

O estudo das propriedades mecânicas é fundamental para aplicações estruturais, mas não somente, pois todo material deve, ao menos, resistir ao seu próprio peso e às solicitações mecânicas de sua aplicação que frequentemente incluem [1,2]:

- a) cargas mecânicas estáticas e dinâmicas aplicadas à estrutura;
- b) capacidade de absorver energia;
- c) boa resistência à formação e propagação de trincas;
- d) boa resistência à fluência, caso aplicado em altas temperaturas;
- e) alta resistência ao desgaste;
- f) e inércia ao ambiente, ou seja, exibir poucas alterações nas propriedades por conta de efeitos externos (corrosão, oxidação, etc.).

No que diz respeito aos materiais metálicos, uma das estratégias para moldar as propriedades é a utilização de ligas metálicas, que basicamente consistem na mistura de diferentes elementos, com a maioria sendo de natureza metálica. As ligas metálicas convencionais geralmente utilizam um (ou dois) elemento majoritário e suas propriedades podem ser ajustadas através da adição de pequenas quantidades de outros elementos.

O recente avanço das ferramentas computacionais e dos métodos preditivos impulsionou o desenvolvimento de uma nova classe de ligas metálicas: as liga de elemento multiprincipal (LEMP), também conhecidas como ligas de média e/ou alta entropia, notáveis por não possuírem somente um ou dois elementos majoritários, e sim diversos elementos em proporções equiatômicas ou quase equiatômicas. Isto é, tal avanço expandiu o desenvolvimento de ligas metálicas para as regiões centrais dos diagramas de fase multicomponente. Uma das LEMPs pioneiras foi a liga equiatômica

CrMnFeCoNi reportada por Cantor et al. (2004) [3], hoje conhecida como “liga de Cantor”, uma liga monofásica com estrutura cúbica de faces-centradas (CFC) constituída por cinco elementos em proporções iguais (20%at cada). No desenvolvimento de LEMPs destaca-se o trabalho de Miracle e Senkov (2017) [4], que citam 72 elementos candidatos, com os quais é possível obter uma infinidade de diferentes composições. É justamente nesse aspecto que reside uma das maiores potencialidades dessa nova classe de ligas metálicas: as inúmeras possibilidades e, portanto, inúmeros conjuntos de propriedades possíveis. O grande desafio acerca dessas novas ligas é prever quais elementos, e em que proporção, resultarão em um liga com desempenho satisfatório em determinada condição. Isso reforça a importância de metodologias preditivas no estudo de LEMPs, como por exemplo, o método termodinâmico computacional CALPHAD.

Nos estudos realizados em desenvolvimento de LEMPs, algumas composições do sistema Cr-Co-Ni ganharam destaque devido às suas propriedades mecânicas, que as posicionam dentre os materiais de maior tenacidade já reportados [5]. Além disso, as ligas deste sistema se mostraram promissoras de um ponto de vista de resistência à corrosão [6]. Suas ótimas propriedades mecânicas são atribuídas, além de outros fatores, aos mecanismos de deformação atuantes: maclagem induzida por deformação (TWIP) e/ou transformação de fase induzida por deformação (TRIP). O comportamento mecânico das ligas CFC, como as ligas Cr-Co-Ni, é fortemente influenciado por um parâmetro chamado energia de falha de empilhamento (EFE), que depende de diferentes fatores, dentre eles a composição e, em menor escala, o tamanho de grão. A composição $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$, objeto de estudo deste trabalho, é interessante por estar em uma região composicional intermediária entre as ligas TWIP e as ligas TRIP do sistema Cr-Co-Ni. Há estudos envolvendo o comportamento em desgaste da liga equiatômica CrCoNi [7,8], mas ainda há muito a ser explorado acerca das propriedades tribológicas das ligas deste sistema.

Atualmente, há um esforço em aprimorar ainda mais o desempenho das ligas do sistema Cr-Co-Ni, seja na busca de propriedades mecânicas ainda

melhores, ou combinações específicas de propriedades para determinada aplicação. Nesse âmbito, estudos acerca do equilíbrio de fases e comportamento mecânico são essenciais para compreender o papel da EFE e dos mecanismos TWIP/TRIP nas ligas do sistema Cr-Co-Ni.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivos Gerais

Este trabalho se propõe a contribuir com o desenvolvimento de LEMPs do sistema Cr-Co-Ni, por meio do estudo do equilíbrio de fases, e avaliação do comportamento mecânico e em desgaste da composição $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$.

1.2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos incluem:

- a) o estudo do equilíbrio de fases, mais especificamente das fases presentes, sua morfologia e tamanho de grão, auxiliado por cálculos termodinâmicos, a fim de caracterizar as fases formadas em diferentes condições de processamento, que tipicamente seriam usadas para se conformar uma liga deste tipo;
- b) o estudo do comportamento mecânico visa, primeiramente, obter diferentes propriedades mecânicas a partir de ensaios de tração e dureza. Em seguida, correlacionar a estrutura, em especial o tamanho de grão, com os mecanismos de deformação atuantes e as propriedades mecânicas da liga em questão, o que inclui um estudo de Hall-Petch;
- c) e o estudo do comportamento em desgaste tem o objetivo de obter informações sobre a resistência ao desgaste, coeficiente de atrito e mecanismos de desgaste atuantes, visando entender seu potencial também nesta frente, dado que esta propriedade seria de fundamental importância em diversas potenciais aplicações de uma liga estrutural.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Ligas de Elemento Multiprincipal (LEMPs)

Por muito tempo, as ligas metálicas foram baseadas em um ou dois elementos principais, enquanto as propriedades podiam ser ajustadas através da adição de pequenas quantidades de outros elementos, chamados de elementos de liga. Contudo, o início do século XXI marcou uma mudança neste paradigma, devido à popularização de uma nova classe de ligas metálicas: as LEMPs, também conhecidas como ligas de média ou alta entropia. De modo geral, essas ligas não possuem somente um ou dois elementos principais, e sim diversos elementos em proporções equiatômicas ou quase equiatômicas.

A ideia de utilizar três ou mais elementos em proporções consideráveis não é nova, apesar disso, o grande interesse em LEMPs teve início somente após as publicações independentes de Cantor et al. (2004) [3] e Yeh et al. (2004) [9], ambas em 2004. Desde então, milhares de trabalhos acerca desse tema foram publicados, incluindo alguns artigos de revisão [4,10–12] e um livro [13].

Por questões históricas, existem diversas definições e nomenclaturas para esse novo conceito de ligas metálicas, tais como: ligas de elemento multiprincipal (LEMPs) (multi-principal element alloys – MPEAs), ligas de alta entropia (*high entropy alloys* – HEAs), ligas multicomponentes (*multicomponent alloys*), ligas complexas e concentradas (*complex concentrated alloys* – CCAs), entre outras. Apesar de suas diferentes motivações, muitos desses termos são frequentemente utilizados como sinônimos atualmente [4,11], pois exploravam o mesmo conceito: a possibilidade de usar três ou mais elementos em proporções equiatômicas ou quase equiatômicas, não havendo uma diferença óbvia entre soluto e solvente. Zhang, Liaw e Zhang (2018) [11] aconselham utilizar as definições originais apenas como guias e não como regras rígidas, enquanto que Miracle e Senkov (2017) [4] advertem que o debate sobre as nomenclaturas e definições pode ser improdutivo, e discutem que o mais importante é explorar a imensa variedade de composições da região central do diagrama de fases multicomponente.

Até então, o termo mais utilizado na literatura ainda é “ligas de alta entropia”, pois no início estudava-se ligas com elevada entropia configuracional, a fim de favorecer a estabilidade de uma única fase em solução sólida e suprimir a formação de intermetálicos, buscando obter melhores propriedades. Hoje, há diversas evidências de que os valores ótimos de algumas propriedades não necessariamente coincidem com os maiores valores de entropia configuracional [5,14–17]. Por esse motivo e por uma questão de uniformidade, este trabalho usará somente o termo “ligas de elemento multiprincipal (LEMPs)”.

O grande interesse em LEMPs está relacionado às propriedades mecânicas e funcionais promissoras observadas em ligas desenvolvidas recentemente [4,11]. Com destaque para a liga de alta entropia CrMnFeCoNi (liga de Cantor) [18] e as ligas de média entropia CrCoNi [5] e $\text{Cr}_{45}\text{Co}_{27,5}\text{Ni}_{27,5}$ [19], que estão entre os materiais de maior tenacidade já reportados até então.

Contudo, a maior potencialidade dessa nova classe de ligas metálicas são as inúmeras possibilidades. Considerando as incontáveis combinações de elementos e composições possíveis, há um número quase infinito de oportunidades para criação de novas liga, seja buscando propriedades superiores ou uma combinação específica de propriedades.

Embora as inúmeras possibilidades sejam uma grande vantagem, esse atributo traz consigo um grande desafio: como saber quais ligas geram resultados satisfatórios? Até então, muitas LEMPs com boas propriedades foram desenvolvidas por tentativa e erro [4,14]. Porém, esse método envolve uma quantidade enorme de trabalho e tende a ser ineficiente. Felizmente, o uso de metodologias preditivas [17,19], a exemplo do método CALPHAD, bem como de abordagens experimentais combinatórias. [17,20] tem otimizado o estudo e desenvolvimento de novas ligas.

Uma perspectiva futura é que as LEMPs possibilitem projetar uma liga metálica com a combinação de propriedades e o desempenho exato requerido para determinada aplicação (“*performance driven design*”), o que, conseqüentemente, aumentaria o custo-benefício [1,4,11,21].

2.2 Ligas Cr-Co-Ni

Dentre as LEMPs, a liga equiatômica CrCoNi se destaca com excelentes combinações de resistência mecânica e ductilidade [14–16,22–25], o que a qualifica como uma das ligas mais tenazes já reportadas dentre todos os materiais [5]. Suas boas propriedades mecânicas são atribuídas principalmente à elevada componente de endurecimento por solução sólida [17,19], e à ocorrência de maclagem induzida por deformação (TWIP) [5,16].

Em ligas do sistema Cr-Co-Ni, observou-se que a componente de endurecimento por solução sólida pode ser melhorada através da adição de Cr. A liga TWIP $\text{Cr}_{45}\text{Co}_{27,5}\text{Ni}_{27,5}$ apresenta resistência mecânica e tenacidade ainda maiores que a liga equiatômica CrCoNi [19]. Contudo, não se pode aumentar muito o teor de Cr nas ligas desse sistema, pois acima de determinado valor (em torno de 40-45%), os cálculos termodinâmicos preveem a formação de fase sigma [19,26], que frequentemente é prejudicial às propriedades mecânicas. As ligas do sistema Cr-Co-Ni apresentam um comportamento promissor do ponto de vista de resistência à corrosão, no qual o Cr desempenha um papel essencial [6].

No que diz respeito aos mecanismos de deformação atuantes, as ligas da região central do diagrama, como a equiatômica CrCoNi [5,16,24] e a quase-equiatômica $\text{Cr}_{45}\text{Co}_{27,5}\text{Ni}_{27,5}$ [19] apresentam maclagem mecânica (relativa ao TWIP) como mecanismo de deformação predominante. Vale ressaltar que alguns estudos [25,27,28] evidenciaram a ocorrência de transformações de fase locais na liga equiatômica CrCoNi, em que a fase CFC se transforma na fase hexagonal compacta (HCP) ao longo das falhas de empilhamento e das maclas de deformação. Contudo isso ocorre somente em estágios mais avançados de deformação e ao contrário do TRIP convencional, em que a transformação ocorre em larga escala, nessa liga observa-se apenas uma fração muito reduzida de fase HCP com espessura da ordem de poucas camadas atômicas.

Ao se deslocar para a região rica em Cr e Co do diagrama de fases Cr-Co-Ni, aumenta-se a tendência de transformação de fase CFC para HCP induzida por deformação [26,29,30], culminando em ligas que apresentam

TRIP como principal mecanismo de deformação, a exemplo da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{55}\text{Ni}_5$ [26].

As lamelas de fase HCP martensítica e/ou as maclas de deformação atuam como barreiras extras para o movimento das discordâncias (efeito de Hall-Petch dinâmico). Isso aumenta a taxa de encruamento e, de acordo com o critério de Considère, atrasa a instabilidade plástica por empescoçamento, o que aumenta consideravelmente a plasticidade dessas ligas, proporcionando excelentes combinações de resistência mecânica e ductilidade [5,14,16,26,29,31,32]. Considerando ainda que a fase HCP é presumidamente mais resistente que a fase CFC, devido ao menor número de sistemas de escorregamento, as interfaces CFC/HCP provavelmente são mais difíceis de serem atravessadas por discordâncias que os contornos de macla (isso exige a propagação da discordância em plano não basal, o que é problemático para alguns metais HCP), proporcionando maior taxa de encruamento para as ligas TRIP [33,34].

Coury et al. (2019) [26] estimaram a tendência de ocorrer TRIP em ligas do sistema Cr-Co-Ni através da temperatura T_0 , indicada graficamente na Figura 2.1. T_0 é a temperatura na qual a energia livre das fases CFC e HCP são iguais ($G_{\text{CFC}} = G_{\text{HCP}}$). Acima de T_0 a fase CFC é mais estável, abaixo de T_0 a fase HCP é mais estável e há uma força motriz para formação de fase HCP. As composições que apresentam maior T_0 (cores quentes na Figura 2.1) têm maior tendência a apresentar TRIP. Dessa maneira, a liga deste trabalho, $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$, está em uma região composicional intermediária entre as ligas TWIP e as ligas TRIP do sistema Cr-Co-Ni. Conforme pode ser visto na Figura 2.1, a liga equiatômica CrCoNi [5,16,24] e a liga $\text{Cr}_{45}\text{Co}_{27,5}\text{Ni}_{27,5}$ [19] apresentam TWIP como mecanismo de deformação predominante, enquanto que a liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{55}\text{Ni}_5$ [26] apresenta TRIP como principal mecanismo de deformação.

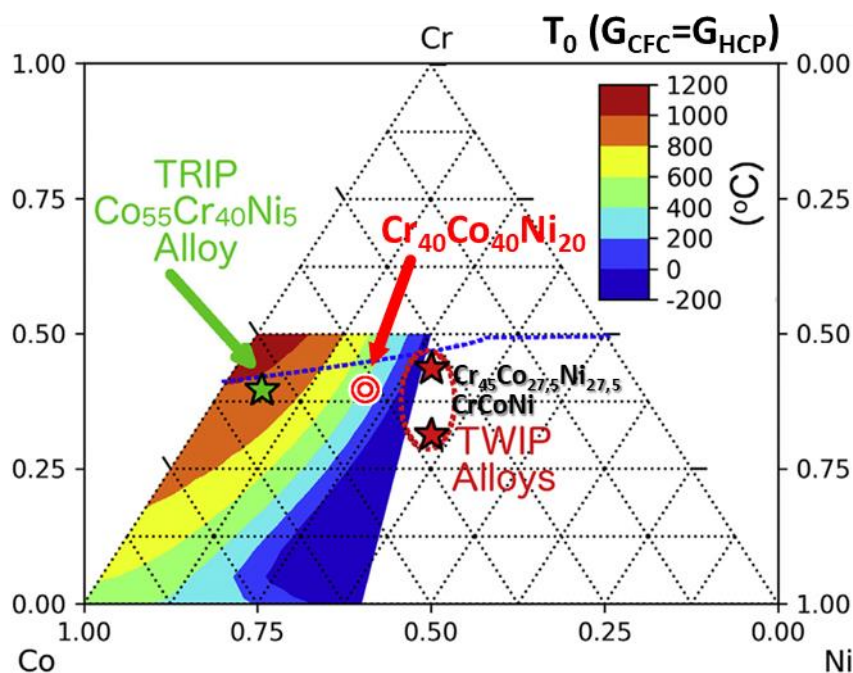


Figura 2.1 – Diagrama ternário Cr-Co-Ni indicando a temperatura T_0 entre as fases CFC e HCP. Adaptado de [26].

Portanto, a liga estudada neste trabalho, $Cr_{40}Co_{40}Ni_{20}$, é interessante por estar em uma região composicional intermediária entre as ligas TWIP e as ligas TRIP do sistema Cr-Co-Ni. Além disso, a liga deste trabalho também é interessante do ponto de vista de endurecimento por solução sólida. Estima-se que a componente de endurecimento por solução sólida da liga $Cr_{40}Co_{40}Ni_{20}$ seja tão alta quanto à da liga equiatômica CrCoNi [19,26].

2.3 Energia de Falha de Empilhamento

A EFE é um conceito importante no contexto deste trabalho, visto que ela é o principal parâmetro que governa o comportamento em deformação plástica de fases CFC [35,36]. Além disso, a EFE tem influência determinante no equilíbrio de fases [37,38] e comportamento mecânico [39] de ligas com estrutura CFC e HCP.

As estruturas cristalinas CFC e HCP são ambas compostas por planos compactos: $\{111\}$ na estrutura CFC (diagonal do cubo); e $\{0001\}$ na HCP (plano basal). A diferença está no empilhamento desses planos, a estrutura CFC

apresenta um empilhamento do tipo "...ABCABC...", enquanto que a estrutura HCP apresenta empilhamento "...ABAB..." [40,41].

Em planos compactos, o deslizamento das discordâncias pode ser facilitado se os átomos realizarem um "ziguezague", de modo que uma discordância perfeita pode se dissociar em duas discordâncias parciais de Shockley. O deslizamento de uma discordância perfeita não altera o empilhamento do cristal, mas no caso de discordâncias parciais, a primeira altera o empilhamento do cristal e a segunda o repara, criando uma falha de empilhamento na região entre as parciais. Dessa maneira, um cristal CFC apresenta localmente estrutura HCP [40]. As discordâncias parciais são espaçadas por uma distância de até alguns nanômetros [16,24]. A região entre as parciais apresenta uma falha de empilhamento que difere da configuração ideal do cristal, portanto existe uma energia associada à falha: a energia de falha de empilhamento (EFE). A EFE é uma medida de energia por área (em geral mJ/m^2) e quantifica a diferença de energia entre a região falhada e o cristal ideal, já considerando as interfaces formadas. Quando o cristal é muito mais estável que a região falhada, a EFE será elevada, nesse caso, a distância entre as parciais será pequena, a fim de reduzir a região falhada cuja estabilidade é menor. Portanto, a EFE é inversamente proporcional à distância das discordâncias parciais [40].

Dessa maneira, é possível obter a EFE experimentalmente através da medição da distância entre as discordâncias parciais no MET. A medida experimental, descrita nas publicações de Laplanche et al. (2017) [16] e Zhang et al. (2020) [42], utiliza a Equação 2.1, que descreve a EFE (γ) em função do módulo de cisalhamento (G), magnitude do vetor de Burgers da discordância parcial (b_p), distância de separação das parciais (d), coeficiente de Poisson (ν) e ângulo entre a discordância perfeita e a linha da discordância (β). A medida experimental sempre resulta em valores positivos, além disso, segundo a equação, EFE nula implica na separação infinita das discordâncias parciais.

$$\gamma = \frac{G b_p^2}{8\pi d} \left(\frac{2 - \nu}{1 - \nu} \right) \left(1 - \frac{2\nu \cos(2\beta)}{2 - \nu} \right) \quad (2.1)$$

Por outro lado, a EFE teórica pode ser obtida por simulações computacionais ou modelos de cálculo. Um desses modelos, descrito por Adler, Olson e Owen (1986) [43] para ligas CFC, considera três componentes:

- a) a estabilidade entre as fases CFC e HCP no material em questão;
- b) a energia necessária para criação de duas novas interfaces CFC/HCP;
- c) e uma componente de excesso relativa ao tamanho de grão, posteriormente proposta por Lee e Choi (2000) [44], para grãos austeníticos em aços.

Dessa maneira, a EFE (γ) pode ser calculada segundo as Equações 2.2 [43], 2.3 [45] e 2.4 [44], que levam em conta a densidade planar dos planos $\{111\}$ (ρ), a diferença de energia livre entre as fases CFC e HCP ($\Delta G^{CFC \rightarrow HCP}$), a energia de interface CFC/HCP ($\sigma^{CFC/HCP}$), o parâmetro de rede (a), a constante de Avogadro (N) e o tamanho de grão (d).

$$\gamma = 2\rho\Delta G^{CFC \rightarrow HCP} + 2\sigma^{CFC/HCP} + 2\rho\Delta G_{ex} \quad (2.2)$$

$$\rho = \frac{4}{\sqrt{3} a^2 N} \quad (2.3)$$

$$\Delta G_{ex} = 170,06 \exp\left(\frac{-d}{18,55}\right) \quad (2.4)$$

Em concordância com o modelo, Jun e Choi (1998) [46] e Takaki, Nakatsu e Tokunaga (1993) [47] evidenciaram que quanto menor o tamanho de grão, maior é a EFE, sendo que a EFE aumenta bruscamente para grãos menores que 30-35 μm .

Além do tamanho de grão, diversos fatores influenciam na EFE, dentre eles: composição química da liga, composição química local (nas proximidades da falha de empilhamento), ordenamento de curto alcance e vibração da rede (isto é, temperatura). Essas influências estão detalhadas a seguir.

A EFE dos elementos constituintes tem forte influência na EFE da liga. Por exemplo, no sistema Cr-Mn-Fe-Co-Ni, o aumento da concentração de níquel, leva ao aumento da EFE da liga [24]. Isso porque o níquel apresenta

EFE relativamente alta ($EFE_{Ni-CFC} = 125 \text{ mJ/m}^2$ [48]). Por outro lado, elementos com baixa EFE, como o cobalto ($EFE_{Co-HCP} = 27 \text{ mJ/m}^2$ [49]), tendem a diminuir a EFE da liga [34,50].

Simulações com a liga equiatômica CrCoNi mostraram que a EFE varia bruscamente em função do arranjo local de átomos (composição química local) nas proximidades da falha de empilhamento [51–53]. Por esse motivo, as medições e simulações obtêm uma grande distribuição de valores de EFE (Tabela 2.1).

Além disso, observou-se por simulações [52] e experimentalmente [42] que o ordenamento de curto alcance (SRO – *short-range order*) leva a um aumento considerável da EFE na liga CrCoNi (Tabela 2.1).

A vibração da rede (temperatura) também exerce influência na EFE. Simulações mostraram que o aumento da temperatura diminui a EFE do Ni puro, por outro lado, maiores temperaturas aumentam a EFE da liga CrCoNi [27,54].

Por fim, a Tabela 2.1 apresenta uma compilação de diversos valores de EFE teóricos e experimentais encontrados na literatura para a liga CrCoNi. A EFE teórica é muitas vezes negativa e menor em comparação com a EFE experimental, que é sempre positiva, porém é importante considerar as condições de cada medição. Experimentalmente, a distância das parciais é limitada por diversos fatores como contornos de grão, superfície da amostra, composição local, outras discordâncias, campos de tensão, entre outros [40]. Esses fatores geralmente não são considerados nas simulações e podem limitar a separação das discordâncias parciais, o que contribui no aumento da EFE experimental. Geralmente, as medidas experimentais são realizadas na temperatura ambiente e as simulações consideram $T = 0 \text{ K}$. Para a liga CrCoNi, a vibração da rede contribui para o aumento da EFE experimental [27,54], pois a fase CFC é mais estável em temperaturas maiores. Por último, Ding et al. (2018) [52] discutem a possibilidade de que nas medidas experimentais, o material apresentava certo grau de SRO, o que também contribuiria para o aumento da EFE, isto está em discussão na literatura atualmente, pois outro estudo recente [55] mostra que o SRO não tem efeitos práticos nestas ligas.

Tabela 2.1 – EFE da literatura para a liga equiatômica ternária CrCoNi.

Método	EFE média [mJ/m ²]	Referência
Experimental (Distância das parciais no MET)	22 ± 4	[16]
	18 ± 4	[24]
	8 ± 1 (sem SRO) 23 ± 4 (com SRO)	[42]
	-48 (Variação: -77 a -18)	[51]
Teórico (Simulações T = 0K)	-26	[56]
	-48 (-140 a 65) (Sem SRO) -14 (↑ SRO) 13 (↑↑ SRO) 30 (↑↑↑ SRO)	[52]

Em alguns materiais, como a liga CrCoNi, a diminuição da temperatura, leva a uma diminuição da EFE [27,54]. Valores negativos de EFE indicam que as falhas de empilhamento são mais estáveis que a matriz CFC e que há uma força motriz para formação de falhas. Quando a EFE local atinge um valor nulo ou negativo as discordâncias parciais tendem a se separar indefinidamente. Esse fenômeno é fisicamente interpretado como a formação de uma banda de fase HCP martensítica induzida por resfriamento. Dessa maneira, a temperatura em que a EFE é nula indica a temperatura de início da transformação martensítica (M_s) [37,38]. Em situações de aplicação de tensão, materiais com EFE um pouco positivas (menor que ~ 15 mJ/m²) ainda podem apresentar formação de fase HCP martensítica induzida por deformação (TRIP) [36]. De modo geral, a EFE influencia no modo de deformação plástica. Em aços com EFE menor que ~ 15 mJ/m² o TRIP tende a ser predominante. Acima desse valor, o TWIP tende a atuar como mecanismo predominante. E quando a EFE é alta, maior que ~ 45 mJ/m², a deformação plástica tende a ser controlada por deslizamento de discordâncias e bandas de cisalhamento [36].

A Figura 2.2 resume a influência da EFE no equilíbrio de fases e nos mecanismos de deformação atuantes. Vale ressaltar que os limites dos intervalos entre os mecanismos de deformação são valores estimados para aços, e que localmente a EFE dos materiais pode variar em função da composição química local, conforme discutido anteriormente.

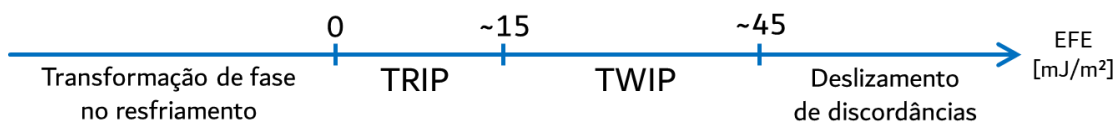


Figura 2.2 – Intervalos estimados de EFE para transformação de fase no resfriamento e para os mecanismos de deformação predominantes (TRIP, TWIP ou deslizamento de discordâncias) [36–38].

Neste trabalho, utilizou-se o modelo de Adler, Olson e Owen (1986) [43] para calcular a EFE da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$. A metodologia de cálculo é detalhada no Apêndice A.

2.4 Endurecimento por Refino de Grão

Os contornos de grão atuam como obstáculos ao movimento das discordâncias, de modo a fortalecer o material. Pode-se aumentar a densidade de contornos através da diminuição do tamanho de grão. O refino de grão é um importante mecanismo de endurecimento, que muitas vezes consegue aumentar tanto a resistência mecânica quanto a ductilidade, considerando o regime convencional de tamanhos de grão ($d > 25 \text{ nm}$) [31,32,57].

A equação de Hall-Petch (Equação 2.5) relaciona a resistência mecânica, geralmente dada pela tensão de escoamento (σ_e), com o tamanho médio de grão (d) [58–60]. A inclinação de Hall-Petch (k) representa o endurecimento por refino de grão, ou seja, a resistência oferecida pelos contornos de grão ao deslizamento das discordâncias. Elevados valores de k indicam que a resistência mecânica aumenta significativamente com o decréscimo do tamanho do grão. A tensão de atrito intrínseca da rede ou tensão de escoamento intrínseca (σ_0) diz respeito a tensão de escoamento de um material policristalino, pois considera o efeito do agregado policristalino dado pela constante de Taylor, porém apresentando um tamanho de grão infinito, isto é, sem o reforço gerado pelo refino de grão.

$$\sigma_y = \sigma_0 + k \cdot d^{-0,5} \quad (2.5)$$

A liga CrCoNi apresenta um bom fortalecimento por refino de grão, com σ_0 entre 140-220 MPa e k entre 265-670 [15,22,23]. Seus coeficientes de Hall-Petch se destacam com relação a ligas semelhantes [61–64] e metais mais puros [58].

2.5 Método CALPHAD

O método CALPHAD (*CAL*culat*ion of PH*ase *D*iagram – cálculo de diagrama de fases) calcula parâmetros termodinâmicos a partir de diferentes bases de dados, e assim é capaz de modelar diagramas de fases [65]. Muitos diagramas binários e alguns ternários foram determinados experimentalmente, porém essa tarefa se torna impraticável para diagramas multicomponentes, devido ao vasto campo composicional e à grande quantidade de trabalho envolvida [4,12]. Nesse âmbito, o método CALPHAD se mostra uma ferramenta bastante eficiente no design e estudo de LEMPs.

O método consiste em determinar as funções de energia livre de Gibbs (G) para todas as fases envolvidas no sistema, em função de variáveis como temperatura, pressão, composição, entre outras [66]. Dado que no estado de equilíbrio, o material exibe a fase ou combinação de fases que minimizam a energia livre de Gibbs (G) do sistema [41]. As bases de dados contêm a descrição dos parâmetros termodinâmicos de alguns elementos puros em termos da energia livre de mistura e/ou a descrição de diferentes diagramas binários, ternários, etc. [66]. Na determinação da energia livre de Gibbs, os parâmetros de interação binários e ternários são de maior relevância, enquanto que os parâmetros de alta ordem têm menor contribuição [66]. Deste modo, a qualidade dos resultados depende fortemente de que a base de dados descreva o maior número possível de diagramas binários e ternários abrangidos no sistema em questão [4].

É importante se atentar as limitações do método, por exemplo, quando a base de dados não descreve bem o sistema ou as fases de interesse, a confiabilidade dos resultados é incerta. Além disso, por se tratar de uma ferramenta de cálculo termodinâmico, é possível prever as fases no estado de equilíbrio, mas não há informações sobre a cinética das transformações, fases

metaestáveis e fases de transição (martensita, bainita, zonas GP, etc.). Contudo, quando bem utilizado, o método CALPHAD é capaz de produzir previsões razoáveis e é especialmente viável no estudo de LEMPs, cujo campo de composições é bastante vasto [4,12].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e métodos utilizados na realização deste trabalho estão organizados no fluxograma da Figura 3.1 e detalhados no decorrer deste capítulo.

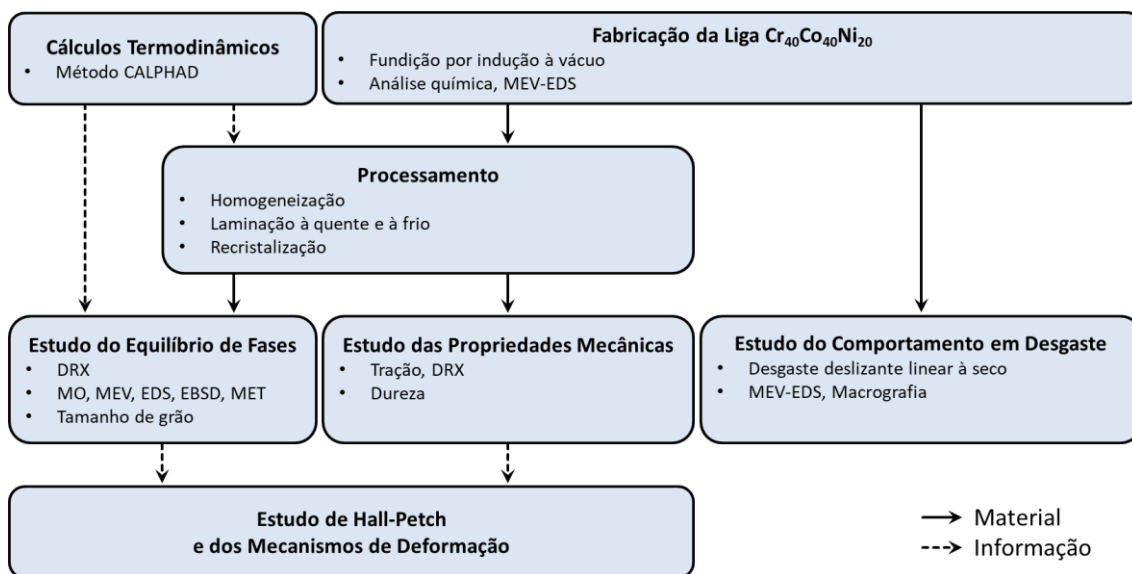


Figura 3.1 – Fluxograma com os materiais e métodos utilizados neste trabalho.

3.1 Cálculos Termodinâmicos

Os cálculos termodinâmicos computacionais foram realizados através do método CALPHAD no software Thermo-Calc[®]. Duas bases de dados foram utilizadas: uma base de dados comercial para ligas de alta entropia (TCHEA3), na qual o sistema ternário Cr-Co-Ni e todos os seus respectivos binários são abrangidos em toda a faixa de composição e temperatura. Além disso, utilizou-se uma base de dados não comercial desenvolvida por Gheno et al. (2015) [67], capaz de modelar sistemas com cromo, cobalto, níquel e alumínio.

O principal objetivo na etapa de cálculos termodinâmicos foi estimar a temperatura mínima (T_{\min}) do campo monofásico CFC para a liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$, em outras palavras, descobrir a temperatura que um tratamento térmico irá resultar em uma microestrutura CFC, caso a amostra for resfriada rapidamente. Ainda foram verificadas as fases formadas abaixo dessa temperatura.

3.2 Fabricação e Processamento da Liga

Um lingote preliminar foi produzido no início deste trabalho, porém esse primeiro lingote apresentava uma elevada quantidade de inclusões relativamente grandes e angulares. As informações detalhadas de fabricação, processamento e caracterização do lingote preliminar podem ser encontradas no Apêndice B. Dessa maneira, optou-se por otimizar o processo de fabricação, a fim de obter um lingote mais viável para a realização deste trabalho, o qual será descrito a seguir.

Um lingote de aproximadamente 2 kg (2 x 4 x 30 cm) da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ foi produzido com matérias-primas de pureza comercial (99,7% puros ou mais) decapadas com ácido nítrico puro. Utilizou-se um forno de indução a vácuo (VIM), o metal líquido foi vertido a uma temperatura aproximada de 1600 °C em um molde de grafite recoberto com zirconita, o resfriamento ocorreu de modo não forçado ao ar. Uma pequena quantidade de Al (0,5%at) foi adicionada como desoxidante para evitar a formação de grandes inclusões de óxido no interior do material. Espera-se que o Al residual permaneça em solução sólida e tenha um impacto insignificante na componente de endurecimento por solução sólida e nas propriedades de resistência e ductilidade [68,69].

Uma porção do lingote foi homogeneizada por 2 horas a 1100 °C, logo em seguida sua espessura inicial de 23 mm foi gradualmente reduzida através de várias etapas de laminação a quente a 1100 °C até atingir aproximadamente 1,7 mm de espessura. Na laminação a quente, o material permanecia no forno por 5-10 minutos, era laminado (3 ou 4 passes com redução de ~1,2 mm por passe), voltava para o forno e o processo se repetia. Nas últimas etapas da laminação a quente, utilizou-se reduções menores (1 ou 2 passes com redução de ~0,8 mm por passe). A placa laminada foi resfriada em água.

Por fim, a placa foi laminada a frio na temperatura ambiente até a espessura final de 1,0 mm (~40% de redução a frio). O material foi recristalizado em diferentes condições e resfriado em água, a fim de obter amostras com diferentes tamanhos de grãos. As condições utilizadas foram: 1

– 900 °C/0,5 h; 2 – 1000 °C/0,5 h; 3 – 1000 °C/2 h; 4 – 1000 °C/4 h; 5 – 1100 °C/4 h.

3.3 Análise Química

A análise química foi realizada em uma amostra na condição bruta de fusão (BF). Carbono (C) e enxofre (S) foram medidos por combustão direta em um equipamento LECO CS-844. Oxigênio (O) e Hidrogênio (H) foram medidos por absorção de radiação no infravermelho, e nitrogênio (N) por diferença de termo condutividade, em um equipamento LECO ONH-836. O teor dos demais elementos (Cr, Co, Ni, Al) foi medido por EDS (*Energy-Dispersive Spectroscopy* – Espectroscopia por dispersão em energia) em um microscópio eletrônico de varredura Philip XL-30 FEG.

3.4 Estudo do Equilíbrio de Fases

O objetivo dessa etapa foi identificar experimentalmente as fases presentes no material, assim como a composição e morfologia dessas fases. Também foi verificado se as fases observadas experimentalmente estão de acordo com as fases previstas pelos cálculos termodinâmicos.

As análises de difratometria de raios-X (DRX) ocorreram em um difratômetro de raios-X Bruker modelo D8 Advance ECO, equipado com ânodo de cobre (Cu), cuja emissão característica ocorre na faixa de 1,54 Å/8,047 keV (Cu-K α 1). Utilizou-se um corretor digital de fluorescência, e os parâmetros de passo e tempo de coleta foram ajustados após análise preliminar. A técnica de DRX foi empregada em amostras recristalizadas e amostras deformadas, retiradas do comprimento útil dos corpos-de-prova (CPs) de tração (~50% de deformação), a fim de identificar as fases presentes na condição recristalizada, bem como avaliar se ocorreu TRIP.

As análises de microscopia óptica (MO) foram feitas em um microscópio óptico Olympus equipado com câmera, em diferentes magnificações entre 50 e 1000 vezes. As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas nos microscópios FEI Inspect S50 e Philip XL-30 FEG, ambos equipados com EDS, e o primeiro equipado com EBSD (*Electron BackScatter*

Diffraction – difração de elétrons retro-espalhados). Para as análises de imagem, as amostras foram retiradas das placas recristalizadas e foram preparadas metalograficamente na face paralela à direção de laminação.

A análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi conduzida em um microscópio FEI Tecnai F20 FEG, operando a 200 kV. A amostra teve sua espessura reduzida mecanicamente até aproximadamente 0,1 mm, e então foi preparada por eletropolimento em um equipamento Struers-TENUPOL, utilizando solução de ácido perclórico 25% e etanol 75%, a 0 °C e 30 V. A análise das imagens de alta resolução e as transformadas rápidas de Fourier (FFT – *Fast Fourier Transform*) foram realizadas no software GMS3.

3.5 Determinação do Tamanho de Grão

Para a determinação do tamanho de grão médio (d), utilizou-se o método do intercepto linear de Heyn, de acordo com a norma ASTM E112 (Standard Test Methods for Determining Average Grain Size) [70]. Utilizou-se um arranjo de linhas horizontais, verticais e diagonais para cada uma das regiões analisadas. Os valores apresentados são o tamanho de grão médio e o desvio padrão, obtidos a partir de quatro campos para cada condição.

3.6 Estudo das Propriedades Mecânicas

Além da obtenção de diferentes propriedades mecânicas da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$, planeja-se estudar a influência do tamanho de grão através da determinação dos coeficientes de Hall-Petch para a tensão de escoamento e pra dureza.

3.6.1 Ensaio de Tração

Os ensaios de tração uniaxial foram realizados em uma máquina universal de ensaios INSTRON com extensômetro óptico, na temperatura ambiente, com taxa de deformação constante de 10^{-3} s^{-1} , de acordo com a norma ASTM E8/E8M (Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials) [71]. Os CPs foram obtidos no formato de placas (*subsize sheet-type*

da norma ASTM E8/E8M) com espessura de 1 mm. Três CPs foram ensaiados para cada condição de recristalização. O módulo de elasticidade, a tensão de escoamento, o limite de resistência à tração, e a deformação na fratura foram obtidos por sub-rotinas de cálculo pré-existentes no software (INSTRON Bluehill). A tenacidade foi estimada como a área abaixo das curvas de tensão-deformação de engenharia. A taxa de encruamento foi obtida através da derivada da tensão real pela deformação real a cada instante de deformação.

3.6.2 Ensaio de Dureza

Os ensaios de microdureza Vickers foram realizados em amostras recristalizadas em diferentes condições, as quais apresentavam diferentes tamanhos de grão. Utilizou-se um microdurômetro FM-800 com um indentador Vickers, aplicou-se uma carga de 500 g por 15 s em amostras polidas. Cada amostra foi submetida a 10 indentações, sendo que o maior e o menor valor foram desconsiderados.

Dentre todos os ensaios descritos, este foi unicamente realizado no lingote preliminar, que está detalhado no Apêndice B. Nenhuma indentação foi feita sobre ou nas proximidades de inclusões micrométricas (visíveis no microscópio óptico acoplado ao microdurômetro), portanto espera-se que as inclusões tenham influência desprezível nos resultados de dureza.

3.7 Estudo do Comportamento em Desgaste

Os ensaios de desgaste linear deslizante foram realizados em um equipamento Plint & Partners TE 67/R, à temperatura ambiente em amostras planas polidas na condição BF, em condição de deslizamento a seco, de acordo com o procedimento A da norma ASTM G133-05 (Standard Test Method for Linearly Reciprocating Ball-on-Flat Sliding Wear) [72]. Os parâmetros de ensaio utilizados foram: força normal de 25 N, frequência de oscilação de 5 Hz, velocidade de deslizamento de 0,1 m/s e comprimento de ciclo de 10 mm, totalizando uma distância de deslizamento de 100 m. Como contra-corpo, utilizou-se pinos alumina (pureza > 99%) com um diâmetro de 5,4 mm, Ra de $0,12 \pm 0,03 \mu\text{m}$ e dureza de $1560 \pm 70 \text{HV}_{0,3}$. O ensaio foi realizado

em triplicata e a perda de material foi registrada utilizando um novo contra-pino de alumina em cada ensaio. A massa das amostras foi medida com uma precisão de 10^{-4} g antes e depois dos ensaios. A perda volumétrica foi calculada por meio da densidade, medida pelo método de Arquimedes com sensibilidade de 10^{-3} g/cm³. O coeficiente de atrito foi registrado pelo equipamento para toda a distância de deslizamento. A taxa de desgaste específica, k (mm³/Nm), foi calculada pela equação 3.1, em que V é o volume de material removido (mm³), L é a distância de deslizamento total (100 m) e F é a força normal (25 N).

$$k = V/LF \quad (3.1)$$

Após os ensaios de desgaste, as superfícies desgastadas, os contra-pinos de alumina e os detritos foram analisados por MEV-EDS (FEI Inspect S50) e por macrografia.

4 RESULTADOS

4.1 Composição Química

A Tabela 4.1 exibe a composição da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ com acréscimo de 0,5%at de Al (desoxidante). Os teores de C, S, O, N e H foram medidos por análise química, enquanto que os teores de Cr, Co, Ni e Al foram ajustados a partir dos valores nominais e confirmados por EDS.

Tabela 4.1 – Composição da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ em porcentagem em massa (%m) e em porcentagem atômica (%at). C, S, O, N e H obtidos por análise química. Cr, Co, Ni e Al ajustados a partir dos valores nominais.

	Composição								
	Cr	Co	Ni	Al	C	S	O	N	H
%m	36,9	41,8	20,8	0,24	0,0121	0,00746	0,0604	0,13	0,000615
%at	39,5	39,5	19,7	0,5	0,06	0,01	0,2	0,5	0,03

4.2 Estudo do Equilíbrio de fases

A Figura 4.1 exibe o equilíbrio de fases da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ obtido através do método CALPHAD com dois diferentes bancos de dados: TCHEA3 e Gheno et al. (2015) [67]. De acordo com os cálculos termodinâmicos, no estado de equilíbrio, o material solidifica monofásico CFC em aproximadamente 1400 °C, e abaixo de determinada temperatura inicia-se a formação de fase sigma. A temperatura mínima (T_{\min}) do campo monofásico CFC segundo a base de dados TCHEA3 é 980 °C; e segundo a base de dados Gheno et al. (2015) [67] é 940 °C. No equilíbrio, abaixo da T_{\min} o material deve apresentar, além da matriz CFC, uma fração de fase sigma, mas fatores cinéticos podem suprir a formação dessa fase.

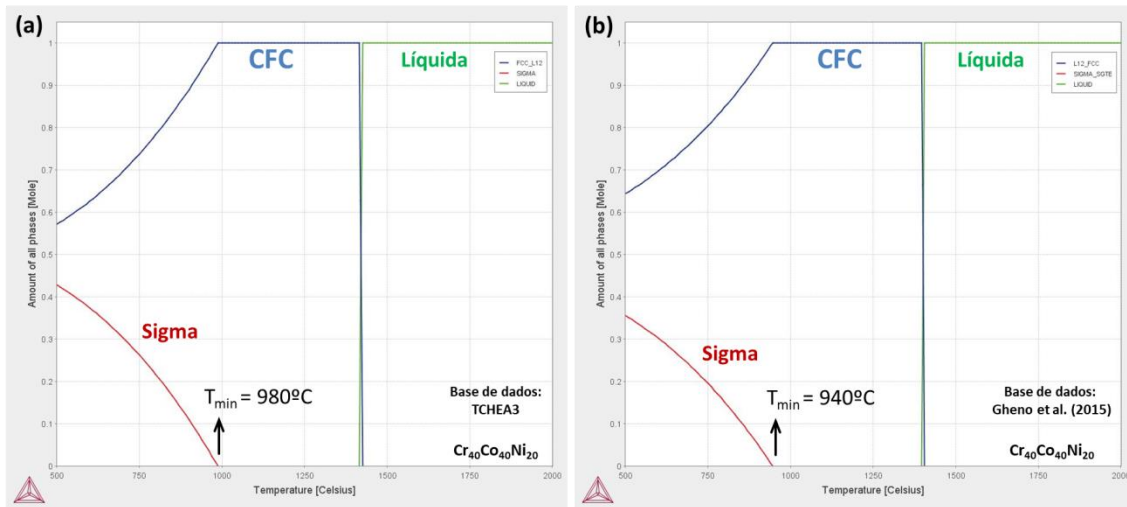


Figura 4.1 – Equilíbrio de fases da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ obtido através do método CALPHAD (software Thermo-Calc) com dois diferentes bancos de dados: TCHEA3 e Gheno et al. (2015) [67]. No eixo vertical: fração molar das fases; no eixo horizontal: temperatura ($^{\circ}\text{C}$).

Após os cálculos termodinâmicos acerca do equilíbrio de fases, realizou-se a etapa de caracterização microestrutural da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$. A Figura 4.2 exibe imagens de microscopia da liga na condição BF e recristalizada. Nota-se uma quantidade considerável de artefatos pretos, que aparentemente são inclusões. Apesar disso, tais artefatos representam não mais que 0,5% do material e são relativamente pequenos, os maiores não ultrapassam $10\ \mu\text{m}$. Análises de EDS no MEV e MET indicam algumas inclusões ricas em Si e outras ricas em S, podendo também apresentar O, C, N, Al e/ou Cr.

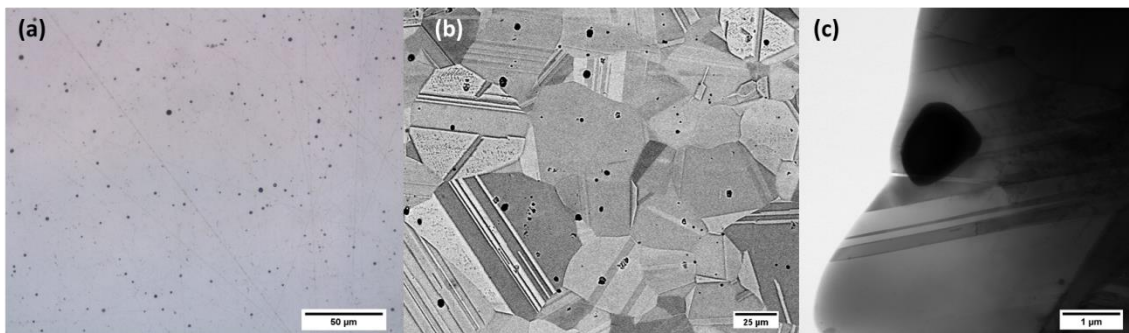


Figura 4.2 – Imagens de microscopia da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ evidenciando as inclusões. (a) MO na condição BF, (b) MEV e (c) MET em amostras recristalizadas.

Utilizando o modelo de Adler, Olson e Owen (1986) [43], foi possível estimar a EFE da liga utilizada neste trabalho ($\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$). A metodologia de cálculo detalhada pode ser consultada no Apêndice A. Desconsiderando a componente do tamanho de grão, segundo as Equações 2.2 e 2.3, a EFE resulta em 18 mJ/m^2 . E considerando o tamanho de grão, a EFE se encontra em um intervalo de aproximadamente 18 mJ/m^2 (para $d = 60 \text{ }\mu\text{m}$) a 27 mJ/m^2 (para $d = 1 \text{ }\mu\text{m}$), que é relativamente próxima aos valores experimentais obtidos para a liga equiatômica CrCoNi , mostrados na tabela 2.1. Vale ressaltar que estes valores de EFE correspondem a valores médios para esta liga, sendo que localmente a EFE varia em função da composição química nas proximidades da falha de empilhamento [51–53]. De acordo com De Cooman, Estrin e Kim (2018) [36], a liga deste trabalho se encontra no intervalo de EFE em que a maclagem mecânica (relativa ao TWIP) é predominante (entre ~ 15 e 45 mJ/m^2), mas também está próxima do limite em que a transformação de fase induzida por deformação (relativa ao TRIP) se torna ativa ($< \sim 15 \text{ mJ/m}^2$).

A Figura 4.3(a) apresenta os resultados da análise de DRX das amostras recristalizadas e resfriadas em água. Em todas as condições há predominância da fase CFC e, ao contrário das expectativas, há uma pequena fração do que parece ser fase HCP, enfatizada na Figura 4.3(c). A fase HCP pode ter sido formada por transformação martensítica durante o resfriamento, ou pode ter sido induzida na superfície das amostras por deformações locais decorrentes do corte e/ou lixamento (para remoção da camada superficial de óxidos), ou ainda devido às tensões térmicas decorrentes do resfriamento. Nenhuma das amostras, incluindo a recristalizada a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos (curva preta nas Figuras 4.3(a-c)), apresenta fase sigma, ao contrário da previsão termodinâmica. Após a deformação, como pode ser visto na Figura 4.3(b), todas as amostras apresentaram aumento na fração de fase HCP, indicando a ocorrência de transformação de fase (CFC para HCP) induzida por deformação (TRIP). Conforme exibido na Figura 4.3(d), a fração de fase HCP é aproximadamente constante para as todas as condições, antes e depois da deformação. Embora haja uma ligeira flutuação, não é possível discriminar uma

tendência evidente dentro da faixa de tamanhos de grão estudada neste trabalho.

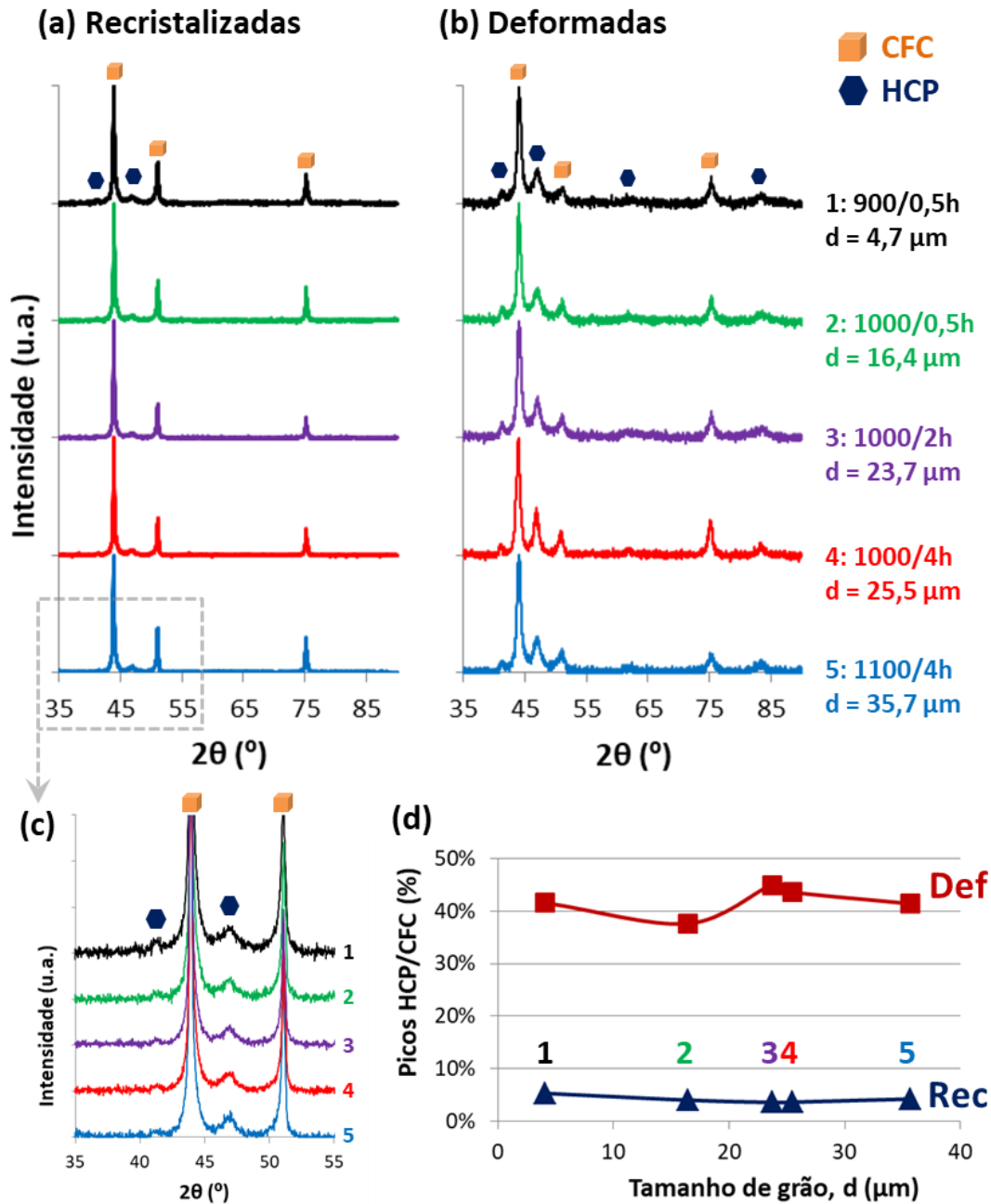


Figura 4.3 – Padrão de difração de raios-X da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$: (a) amostras recristalizadas e (b) amostras deformadas, retiradas do comprimento útil dos CPs de tração (~50% de deformação); (c) zoom no padrão de DRX das amostras recristalizadas enfatizando a presença da fase HCP antes da deformação. (d) Relação entre a fração de fase de HCP e o tamanho de grão de CFC, pela razão dos picos da fase HCP/CFC.

A Figura 4.4 apresenta imagens de MEV-EBSD, revelando microestruturas completamente recristalizadas, com grãos CFC aproximadamente equiaxiais. As amostras recristalizadas em maiores temperaturas ou por maiores tempos apresentam maior tamanho de grão da fase CFC. Não foram observadas evidências da fase HCP nas análises de imagem e composição por MEV-EDS.

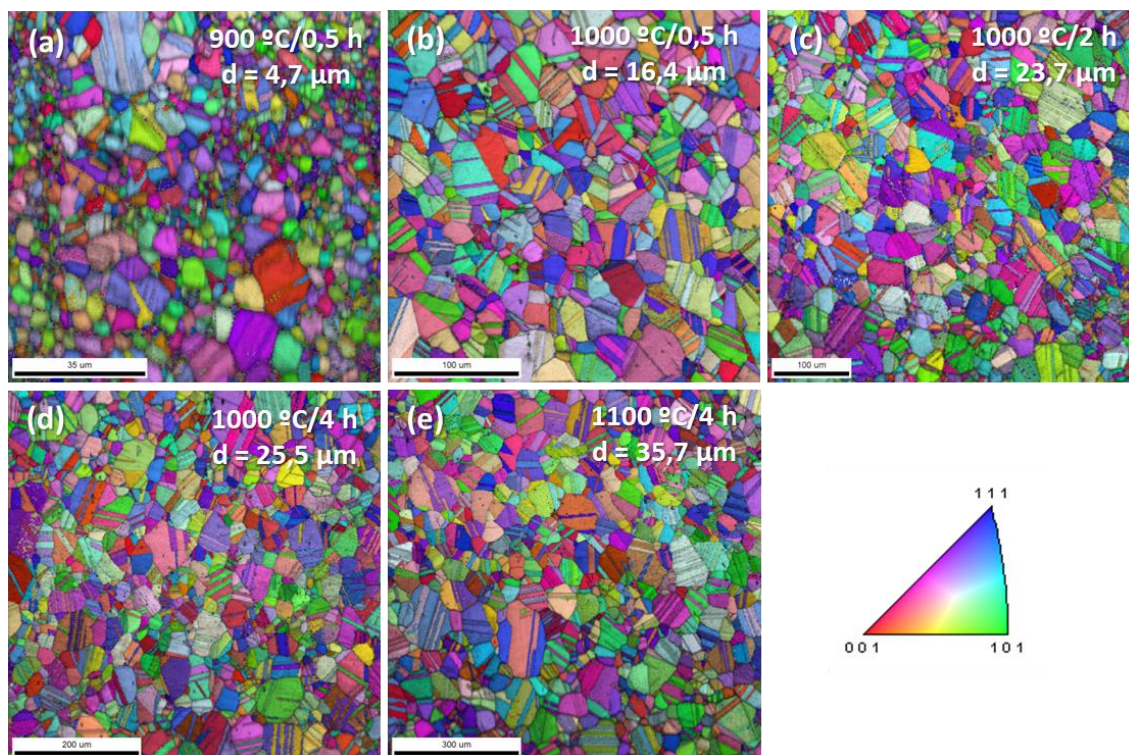


Figura 4.4 – Imagens de MEV-EBSD (mapas de orientação de grãos codificados por cores) da microestrutura da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ recristalizada em diferentes condições, com diferentes tamanhos de grão, d .

Para elucidar a questão da presença e morfologia da fase HCP, foi feita uma investigação por MET (ilustrada na Figura 4.5). Esta análise revela uma matriz CFC com maclas de recozimento e várias falhas de empilhamento. Uma análise de difração de elétrons com a matriz orientada em uma direção $\langle 110 \rangle$ revela a presença das reflexões da matriz e de uma macla (Figura 4.5(c)). Além disso, o padrão apresenta algumas reflexões extras proibidas para a fase CFC, como as na posição $1/3$ e $2/3$ da reflexão $(-111)_{\text{CFC}}$ e também em $1/3$ $(2-24)_{\text{CFC}}$ (indicadas por setas brancas na Figura 4.5(c)). À primeira vista, o padrão

aparenta possuir também fase HCP, pois muitas reflexões são coincidentes, entretanto o padrão não pode ser bem descrito como contendo fase HCP, para tanto, ele deveria exibir as reflexões mostradas na Figura 4.5(d). As reflexões $1/3$ e $2/3$ da $(-111)_{\text{CFC}}$ estão presentes no padrão experimental e não correspondem à fase HCP, além disso, a fase HCP deveria apresentar reflexões extra, que não podem ser vistas no padrão experimental, estas reflexões incluem a $(10-11)_{\text{HCP}}$ e $(20-21)_{\text{HCP}}$ marcadas em vermelho na Figura 4.5(d) bem como a reflexão $(0001)_{\text{HCP}}$ que normalmente aparece no padrão por difração dupla na posição $1/2$ $(-111)_{\text{CFC}}$. Desta forma, não foi possível indexar a fase HCP.

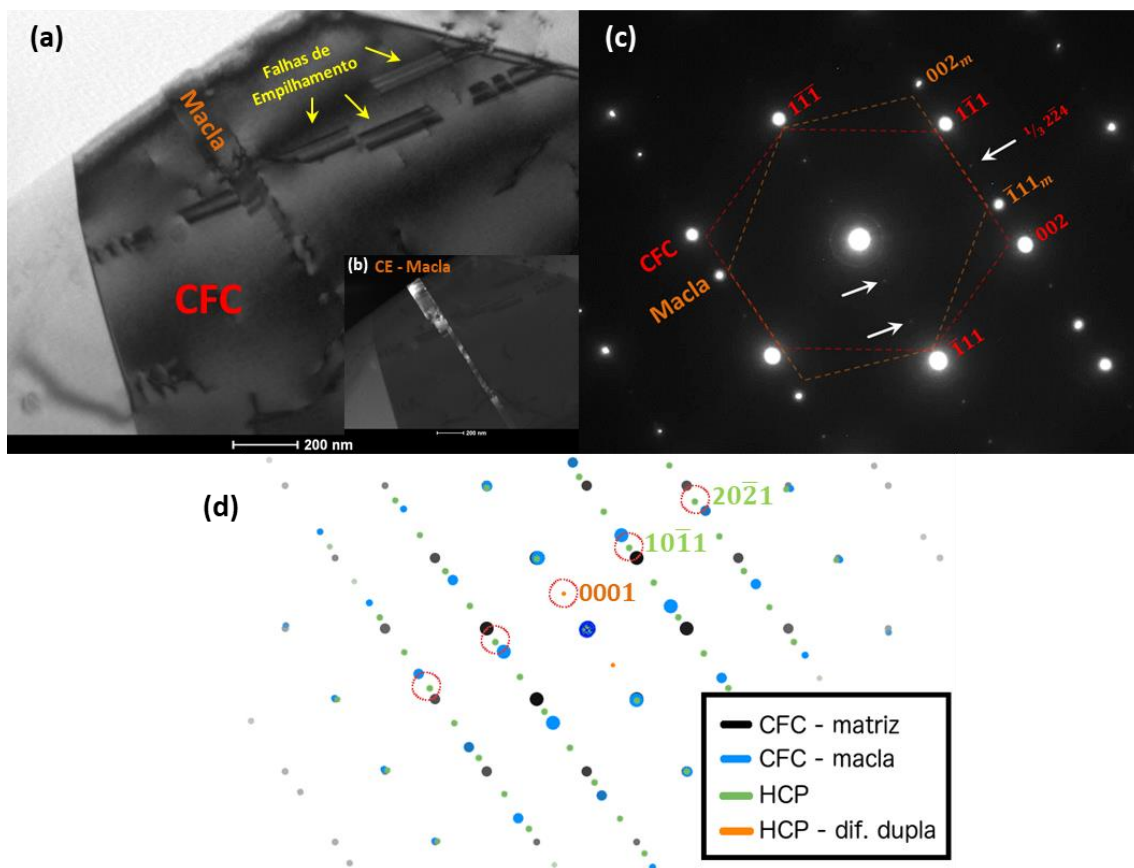


Figura 4.5 – Imagens de MET e padrão de difração da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ recristalizada ($900\text{ }^{\circ}\text{C}/0,5\text{ h}$). (a) Imagem de campo claro ao longo do eixo de zona $\langle 110 \rangle$; (b) campo escuro (CE) adquirido usando a reflexão $\{111\}$ da macla; (c) padrão de difração de área selecionada no eixo de zona $\langle 110 \rangle$; (d) Padrão de difração indexado com a fase CFC, a macla e possivelmente fase 9R.

Em seguida foi realizada uma análise de MET de alta resolução. Observou-se algumas lamelas com contraste característico a cada 3 camadas atômicas, conforme pode ser visto na Figura 4.6. As transformadas de Fourier (Figura 4.6(c)) confirmam que tais lamelas são responsáveis por produzir todas as reflexões adicionais menos intensas vistas no padrão de difração. Nesse sentido, tanto as reflexões adicionais do padrão da Figura 4.5(c) e o contraste diferenciado das imagens de alta resolução (Figura 4.6) podem ser explicados de duas maneiras: (1) a partir da sobreposição da matriz CFC e de uma macla em uma interface incoerente (isto é, não paralela ao plano 111), o que geraria reflexões adicionais por difração dupla; ou (2) pela formação de uma fase conhecida como 9R. A fase 9R é formada por um empilhamento específico de nove planos compactos (ABC/BCA/CAB), gerando um contraste característico a cada três camadas atômicas nas imagens de alta resolução (Figura 4.6), pois ela é formada pela emissão de um conjunto de falhas de empilhamento a cada três planos {111} da estrutura CFC [73,74]. Conforme pode ser visto nas Figuras 4.6(a,b) o material exibiu uma lamela relativamente espessa, do que pode ser fase 9R, paralela à macla do material, e conforme mostrado nas Figuras 4.6(b,d,e) a lamela está dividindo a porção maclada do material do material não maclado. Lamelas da ordem de poucas camadas atômicas também foram observadas (Figuras 4.6(d,e)). Portanto, as lamelas nanométricas com contraste característico observadas no material podem ser um artefato produzido pela sobreposição da matriz CFC e da macla, ou podem ser decorrentes da presença da fase 9R.

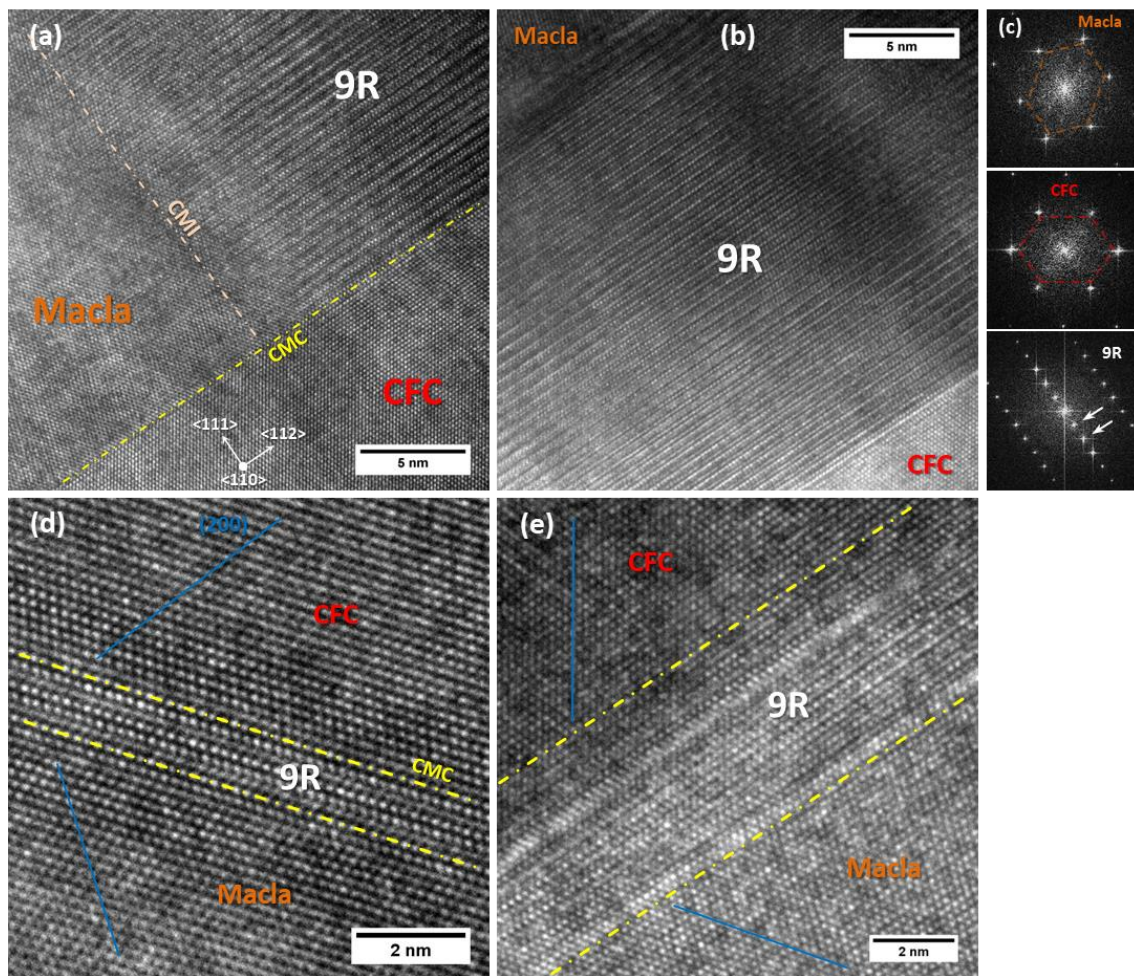


Figura 4.6 – Imagens de MET de alta resolução (a,b,d,e) com as respectivas transformadas de Fourier (FFT) (g) evidenciando a fase CFC, a macla, possivelmente a fase 9R, e os contornos de macla coerente (CMC) e incoerente (CMI). As linhas azuis foram desenhadas nos traços dos planos (200) para ajudar a visualização da matriz CFC e da macla.

Em suma, com relação às fases presentes no material, claramente há uma matriz CFC com maclas de diferentes espessuras, algumas com espessura micrométrica (Figura 4.4), outras da ordem de dezenas de nanômetros (Figura 4.5(b)). Além disso, há diferentes evidências de segundas fases ainda na condição não deformada. A análise de DRX (Figura 4.3) observou, além da fase CFC, alguns picos adicionais, que podem ser descritos pela fase HCP, além disso, a deformação do material produz um aumento de intensidade desses picos e o aparecimento de outros picos, que em conjunto

são muito bem descritos como uma fase HCP. Porém, a análise de MET (Figuras 4.5 e 4.6) não encontrou evidências de fase HCP e observou a possível ocorrência da fase 9R, mas que pode ser facilmente confundida com artefatos gerados pela sobreposição da matriz CFC e de uma macla. Vale ressaltar que os picos adicionais do DRX não apresentam boa concordância com a fase 9R, sendo melhor descritos pela fase HCP.

4.3 Estudo das Propriedades Mecânicas

4.3.1 Tração

A Figura 4.7(a) mostra os resultados dos testes de tração para as amostras de $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ com diferentes tamanhos de grão e a Tabela 4.2 resume as propriedades mecânicas médias dos três CPs analisados para cada condição. As amostras nº2-5 exibem propriedades próximas de resistência (σ_e e σ_{LRT}) e ductilidade, e a amostra 2 se destaca nos dois quesitos, enquanto a amostra nº1, aquela com o menor tamanho de grão, exibe maior resistência e uma diminuição na ductilidade (~75% da ductilidade da amostra nº2). A tensão de escoamento (σ_e) é maior para amostras com menor tamanho médio de grão (d), de acordo com a equação clássica de Hall-Petch (Equação 2.5). A Figura 4.7(b) mostra o gráfico de Hall-Petch, e a Tabela 4.3 exibe os coeficientes de Hall-Petch (σ_0 e k) em comparação com ligas semelhantes da literatura. Pela observação do gráfico e dos coeficientes de Hall-Petch, a liga deste trabalho ($\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$) apresenta limite de escoamento, para o mesmo tamanho de grão, visivelmente superior ao de LEMPs semelhantes da literatura, ao de vários aços inoxidáveis CFC comerciais e ao de todos os metais puros CFC.

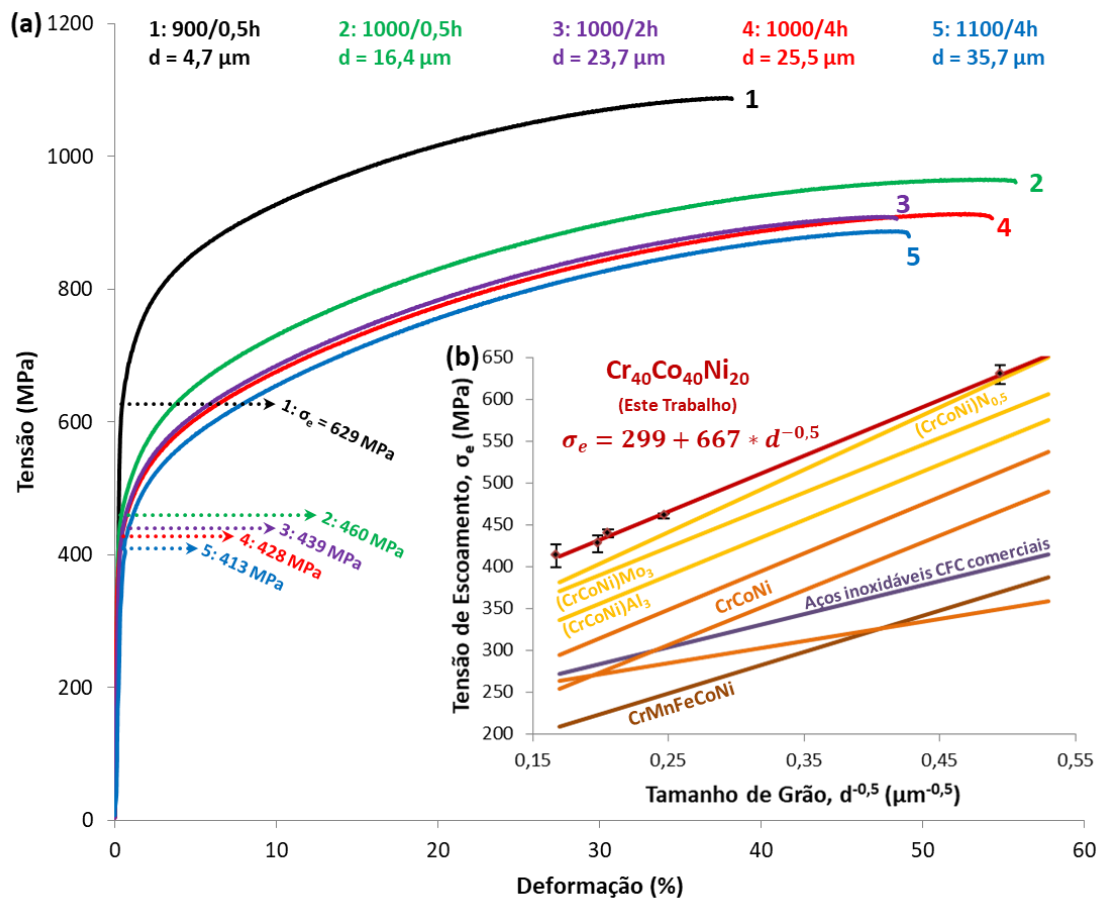


Figura 4.7 – (a) Curvas de tensão-deformação de engenharia em tração à temperatura ambiente da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ com diferentes tamanhos de grão. (b) Gráfico de Hall-Petch com a relação entre a tensão de escoamento (σ_e) e o tamanho médio de grão para a liga deste trabalho e ligas semelhantes da literatura: CrCoNi [15,22,23]; $(\text{CrCoNi})\text{Mo}_3$ e $(\text{CrCoNi})\text{Al}_3$ [23]; $(\text{CrCoNi})\text{Ni}_{0,5}$ [75]; CrMnFeCoNi [63]; e aços inoxidáveis CFC comerciais [64].

Tabela 4.2 – Propriedades mecânicas da liga Cr₄₀Co₄₀Ni₂₀ com diferentes tamanhos de grãos: tensão limite de escoamento (σ_e), módulo de elasticidade (E), limite de resistência à tração (σ_{LRT}) e deformação na fratura (ϵ_f). Propriedades mecânicas obtidas pela média e desvio padrão de três ensaios para cada condição.

Amostras: Condições de Recristalização	Tamanho de Grão, d (μm)	$d^{-0,5}$ ($\mu\text{m}^{-0,5}$)	$\sigma_{e 0,2\%}$ (MPa)	E (Gpa)	σ_{LRT} (Mpa)	ϵ_f (%)
1: 900 °C 0,5 h	4,1 ± 0,9	0,494	629 ± 12	218 ± 22	1073 ± 17	40 ± 8
2: 1000 °C 0,5 h	16,4 ± 2,4	0,247	460 ± 3	189 ± 35	953 ± 15	54 ± 2
3: 1000 °C 2 h	23,7 ± 4,0	0,206	439 ± 5	154 ± 12	898 ± 39	45 ± 9
4: 1000 °C 4 h	25,5 ± 3,0	0,198	428 ± 10	170 ± 16	910 ± 42	50 ± 7
5: 1100 °C 4 h	35,7 ± 3,7	0,167	413 ± 13	150 ± 38	899 ± 11	48 ± 5

Tabela 4.3 – Tensão de escoamento intrínseca (σ_0) e coeficiente de Hall-Petch (k), obtidos em ensaios de tração à temperatura ambiente, para a liga Cr₄₀Co₄₀Ni₂₀, em comparação com ligas semelhantes da literatura e metais puros.

Liga (%at)	σ_0 (MPa)	k (MPa/ $\mu\text{m}^{-0,5}$)	Referência
Cr ₄₀ Co ₄₀ Ni ₂₀	299	667	Este trabalho
CrCoNi	218	265	[15]
CrCoNi	143	654	[22]
CrCoNi	180	673	[23]
(CrCoNi)Mo ₃	259	656	[23]
(CrCoNi)Al ₃	223	665	[23]
(CrCoNi)N _{0,5}	254	748	[75]
CrMnFeCoNi	125	494	[63]
Aços inoxidáveis CFC comerciais	205	395	[64]
Metais puros CFC	10-150	80-230	[58]

A Figura 4.8 apresenta as curvas de tensão-deformação reais e as respectivas curvas de taxa de encruamento. De modo geral, observa-se a mesma tendência vista nas curvas de engenharia, em que as amostras n^o2-5 mostram comportamentos semelhantes, sendo que a amostra 2 se destaca, enquanto a amostra n^o1, aquela com o menor tamanho de grão, exibe maior

resistência e menor ductilidade que as demais. As curvas de taxa de encruamento decaem rapidamente, se estabilizam entre 2000-2500 MPa, e ao final voltam a decair quando o material se aproxima da deformação de fratura. Este decaimento brusco na região final pode ser advindo das inclusões presentes no material, que aceleram o processo de ruptura final. O elevado desvio padrão na ductilidade (Tabela 4.2) pode ter sido gerado por diferenças na distribuição de inclusões do material. Isto também é evidenciado pelo baixo desvio padrão na tensão de escoamento (Tabela 4.2), dado que inclusões pequenas e não muito numerosas não devem apresentar efeito pronunciado no aumento da tensão de escoamento. Observa-se que as curvas nº3-5 se sobrepõem por quase toda extensão do ensaio, a curva nº2 se mantém acima das citadas anteriormente, e a curva nº1 inicia com valores superiores, mas é a primeira a decair, de modo a apresentar menor ductilidade.

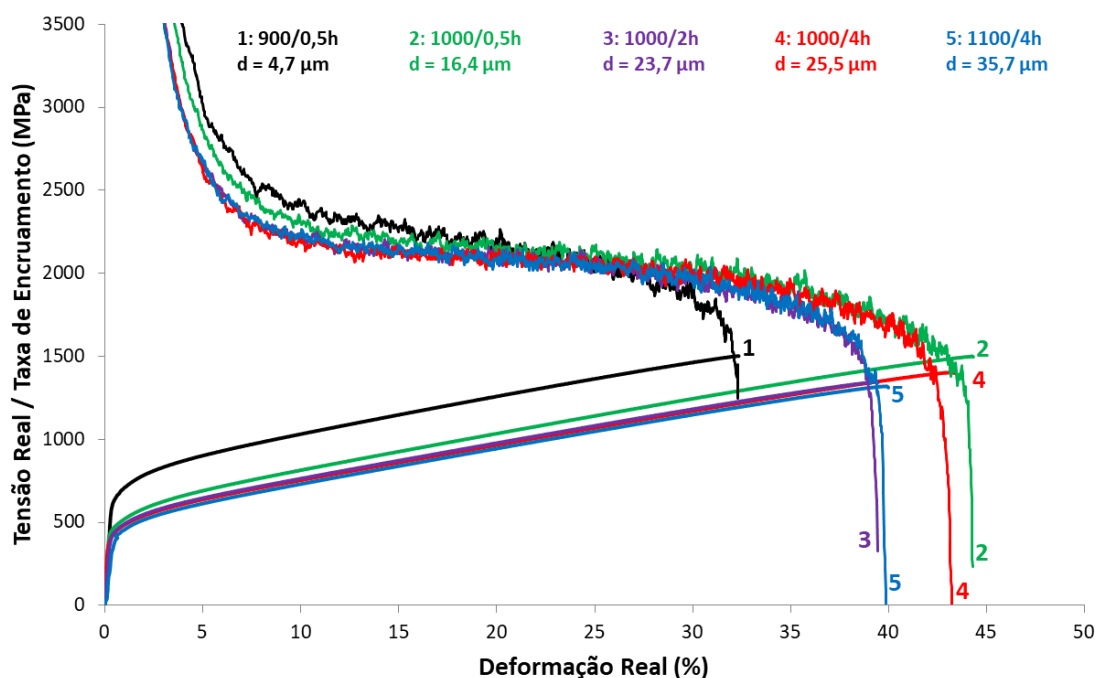


Figura 4.8 – Curvas de tensão-deformação reais e curvas de taxa de encruamento da liga $Cr_{40}Co_{40}Ni_{20}$ para diferentes tamanhos de grão.

A Figura 4.9 exibe a tenacidade da liga deste trabalho em comparação com outras ligas Cr-Co-Ni da literatura [19], em que a tenacidade foi estimada como a área abaixo das curvas de tensão-deformação de engenharia. É

possível observar que as ligas deste trabalho apresentam tenacidade média comparável e algumas vezes superior à das ligas equiatômica CrCoNi e $\text{Cr}_{45}\text{Co}_{27,5}\text{Ni}_{27,5}$ [19]. Além disso, alguns ensaios específicos (a exemplo do CP2 da condição 1) exibem tenacidade muito superior à das ligas de comparação, enquanto que outros ensaios (CP 2 da condição 3, por exemplo) exibem tenacidade aquém das expectativas.

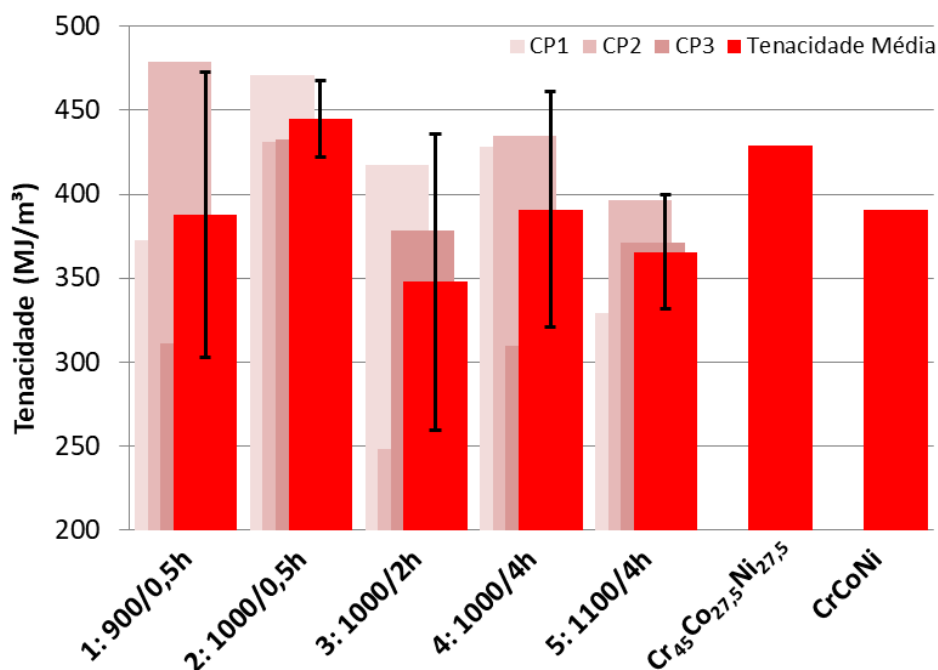


Figura 4.9 – Tenacidade da liga deste trabalho, $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$, em diferentes condições de recristalização, em comparação com as ligas equiatômica CrCoNi e $\text{Cr}_{45}\text{Co}_{27,5}\text{Ni}_{27,5}$ [19]. Tenacidade estimada como a área abaixo das curvas de tensão-deformação de engenharia.

4.3.2 Dureza

A seguir estão apresentados os resultados do ensaio de microdureza Vickers para amostras recristalizadas com diferentes tamanhos de grão. Dentre todos os resultados apresentados, este foi unicamente realizado no lingote preliminar (Apêndice B).

A Figura 4.10 mostra o gráfico de Hall-Petch para dureza, e a Tabela 4.4 exhibe os coeficientes de Hall-Petch (H_0 e k_H) para a liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ deste trabalho juntamente com outras LEMPs CFC da literatura [61]. É possível notar

que a dureza intrínseca (H_0) da liga deste trabalho só não é maior que a da liga FeCoNiCrPd. Além disso, com relação ao coeficiente de Hall-Petch (k_H) (inclinação da reta) a liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ é bastante superior a todas as demais ligas apresentadas, incluindo a equiatômica CrCoNi.

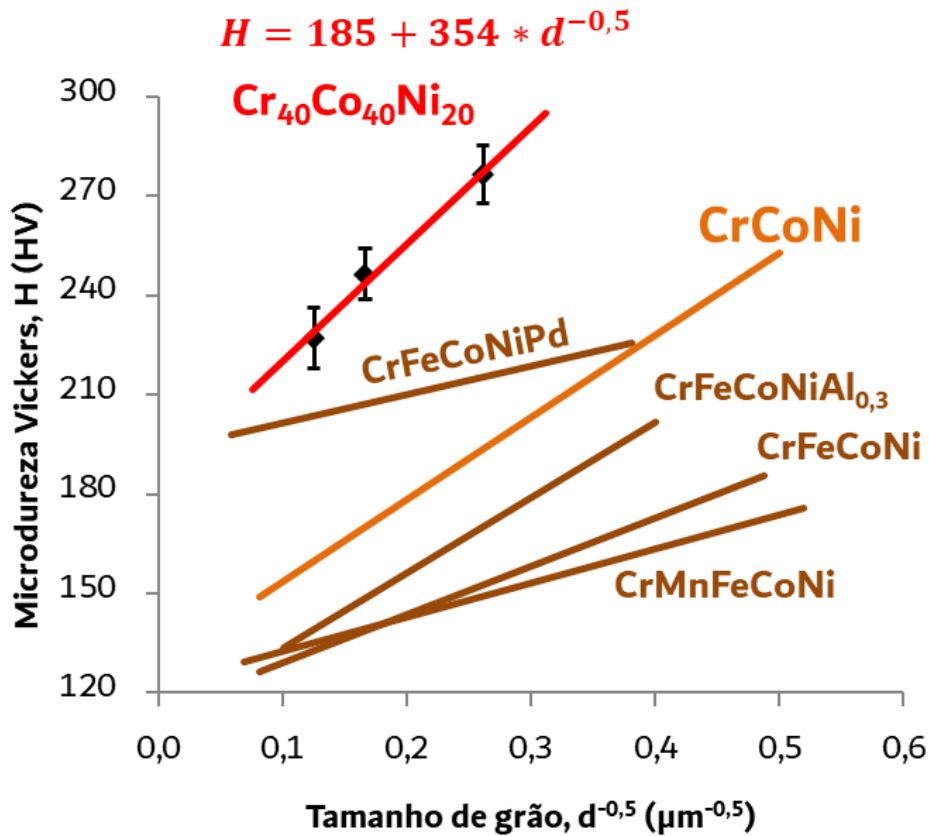


Figura 4.10 – Gráfico de Hall-Petch com a relação entre a microdureza Vickers (HV) e o tamanho médio de grão (d) para a liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ deste trabalho, em comparação com diversas LEMPs CFC da literatura [61].

Tabela 4.4 – Dureza intrínseca (H_0) e coeficiente de Hall-Petch (k_H), obtidos por microdureza Vickers, para a liga $Cr_{40}Co_{40}Ni_{20}$ em comparação com diversas LEMPs CFC da literatura [61].

Ligas	H_0 (HV)	k_H (HV/ $\mu m^{-0,5}$)
$Cr_{40}Co_{40}Ni_{20}$	185,0	353,6
CrFeCoNiPd	193,0	85,2
CrCoNi	128,7	248,7
CrFeCoNiAl _{0,3}	111,0	227,0
CrFeCoNi	114,7	145,5
CrMnFeCoNi	122,3	103,1

4.4 Estudo do Comportamento em Desgaste

Os resultados dos ensaios de desgaste são mostrados na Figura 4.11, em termos da taxa de desgaste específica (k) e coeficiente de atrito ao longo de cada ensaio. O coeficiente de atrito apresenta um pico inicial, comum neste tipo de ensaio, devido ao assentamento do indentador e à quebra de superfície desgastada [76]. Após o pico, o coeficiente de atrito exibe um valor quase constante de aproximadamente 0,12 para toda a distância de deslizamento. Há pequenas flutuações em torno de um comportamento médio, que são comumente relacionadas ao rearranjo periódico (acúmulo e eliminação) de detritos na superfície desgastada [76,77]. A taxa de desgaste e o coeficiente de atrito dinâmico não são propriedades intrínsecas dos materiais, pois são fortemente dependentes do tribossistema. Assim, a Tabela 4.5 apresenta os resultados dos ensaios de desgaste em comparação com ligas semelhantes da literatura, testadas em condições comparáveis de deslizamento a seco. A taxa de desgaste específica (k) das ligas listadas está aproximadamente na mesma ordem de magnitude de 10^{-4} mm³/Nm. O principal aspecto da liga $Cr_{40}Co_{40}Ni_{20}$ é o baixo coeficiente de atrito dinâmico, comparável apenas aos aços inoxidáveis e à liga de Co-Cr testados por Kusy et al. [78] e Guilmard et al. [79].

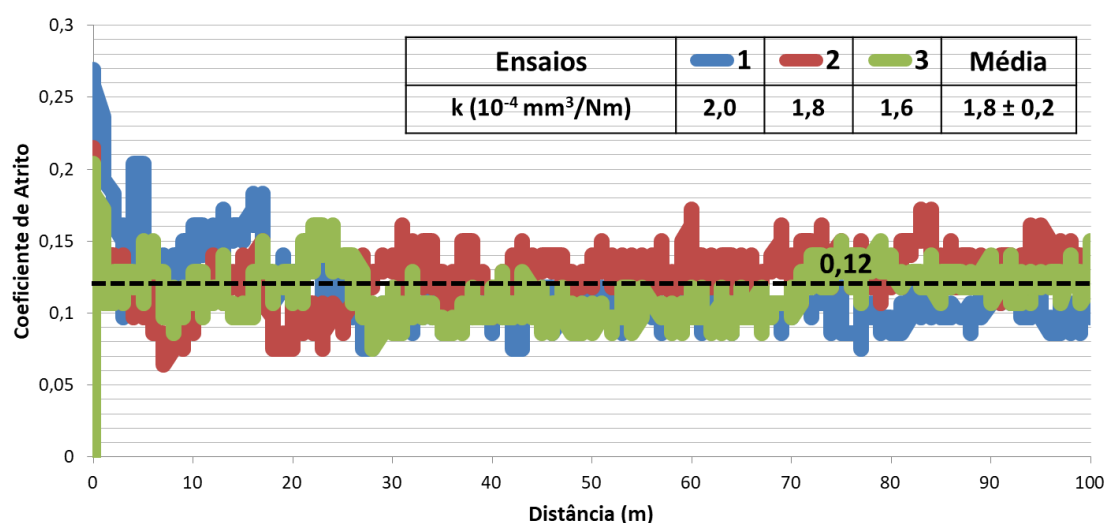


Figura 4.11 – Taxa de desgaste específica (k) e coeficiente de atrito da liga Cr₄₀Co₄₀Ni₂₀ na condição BF. Três ensaios foram realizados com distância total de deslizamento de 100 m cada.

Tabela 4.5 – Propriedades tribológicas da liga Cr₄₀Co₄₀Ni₂₀ e algumas ligas semelhantes da literatura em condições de desgaste por deslizamento a seco.

Liga (%at)	Taxa de desgaste específica, k (10^{-4} mm ³ /Nm)	Coeficiente de atrito dinâmico	Referência
Cr ₄₀ Co ₄₀ Ni ₂₀	1,8	0,12	Este trabalho
CrCoNi	11,5	0,65	[8]
CrCoNi	0,84	0,6	[7]
CrMnFeCoNi	7,4	0,65	[80]
CrFeCoNiAl _{0,1}	1,9	0,54	[80]
CrFeCoNiAl _{0,6}	1,9	0,40	[76]
CrCoFeNiCuAl _{0,5}	7,5	0,50	[77]
Aço inoxidável Fe ₇₂ Cr ₁₉ Ni ₈ C ₁	-	0,16 – 0,18	[78]
Liga Co-Cr Co ₄₃ Cr ₂₄ Ni ₁₆ Fe ₁₇	-	0,23 – 0,25	[78]
Aço inoxidável 316L	-	0,1 – 0,3	[79]

As Figuras 4.12(a,b) exibem a superfície desgastada da amostra, caracterizada por fluxos de deformação plástica e sulcos largos e profundos paralelos a direção de deslizamento. Algumas inclusões também podem ser vistas, mas já estavam presentes no material de base antes dos ensaios (Figura 4.2). As Figuras 4.12(c-e) mostram os detritos de desgaste analisados por MEV-EDS, alguns detritos indicados pelas setas na Figura 4.12(c) apresentam aspecto empilhado, semelhante a cavacos de usinagem de materiais dúcteis. O resultado EDS dos detritos na Figura 4.12(e) é semelhante à composição nominal da liga: $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$. Os detritos parecem ser predominantemente metálicos com aspecto brilhante, semelhante ao material aderido ao pino da Figura 4.12(f), com pouca oxidação. Os contra-pinos de alumina não sofreram desgaste significativo, e apresentam algum material metálico aderido (Figura 4.12(f)), cuja composição é semelhante à composição nominal da liga, conforme mostrado pela EDS da Figura 4.12(g).

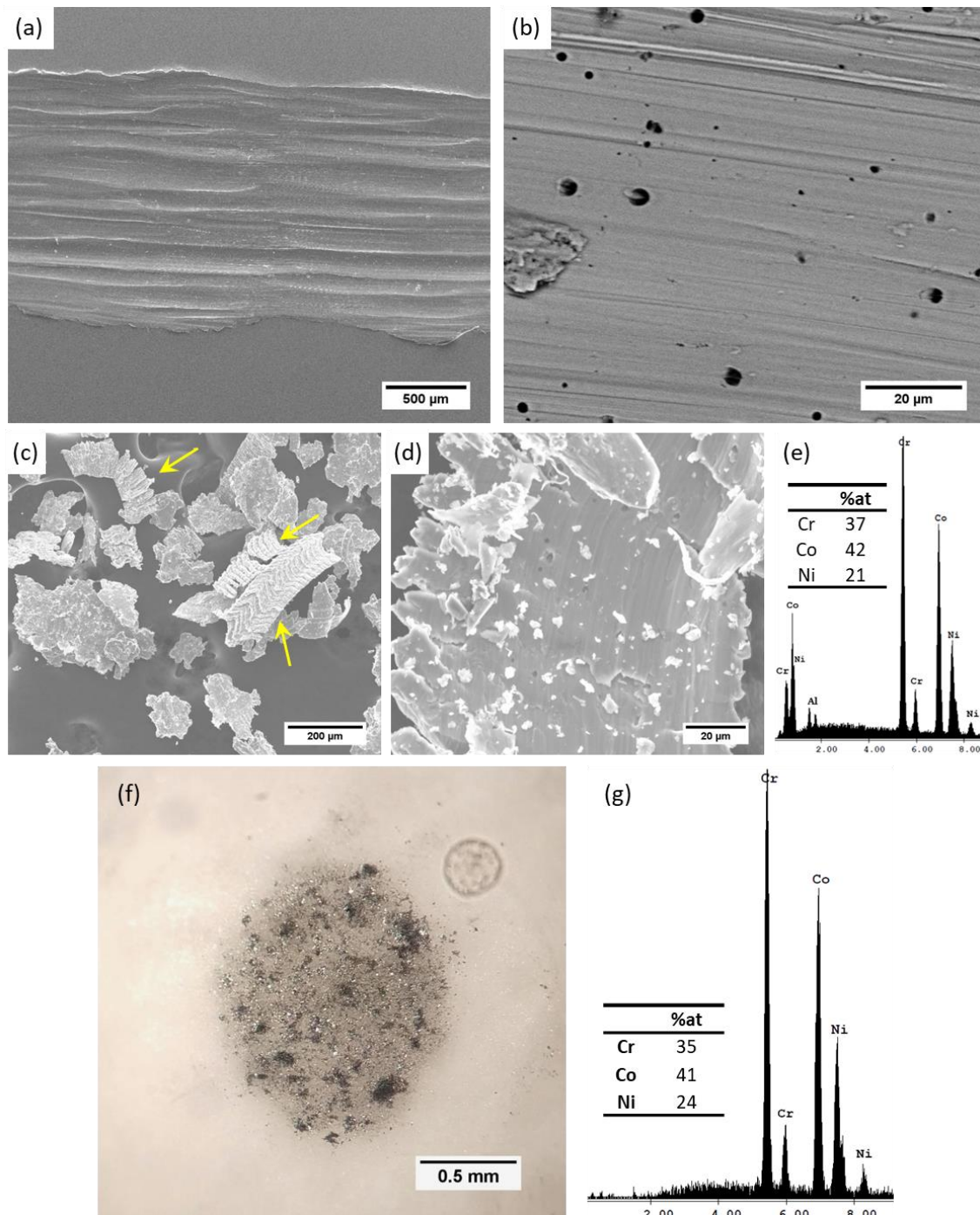


Figura 4.12 – Imagens de (a) MEV-SE (modo de elétrons secundários) e (b) MEV-BSE (modo de elétrons retro-espalhados) da superfície desgastada da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$. Os poros/inclusões já existem no material base. (c,d) imagens MEV-SE e (e) composição por EDS dos detritos. As setas indicam detritos com aparência empilhada. (f) Macrografia do contra-pino de alumina usado no ensaio e (g) composição por EDS do material aderido ao pino.

Pela análise do entorno da pista de desgaste, conforme mostrado na Figura 4.13, é possível observar que a deformação se estende pelo material de base (MB) para longe da pista de desgaste (PD), devido às bandas de deslizamento indicadas por setas sólidas na Figura 4.13(a). Além disso, há algumas características lineares no material de base, indicadas pelas setas pontilhadas na Figura 4.13(b), que podem ser bandas de deslizamento, maclas mecânicas (relativas ao TWIP) e/ou agulhas de fase martensítica induzida por deformação (relativas ao TRIP).

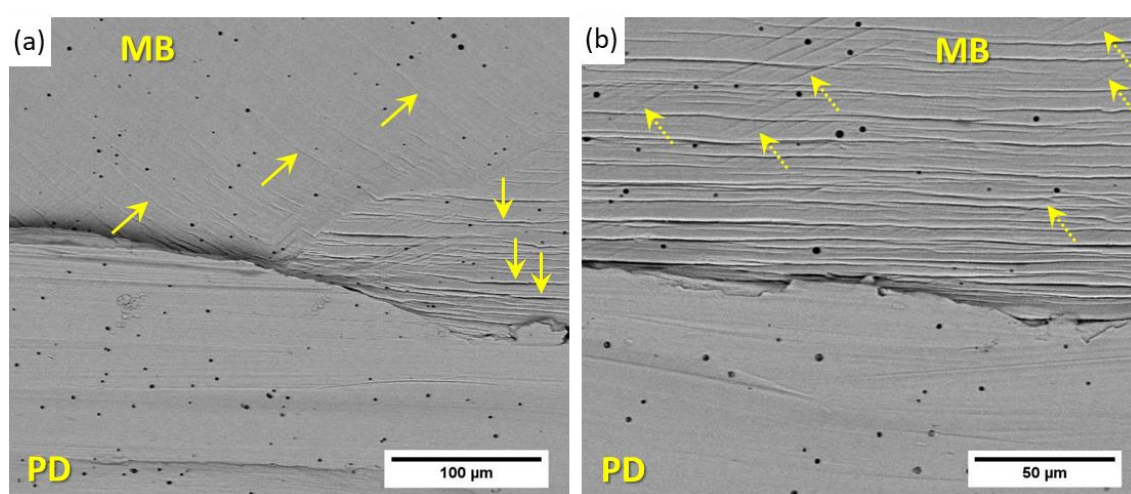


Figura 4.13 – Imagens de MEV-BSE dos arredores da pista de desgaste em diferentes ampliações. (a) As bandas de deslizamento, indicadas por setas sólidas, mostram que a deformação se estende pelo material de base (BM) para longe da pista de desgaste (PD). (b) As características lineares, indicadas por setas pontilhadas, indicam possível TWIP e/ou TRIP. Os pontos pretos são poros e inclusões, que existiam antes dos ensaios de desgaste.

5 DISCUSSÃO

5.1 Equilíbrio de Fases

5.1.1 Intervalo de Solidificação

O intervalo de solidificação estimado pelos cálculos termodinâmicos (método CALPHAD) é de apenas 10 °C, um valor relativamente pequeno, que representa um aspecto vantajoso do ponto de vista de produção industrial. Um intervalo de solidificação estreito ajuda a reduzir diversos problemas de fundição, como a formação de vazios, porosidade e segregação [81]. Apesar deste intervalo de solidificação não ter sido medido experimentalmente, não se observou nenhum indício de que o intervalo de solidificação foi longo. Por exemplo, não foi visto rechupe de solidificação pronunciado na parte central do lingote e nem segregação de elementos durante a solidificação, este liga se mostrou de fácil processamento do ponto de vista de solidificação.

5.1.2 Fase Sigma

De modo geral, há uma preocupação em evitar a formação de fase sigma rica em Cr, a qual costuma ser prejudicial para as propriedades mecânicas devido a sua fragilidade [39]. Além disso, a formação de fase sigma causa a remoção de Cr da matriz CFC, podendo diminuir a resistência à corrosão [6] e oxidação [82].

Estudos [5,14–16,18,22–25] com a liga CrCoNi e a liga de Cantor (CrMnFeCoNi) frequentemente utilizam tratamentos de recristalização acima da temperatura *solvus* da fase sigma seguidos de resfriamento rápido. Dessa maneira, a fase sigma é totalmente suprimida devido a sua lenta cinética de formação. Na liga de Cantor, observou-se que a fase sigma começa a se formar somente após aproximadamente 10 horas à 800 °C [83].

Neste trabalho, os cálculos termodinâmicos (método CALPHAD) preveem a formação de fase sigma para temperaturas menores que aproximadamente 950 °C. A caracterização experimental não encontrou evidências de fase sigma em nenhuma das amostras, incluindo a amostra na condição BF a partir de um resfriamento não forçado ao ar (Figura B.3) e a

amostra recristalizada a 900 °C por 30 minutos (Figura 4.3(a,c)). Dessa maneira, é possível que os cálculos termodinâmicos não tenham previsto a temperatura *solvus* desta liga com precisão e/ou, nas condições analisadas, os fatores cinéticos puderam suprimir totalmente a formação de fase sigma. De qualquer modo isso é um fator positivo para estas ligas, pois a fase sigma provavelmente seria mais detrimental do que benéfica às propriedades mecânicas e também poderia impactar negativamente a resistência à corrosão.

5.1.3 Fase 9R

As reflexões menos intensas da Figura 4.5(c), assim como o contraste periódico a cada três camadas atômicas visto nas imagens de alta resolução (Figura 4.6) geralmente ocorrem perante duas possibilidades. A primeira é a sobreposição da matriz CFC e da macla, o que geraria reflexões adicionais por difração dupla; a segunda possibilidade é a presença da fase 9R [84].

A fase 9R é formada através da dissociação dos contornos de macla incoerentes $\Sigma 3\{112\}$ (mostrado na Figura 4.6(a)) em dois outros contornos, os quais delimitam uma região de fase 9R [74,85–87]. A dissociação ocorre pela emissão de um conjunto de falhas de empilhamento a cada três planos $\{111\}$ da estrutura CFC, gerando a estrutura 9R que apresenta um empilhamento específico de nove planos compactos (ABC/BCA/CAB) [73,74]. A fase 9R é frequentemente reportada em metais CFC com baixa EFE: ela foi prevista por simulações na liga equiatômica CrCoNi [73] e observada experimentalmente em outras LEMPs [85,86,88]. Alguns estudos [73,89] discutem que a fase 9R pode contribuir positivamente para o endurecimento e aumento da taxa de encruamento, melhorando em algum grau o desempenho mecânico do material. Li et al. (2018) [89] reportam uma liga de Al composta por ~25% de fase 9R, em que alguns domínios alcançam até 50 nm de largura. Neste trabalho, observou-se domínios do que pode ser fase 9R de diferentes tamanhos, incluindo o de 25 nm de largura mostrado na Figura 4.6(b).

5.1.4 Fase HCP

Conforme mostrado nas análises de DRX (Figuras 4.3(a,c)), as amostras recristalizadas são predominantemente compostas por uma fase CFC, além de uma fração reduzida de uma segunda fase, que pode ser bem descrita como uma fase HCP. Os picos alargados da fase HCP (Figuras 4.3(a,c)) sugerem que essa fase se limita a pequenos domínios ou possui morfologia fina e alongada, como agulhas ou placas. Outros estudos com a liga equiatômica CrCoNi [25,27,28] observaram fase HCP com espessura de poucas camadas atômicas sendo formadas ao longo de falhas de empilhamento e maclas mecânicas, mas apenas em estágios avançados de deformação. A fase HCP apresenta tipicamente a orientação $\langle 110 \rangle_{\text{CFC}} // \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\text{HCP}}$; $\{111\}_{\text{CFC}} // \{0001\}_{\text{HCP}}$ [25,27,28], que corresponde ao alinhamento dos planos e direções compactos de ambas as estruturas. Diferentemente dos trabalhos mencionados, a fase HCP foi identificada em amostras não deformadas (Figuras 4.3(a,c)). Considerando ainda que os cálculos termodinâmicos (método CALPHAD) (Figura 4.1) não preveem a formação de fase HCP no intervalo de temperaturas em que a difusão é apreciável (> 500 °C), é possível que a fase HCP observada na análise de DRX (Figuras 4.3(a,c)) seja uma fase martensítica induzida por resfriamento, com morfologia lamelar fina, formada ao longo de interfaces já existentes como maclas e falhas de empilhamento.

Nesse cenário, a pequena fração volumétrica e possível morfologia fina da fase HCP martensítica dificulta sua observação por análises de imagem (MO, MEV-EBSD e MET), seja pela baixa capacidade de resolução ou pela reduzida área analisada. Além disso, a fase HCP deve apresentar a mesma composição da matriz CFC, devido a transformação martensítica que ocorre sem redistribuição de soluto [31,32,90,91], isso inviabiliza sua identificação por mapeamento composicional via EDS.

A microestrutura bifásica CFC + HCP martensítico foi relatada em outras LEMPs similares, como: $\text{Co}_{60}\text{Cr}_{40}$ [26] e $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ [31,32]. Isso significa que a M_s está acima da temperatura ambiente para essas ligas. Essa microestrutura bifásica deve fornecer à liga melhores propriedades de resistência através do endurecimento por interface (também chamado de efeito

microcompósito) [31,32], e pelo fato da fase HCP ser presumidamente mais resistente que a fase matriz CFC, dado que a primeira apresenta um menor número de sistemas de escorregamento para acomodar a deformação plástica.

Coury et al. (2019) [26] calcularam a temperatura T_0 para ligas Cr-Co-Ni, ou seja, a temperatura cuja energia livre de Gibbs é igual para as fases CFC e HCP (Em T_0 : $\Delta G^{\text{CFC}} = \Delta G^{\text{HCP}}$ ou $\Delta G^{\text{CFC} \rightarrow \text{HCP}} = 0$). Acima de T_0 a fase CFC é mais estável, abaixo de T_0 a fase HCP é mais estável e há uma força motriz para a transformação de CFC para HCP ($\Delta G^{\text{CFC} \rightarrow \text{HCP}}$). Porém, mesmo abaixo de T_0 , a fase HCP martensítica induzida por resfriamento começa a se formar apenas na temperatura M_s [37], quando a força motriz $\Delta G^{\text{CFC} \rightarrow \text{HCP}}$ excede também a energia de formação de duas interfaces CFC/HCP. Pelas estimativas de Coury et al. (2019) [26], a T_0 para a liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ é em torno de 400 °C. Durante a recristalização em alta temperatura, entre 900-1100 °C, a liga deve apresentar uma fase CFC estável. Mas após o resfriamento até a temperatura ambiente, menor que T_0 para $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$, a fase CFC torna-se metaestável e, se a força motriz $\Delta G^{\text{CFC} \rightarrow \text{HCP}}$ for negativa o suficiente, ocorre a formação de uma fase HCP martensítica induzida por resfriamento, o que pode ter ocorrido na liga deste trabalho. Durante o processo de deformação, essa força motriz também facilita a formação uma fase HCP martensítica induzida por deformação, levando a ocorrência de TRIP [26,37].

Contudo a formação de fase HCP martensítica induzida por resfriamento não foi observada na liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{55}\text{Ni}_5$ da literatura, cujo efeito TRIP é mais pronunciado que na liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ deste trabalho [26]. Levando em conta que ligas Cr-Co-Ni mais ricas em Cr e Co possuem menor EFE [26,29,30], o que facilita a formação de fase HCP [37,38], espera-se que a liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{55}\text{Ni}_5$ possua maior tendência de apresentar fase HCP martensítica induzida por resfriamento que a liga deste trabalho. Perante essas informações, num primeiro momento era esperado que a liga deste trabalho ($\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$), com composição intermediária entre as ligas quase equiatômicas e as ligas ricas em Cr e Co, também apresentasse estrutura monofásica CFC. Nesse sentido, existe a possibilidade de que a fase HCP identificada por DRX em amostras não deformadas (Figuras 4.3(a,c)) tenha sido induzida na superfície das

amostras por deformações locais durante o corte e/ou lixamento (para remoção da camada superficial de óxidos), ou ainda devido às tensões residuais decorrentes do resfriamento.

5.1.5 Fase HCP em Função do Tamanho de Grão

Li et al. (2017) [32], estudando a liga bifásica TRIP $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$, também avaliaram a relação entre o tamanho de grão CFC e a fração de fase HCP induzida por resfriamento. Conforme visto neste trabalho (Figura 4.4), Li et al. (2017) [32] observaram que a relação entre a fração de fase HCP e o tamanho do grão CFC parece não ser tão simples ou monotônica (Figura 4.3(d)), havendo diferentes contribuições ou mecanismos envolvidos. Uma primeira contribuição considera que a nucleação de fase HCP é favorecida por uma maior densidade de contornos de grão, o que ocorre para grãos menores [92], mas deve-se considerar que outras interfaces como falhas de empilhamento e maclas também podem atuar como sítios de nucleação [38]. Nesse sentido, grãos menores apresentariam maior fração de HCP, mas uma segunda contribuição considera que a pequena dimensão dos grãos limita o crescimento da fase HCP, devido ao mecanismo de bloqueio por contornos [47,92] e à maior tensão associada (*back-stress*) [37].

Além disso, em outras ligas a M_s diminuiu em amostras com menor tamanho de grão [37,46,47]. Quanto menor a M_s , menor é a fração de fase HCP transformada à temperatura ambiente. Essa fração provavelmente pode ser aumentada com tratamentos térmicos abaixo de 0 °C.

Até o momento, não há informações na literatura sobre a relevância de cada uma dessas contribuições para as ligas Cr-Co-Ni. Os resultados de DRX (Figura 4.3(d)) indicam que a fração da fase HCP é quase constante para a faixa de tamanho de grão estudada neste trabalho. Presume-se que a faixa de tamanho de grão é muito estreita para observar qualquer tendência, que conforme mencionado anteriormente para outras ligas se acentua em amostras com grãos mais refinados. Ou presume-se que as diferentes contribuições fornecem uma fração de HCP constante para uma ampla faixa de tamanhos de grão em ligas do sistema Cr-Co-Ni. Por outro lado, levando em conta a

hipótese de que a fase HCP em amostras recristalizadas foi induzida por deformações locais na superfície, é plausível que ocorra uma fração quase constante de fase HCP para os diferentes tamanhos de grão, conforme observado na Figuras 4.3(d).

Além disso, a liga deste trabalho sofre TRIP, caracterizado pela formação de fase HCP após a deformação, como pode ser observado na análise de DRX (Figura 4.3(b)). Em aços, a diminuição do tamanho do grão leva a um aumento na EFE [44], o que desfavorece a ocorrência de TRIP [29,36], favorecendo TWIP como mecanismo de deformação principal, e então apenas deslizamento de discordâncias para um EFE ainda maior. A partir das análises de DRX (Figura 4.3(d)), a fração de fase HCP em amostras deformadas é aproximadamente constante para a faixa de tamanho de grão estudada, embora haja uma ligeira flutuação, não há tendência evidente. A variação no tamanho do grão (entre 5 e 36 μm) provavelmente não gera mudança significativa na EFE a ponto de modificar drasticamente a ocorrência de TRIP na liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$.

5.2 Mecanismos de Deformação

Em metais CFC com baixa EFE, uma discordância perfeita $1/2\langle 110 \rangle\{111\}$ se dissocia em um par de discordâncias parciais de Shockley $1/6\langle 112 \rangle\{111\}$, de modo que a primeira discordância parcial altera o empilhamento do cristal e a segunda o repara, criando uma falha de empilhamento na região entre as parciais [40]. Nesse sentido, partindo da estrutura CFC (empilhamento ...ABCABC...): a passagem de um conjunto de discordâncias parciais em planos compactos $\{111\}$ consecutivos gera uma macla; enquanto a passagem de parciais a cada 2 planos $\{111\}$ gera fase HCP (empilhamento ...AB/AB/AB...) [27,33,38]; e a passagem de parciais a cada 3 planos $\{111\}$ gera fase 9R (empilhamento ...ABC/BCA/CAB...) [73,74]. Durante a deformação do material, esses mecanismos são responsáveis pela ocorrência de TWIP e TRIP.

A excelente combinação de resistência mecânica e ductilidade da liga equiatômica CrCoNi é atribuída principalmente a ocorrência de TWIP como

mecanismo de deformação predominante, levando a formação de maclas de espessura nanométrica durante a deformação [5,16,24,25]. Ainda que o TRIP contribua, ele só ocorre em estágios de deformação mais avançados e gera frações muito reduzidas de fase HCP na liga equiatômica CrCoNi [25,27,28]. É possível controlar os mecanismos de deformação predominantes ajustando a EFE [29,36]. Em ligas Cr-Co-Ni, a adição de Cr e Co diminui a EFE [29,30] e aumenta a temperatura T_0 [26], o que facilita a formação de fase HCP martensítica induzida por deformação (TRIP) [36,37]. De acordo com essa proposição, a liga deste trabalho rica em Cr e Co ($\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$) apresenta maior tendência de TRIP que a equiatômica CrCoNi, o que é confirmado pelo aumento considerável na fração de fase HCP observado na análise de DRX após a deformação (Figura 4.3(b)).

Apesar da ausência de evidências claras de TWIP na liga deste trabalho, dois fatores sugerem a possível ocorrência desse efeito juntamente com o TRIP. Primeiro, a proximidade composicional da liga deste trabalho com as ligas TWIP da região central do diagrama: CrCoNi [5,16,24,25] e $\text{Cr}_{45}\text{Co}_{27,5}\text{Ni}_{27,5}$ [19]. E segundo, a EFE média calculada para a liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ de 18-26 mJ/m^2 (ver Apêndice A), que está no intervalo onde o efeito TWIP deveria ser predominante [36]. Porém vale ressaltar que os valores de energia livre e energia de superfície utilizados nos cálculos da EFE podem apresentar imprecisões, e que os intervalos de EFE que indicam o mecanismo de deformação predominante foram estimados para aços [36] e não precisamente para ligas Cr-Co-Ni. Além disso, os valores de EFE calculados (18-26 mJ/m^2) correspondem a valores médios para esta liga, deve-se considerar que localmente a EFE pode variar bastante em função da composição química local [51–53]. No geral, entende-se que algumas regiões do material estarão mais propensas a apresentar TRIP, enquanto outras estarão mais propensas a apresentar TWIP.

Durante a deformação, tanto as maclas mecânicas (TWIP) quanto as lamelas HCP martensíticas (TRIP) atuam como barreiras extras para deslizamento de discordâncias (efeito de Hall-Petch dinâmico), aumentando a taxa de encruamento, o que melhora significativamente a plasticidade,

fornecendo ótimas combinações de resistência mecânica e ductilidade [5,16,26,29,31,32]. Além disso, a fase CFC é presumidamente a mais fácil de ser deformada, pois apresenta um maior número de sistemas de escorregamento para acomodar a deformação plástica. Baseado nisso, as interfaces CFC/HCP provavelmente são mais impenetráveis que os contornos de macla, o que proporciona maior taxa de encruamento para as ligas TRIP [33,34].

Pela análise das curvas de taxa de encruamento (Figura 4.8), é possível observar um primeiro estágio em que a taxa de encruamento cai bruscamente. O segundo estágio tem início entre 5 e 10% de deformação real, quando as curvas tendem a assumir um valor quase constante entre 2000 e 2500 MPa. É provável que essa mudança no comportamento da taxa de encruamento ocorre quando o mecanismo TRIP é ativado [26]. No segundo estágio, há uma queda pouco acentuada na taxa de encruamento ao longo do processo de deformação, culminando em um terceiro estágio onde a queda é abrupta, conforme mencionado antes, esta etapa provavelmente corresponde ao efeito de inclusões na nucleação de vazios para o processo final de falha do material. De modo geral, a liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ apresenta taxa de encruamento semelhante a outras LEMPs TRIP da literatura [26,29,33,34], exibindo taxas entre 2000 e 2700 MPa no segundo estágio. Mas diferentemente da liga deste trabalho, algumas ligas TRIP da literatura [26,33,34] apresentam um aumento na taxa de encruamento durante o segundo estágio. Essa diferença parece estar relacionada à maior fração de fase HCP transformada, bastante superior à observada neste trabalho (Figura 4.3(b)).

5.3 Propriedades Mecânicas e Estudo de Hall-Petch

As propriedades mecânicas da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ (Figura 4.7(a) e Tabela 4.2) são comparáveis ou até melhores, dependem da aplicação, que as da liga equiatômica CrCoNi, uma das ligas promissoras desenvolvidas recentemente [5,14–16,24,25].

A liga equiatômica CrCoNi está entre os materiais de maior tenacidade já reportados [5], e recentemente a liga $\text{Cr}_{45}\text{Co}_{27,5}\text{Ni}_{27,5}$ se mostrou ainda mais

tenaz [19]. A Figura 4.9 revela que as ligas deste trabalho ($\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$) apresentam tenacidade média comparável e algumas vezes superior à das ligas citadas anteriormente [5,19]. Materiais de alta tenacidade como ligas Cr-Co-Ni deste trabalho e da literatura são candidatos promissores para aplicações onde a segurança é uma questão principal [93], como na indústria aeroespacial, de transporte ou de geração de energia. Além do mais, ainda há muito a ser estudado sobre essas ligas, e há a possibilidade de que elas se enquadrem em diversas outras aplicações, onde suas propriedades sejam necessárias.

Coury et al. (2018) [19] mostraram que a componente de endurecimento por solução sólida de ligas Cr-Co-Ni pode ser melhorado ainda mais pela adição de Cr. Além disso, a liga deste trabalho apresenta maclas de recozimento, algumas de maior espessura observadas na análise de MEV-EBSD (Figura 4.4), outras de menor espessura observadas na análise de MET (Figura 4.5(b)), e mesmo na condição não deformada, há evidências de possíveis fases de morfologia fina, como a fase 9R e/ou a fase HCP martensítica. Todas essas estruturas representam interfaces adicionais, que atuam como obstáculos para o movimento das discordâncias, e em algum grau contribuem no endurecimento do material [31,32,73,89].

É pertinente citar que, neste estudo, foi produzido um lingote de maior escala com elementos de pureza comercial (99,7% puros ou mais), o que introduziu certo nível de inclusões (Figura 4.2), que por sua vez podem atuar como sítios preferenciais de nucleação para microvazios, reduzindo em algum grau a plasticidade [5,94]. Considerando o elevado desvio padrão observado na deformação de fratura (ϵ_f) (Figura 4.7(a) e Tabela 4.2) e na tenacidade (Figura 4.9), é muito provável que as inclusões (Figura 4.2) foram responsáveis pela fratura prematura de alguns CPs no ensaio de tração. Dessa maneira, os valores obtidos para deformação na fratura (ϵ_f) e, conseqüentemente, limite de resistência à tração (σ_{LRT}) e tenacidade, podem estar subestimados e não representar bem tais propriedades para uma liga de menor escala e/ou maior pureza. Outras propriedades como a tensão de escoamento parecem não ter sofrido impactos significativos devido à presença das inclusões.

Um teor de 0,5%at de Al foi adicionado como desoxidante para evitar a formação de inclusões de óxido grandes e angulares. Contudo, essa pequena adição deve ter um impacto desprezível na componente de endurecimento por solução sólida e na tensão de escoamento [68,69], de modo a não produzir desvios significativos no estudo de Hall-Petch da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$.

A inclinação de Hall-Petch (k) pode ser interpretada como a resistência oferecida pelos contornos de grão ao deslizamento de discordâncias. Um alto k indica que a dureza/resistência mecânica aumenta consideravelmente com a diminuição do tamanho do grão. Isso é muito relevante, uma vez que o refino de grãos é um importante mecanismo de endurecimento, que muitas vezes consegue aumentar tanto a resistência mecânica quanto a ductilidade, dentro do regime convencional de tamanhos de grão ($d > 25 \text{ nm}$) [31,32,57].

Pela Observação da Figura 4.10 e Tabela 4.4, o k em dureza da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ é bastante superior ao de LEMPs similares [61]. Além disso, como visto na Figura 4.7(b) e na Tabela 4.3, o k em tração da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ ($667 \text{ MPa}/\mu\text{m}^{-0,5}$) é relativamente alta, comparável ao da liga equiatômica CrCoNi , muito maior que o de aços inoxidáveis CFC comerciais ($395 \text{ MPa}/\mu\text{m}^{-0,5}$) [64] e de todos os metais CFC puros ($80\text{-}230 \text{ MPa}/\mu\text{m}^{-0,5}$) [58]. Isso significa que, para a liga estudada neste trabalho, o refino de grãos é um método bastante eficiente para melhorar a resistência mecânica, o que é essencial para diversas aplicações, como as estruturais. Conforme mostrado na Figura 4.7(a), a amostra nº1, aquela com o menor tamanho de grão deste trabalho ($4,7 \mu\text{m}$), exibe tensão de escoamento de 629 MPa e limite de resistência à tração de $1,07 \text{ GPa}$, mantendo uma alta ductilidade de 40%.

A tensão de atrito intrínseca da rede ou tensão de escoamento intrínseca (σ_0) pode ser interpretada como a tensão de escoamento de um material policristalino, pois ainda considera o efeito do agregado policristalino dado pela constante de Taylor, mas com tamanho de grão infinito, ou seja, sem o reforço proporcionado pelo refino de grão. Neste trabalho, o endurecimento por refino do grão está sendo avaliado e considera-se que não há contribuição de endurecimento por precipitação ou encruamento, de forma que o coeficiente σ_0 de Hall-Petch inclui as demais componentes de endurecimento:

- a) a resistência da rede cristalina substancialmente afetada pelo alto endurecimento por solução sólida das ligas Cr-Co-Ni ricas em Cr [17,19];
- b) e o endurecimento por interface (efeito microcompósito), fornecido pela presença de estruturas de morfologia fina, como maclas de recozimento, e possivelmente fase 9R [73,89] e fase HCP martensítica [31,32].

O σ_0 da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ (299 MPa) é consideravelmente alto, maior do que todas as ligas semelhantes mostradas na Figura 4.7(b) e na Tabela 4.3, incluindo os aços inoxidáveis CFC comerciais (205 MPa) [64], e muito maior do que o de todos os metais CFC puros (10-150 MPa) [58]. Conforme mostrado na Figura 4.10 e Tabela 4.4, a dureza intrínseca (H_0) da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ também é superior a de várias LEMPs similares, e comparável a da liga FeCoNiCrPd [61].

Moravcik et al. (2020) [75] observaram que o endurecimento por solução sólida intersticial de 0,5%at de N em uma matriz de CrCoNi fornece um σ_0 (254 MPa) maior que o da liga CrCoNi sem N (143-218 MPa) [15,22]. Neste trabalho, a análise química encontrou 0,5%at de N (Tabela 4.1), proveniente das matérias-primas de pureza comercial. Isso significa que pode haver algum N em solução sólida, porém uma fração do N pode estar na forma de inclusões (Figura 4.2), de modo a não contribuir significativamente no endurecimento.

Conforme mostrado na Figura 4.7(b), a liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ tem uma inclinação (k) muito semelhante à das ligas Cr-Co-Ni, o que significa que o endurecimento por refino de grão contribui da forma análoga na resistência mecânica. A combinação de um maior σ_0 e um k consistente permite que esta liga alcance valores de tensão de escoamento mais elevados que a maioria das ligas Cr-Co-Ni, para um mesmo tamanho de grão. Na prática, isso pode ser observado na maior resistência mecânica da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$, a qual ainda apresenta boa ductilidade, conforme mostrado na Figura 4.7(a).

Em suma, o comportamento mecânico promissor da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$, é resultado de uma combinação de fatores:

- a) elevada componente de endurecimento por solução sólida vista em ligas Cr-Co-Ni ricas em Cr [17,19];

- b) endurecimento por interface (efeito microcompósito), gerado pela presença de maclas de recozimento e possivelmente fase 9R [73,89] e fase HCP martensítica [31,32];
- c) eficiente aumento na resistência mecânica por refino de grão, evidenciado pela alta constante k de Hall-Petch desta liga;
- d) e elevado taxa de encruamento, proporcionada pela ocorrência de TRIP e possível TWIP, que introduzem ainda mais interfaces durante a deformação (efeito de Hall-Petch dinâmico), fornecendo ótimas combinações de resistência mecânica e ductilidade [5,16,26,29,31,32].

5.5 Comportamento em Desgaste

Os resultados do Subcapítulo 4.4 (Figura 4.12) indicam que, nas condições do ensaio, o mecanismo de desgaste dominante na liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ é o desgaste adesivo. Caracterizado por:

- a) deformação plástica substancial na pista de desgaste (Figura 4.12(a,b));
- b) formação de detritos metálicos, confirmados por inspeção visual e composicional por EDS (Figura 4.12(e));
- c) e transferência de material metálico para o contra-pino, visto em análise de imagem (Figura 4.12(f)) e EDS (Figura 4.12(g)).

Nenhuma evidência significativa de desgaste oxidativo ou abrasivo foi encontrada. No mecanismo de desgaste oxidativo, se a superfície do material mantiver sua integridade por um longo período sob deslizamento, a taxa de oxidação pode aumentar devido à elevada temperatura local. Na presença de elementos propensos a formar óxidos como o Cr, ocorre a formação e acúmulo de óxidos até a sua remoção, expondo a superfície nua que dá continuidade a esse processo. Porém, considerando a deformação plástica observada na superfície desgastada (Figura 4.12(a,b)), esta liga não manteve sua integridade superficial a ponto de fornecer suporte suficiente para o crescimento de um filme espesso de óxido, gerando predominantemente detritos metálicos. Assim, os mecanismos plásticos predominaram sobre os oxidativos, devido à baixa

dureza e fácil escoamento plástico, como no aço inoxidável 316L com alto Cr e baixo C [79].

Com relação ao mecanismo de desgaste abrasivo, a análise EDS identificou um pequeno teor de Al nos detritos de desgaste (Figura 4.12(e)), indicando um possível destacamento de partículas de alumina do contra-pino. No entanto, os detritos eram predominantemente constituídos por material metálico não oxidado, o pino de alumina não apresentava perda substancial de material (Figura 4.12(f)) e a superfície desgastada não estava significativamente riscada (Figura 4.12(b)). Considerando que os detritos não continham uma quantidade significativa de partículas duras do contra-pino de alumina e os cavacos metálicos da superfície não são muito mais duros do que a própria superfície, o mecanismo de desgaste abrasivo foi desprezível.

Na Figura 4.12(c), os detritos de aspecto empilhado indicados pelas setas podem ter se originado por altos níveis de deformação plástica, ou por um mecanismo em que detritos metálicos soltos aderem a outros detritos metálicos (soltos ou já aderidos ao contra-pino), até que uma sequência de detritos empilhados seja formada [79].

Pela análise do entorno da pista de desgaste (Figura 4.13) foi possível observar que a deformação se estende para longe da pista de desgaste (PD) no material de base (MB), devido às bandas de deslizamento indicadas por setas sólidas na Figura 4.13(a). Também é possível observar algumas características lineares no material de base, indicadas pelas setas pontilhadas na Figura 4.13(b), que parecem ser bandas de deslizamento, maclas de deformação e/ou agulhas de fase martensítica. Dado que ligas similares apresentam maclagem mecânica (relativa ao TWIP) [5,16,19,27], e a liga deste trabalho apresenta transformação de fase induzida por deformação (TRIP) (Figura 4.3). Dessa maneira, a deformação por deslizamento de discordâncias, TRIP e possivelmente TWIP nos arredores da pista de desgaste dissipa uma fração da energia que seria utilizada para deformar ou fraturar o material na pista de desgaste, diminuindo a perda de material em algum grau.

Altos níveis de deformação plástica na superfície desgastada são responsáveis por deformar as asperezas da superfície, aumentando a área real

de contato à medida que o ensaio prossegue. Geralmente, para materiais dúcteis, esse mecanismo causa maior aderência e, conseqüentemente, maior taxa de desgaste e maior coeficiente de atrito [95]. No entanto, o baixo coeficiente de atrito obtido (0,12) contrasta com essa ideia. A liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$, apesar de ser dúctil, apresenta boa resistência mecânica (Figura 4.7(a)) e alta taxa de encruamento (Figura 4.8). De fato, essa liga exibe uma alta componente de endurecimento por solução sólida, comum a outras ligas ricas em Cr do sistema Cr-Co-Ni [17,19], e reforço mecânico proporcionado por estruturas de morfologia fina [31,32,73,89], de modo a apresentar elevada σ_0 (Subcapítulo 5.3). Além disso, após o escoamento, essa liga tem alta capacidade de encruamento (Figura 4.8), proporcionada pela ocorrência de TRIP (Figura 4.3) e possivelmente TWIP [5,16,19,27] (Subcapítulo 5.2). O endurecimento gerado por essas características proporciona um fortalecimento local, limitando a deformação das asperezas e o crescimento da área real de contato, de forma a contribuir para o baixo coeficiente de atrito e as boas propriedades tribológicas [95,96].

Portanto, o baixo coeficiente de atrito e a boa resistência ao desgaste da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ podem estar relacionados ao alto σ_0 e ao fortalecimento local pós-escoamento, atribuído à ocorrência de TRIP e possível TWIP, tanto na superfície desgastada quanto no seu entorno, que conferem à liga alta capacidade de encruamento. A combinação dessas contribuições é responsável pelo interessante comportamento em desgaste observado.

6 CONCLUSÕES

Este trabalho estudou o equilíbrio de fases, o comportamento mecânico e em desgaste da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$. A partir dos resultados e da discussão presente neste trabalho, pôde-se concluir que:

- a) segundo os cálculos termodinâmicos (CALPHAD), a liga solidifica monofásica CFC e abaixo de certa temperatura (940-980 °C) há formação de fase sigma. Contudo, as observações experimentais revelam que em determinadas condições (solidificação ao ar ou recristalização a 900 °C/0,5 h com resfriamento em água) a formação de fase sigma pode ser totalmente suprimida por fatores cinéticos;
- b) na condição recristalizada, a liga é constituída por uma matriz CFC com maclas de recozimento, cuja espessura varia de dezenas de nanômetros até alguns micrometros. Há evidências que indicam a possível presença de segundas fases com morfologia fina, como a fase 9R e a fase HCP martensítica;
- c) a análise das amostras deformadas revela que a liga apresenta TRIP, caracterizado pela formação de fase HCP martensítica induzida por deformação;
- d) o tamanho de grão aumenta para maiores tempos ou temperaturas de recristalização. A fração de fase HCP não varia significativamente dentro da faixa de tamanhos de grão estudada (5 a 36 μm);
- e) a liga apresenta ótimas combinações de resistência mecânica e ductilidade, e elevada tenacidade, comparáveis à de ligas promissoras da literatura, como a CrCoNi e $\text{Cr}_{45}\text{Co}_{27,5}\text{Ni}_{27,5}$. A elevada capacidade de encruamento é atribuída à ocorrência de TRIP e possivelmente TWIP;
- f) a tensão de escoamento e a dureza aumentam para menores tamanhos de grão (entre 5 e 36 μm). A liga apresenta coeficientes de Hall-Petch ($k = 667 \text{ MPa}/\mu\text{m}^{-0,5}$ e $\sigma_0 = 299 \text{ MPa}$) de destaque dentre aços inoxidáveis comerciais e ligas similares;
- g) a liga apresentou, nas condições do ensaio, boa resistência ao desgaste ($1,8 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$), comparável a ligas semelhantes da literatura, e baixo coeficiente de atrito (0,12). O mecanismo de desgaste dominante

foi o desgaste adesivo, caracterizado por deformação plástica substancial, transferência de material metálico para o contra-pino de alumina e formação de detritos metálicos incapazes de arranhar severamente o material.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

A partir da experiência e dos conhecimentos adquiridos na realização deste trabalho, é possível listar algumas recomendações para futuros trabalhos, dentre elas:

- a) estudar a transformação martensítica induzida por resfriamento em mais detalhes, utilizando a técnica de DSC para obter a temperatura M_s , podendo correlacioná-la com o tamanho de grão. Também é interessante a realização de análises detalhadas de MET, na tentativa de obter mais informações sobre a morfologia e formação da fase martensítica, e sua contribuição nas propriedades da liga;
- b) obter amostras com um intervalo de tamanhos de grão maior, se possível, grãos submicrométricos até grãos com centenas de micrometros, para avaliar se há influência significativa do tamanho de grão na transformação martensítica (em ambas, induzida por resfriamento e por deformação);
- c) realizar ensaios de tração até a fratura e ensaios interrompidos, em seguida caracterizar as amostras deformadas, identificando os mecanismos de deformação atuantes, podendo correlacioná-los com o tamanho de grão e com as propriedades mecânicas;
- d) produzir ligas de alta pureza com adição controlada de elementos intersticiais (B, C, N), a fim de avaliar a influência desses elementos na EFE, equilíbrio de fases, mecanismos de deformação e propriedades mecânicas de ligas do sistema Cr-Co-Ni.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LU, K. The future of metals. **Science**, v. 328, n. 5976, p. 319–320, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1126/science.1185866>>.
- [2] DOWLING, N.E. **Mechanical Behavior of Materials: Engineering Methods for Deformation, Fracture, and Fatigue**. 4^a ed. The United States of America: Pearson, 2012.
- [3] CANTOR, B. et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 375, p. 213–218, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>>.
- [4] MIRACLE, D.B.; SENKOV, O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. **Acta Materialia**, v. 122, p. 448–511, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>>.
- [5] GLUDOVATZ, B. et al. Exceptional damage-tolerance of a medium-entropy alloy CrCoNi at cryogenic temperatures. **Nature Communications**, v. 7, p. 1–8, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/ncomms10602>>.
- [6] FENG, K. et al. Corrosion properties of laser cladded CrCoNi medium entropy alloy coating. **Surface and Coatings Technology**, v. 397, p. 126004, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126004>>.
- [7] MIAO, J. et al. Optimization of mechanical and tribological properties of FCC CrCoNi multi-principal element alloy with Mo addition. **Vacuum**, v. 149, p. 324–330, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.01.012>>.
- [8] PAN, S. et al. Sliding wear of CoCrNi medium-entropy alloy at elevated temperatures: Wear mechanism transition and subsurface microstructure evolution. **Wear**, v. 440–441, n. 203108, p. 1–13, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2019.203108>>.
- [9] YEH, J.W. et al. 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. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/adem.200300567>>.
- [10] ZHANG, Y. et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys. **Progress in Materials Science**, v. 61, p. 1–93, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001>>.
- [11] 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. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s40843-017-9195-8>>.

- [12] GEORGE, E.P.; RAABE, D.; RITCHIE, R.O. High-entropy alloys. **Nature Reviews Materials**, v. 4, n. 8, p. 515–534, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41578-019-0121-4>>.
- [13] GAO, M.C. et al. **High-entropy alloys: Fundamentals and applications**. 1^a ed. Springer, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-27013-5>>.
- [14] WU, Z. et al. 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. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2014.08.026>>.
- [15] YOSHIDA, S. et al. Friction stress and Hall-Petch relationship in CoCrNi equi-atomic medium entropy alloy processed by severe plastic deformation and subsequent annealing. **Scripta Materialia**, v. 134, p. 33–36, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.02.042>>.
- [16] LAPLANCHE, G. et al. Reasons for the superior mechanical properties of medium-entropy CrCoNi compared to high-entropy CrMnFeCoNi. **Acta Materialia**, v. 128, p. 292–303, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2017.02.036>>.
- [17] COURRY, F.G. et al. High-throughput solid solution strengthening characterization in high entropy alloys. **Acta Materialia**, v. 167, p. 1–11, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2019.01.029>>.
- [18] GLUDOVATZ, B. et al. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications. **Science**, v. 345, n. 6201, p. 1153–1158, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1126/science.1254581>>.
- [19] COURRY, F.G. et al. High Throughput Discovery and Design of Strong Multicomponent Metallic Solid Solutions. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 1–10, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41598-018-26830-6>>.
- [20] WOLF, W. et al. Formation and stability of complex metallic phases including quasicrystals explored through combinatorial methods. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 7136, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41598-019-43666-w>>.
- [21] GAO, M.C. et al. Design of Refractory High-Entropy Alloys. **Jom**, v. 67, n. 11, p. 2653–2669, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11837-015-1617-z>>.
- [22] LU, W. et al. Hall-petch relationship and heterogeneous strength of CrCoNi medium-entropy alloy. **Materials Chemistry and Physics**, v. 251, p. 123073, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123073>>.

- [23] HU, G.W. et al. Tailoring grain growth and solid solution strengthening of single-phase CrCoNi medium-entropy alloys by solute selection. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 54, p. 196–205, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmst.2020.02.073>>.
- [24] LIU, S.F. et al. Stacking fault energy of face-centered-cubic high entropy alloys. **Intermetallics**, v. 93, p. 269–273, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2017.10.004>>.
- [25] MIAO, J. et al. The evolution of the deformation substructure in a Ni-Co-Cr equiatomic solid solution alloy. **Acta Materialia**, v. 132, p. 35–48, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2017.04.033>>.
- [26] COURY, F.G. et al. 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. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.07.045>>.
- [27] NIU, C. et al. Magnetically-driven phase transformation strengthening in high entropy alloys. **Nature Communications**, v. 9, n. 1363, p. 1–9, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41467-018-03846-0>>.
- [28] SLONE, C.E. et al. Influence of deformation induced nanoscale twinning and FCC-HCP transformation on hardening and texture development in medium-entropy CrCoNi alloy. **Acta Materialia**, v. 158, p. 38–52, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2018.07.028>>.
- [29] WEI, D. et al. Novel Co-rich high performance twinning-induced plasticity (TWIP) and transformation-induced plasticity (TRIP) high-entropy alloys. **Scripta Materialia**, v. 165, p. 39–43, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.02.018>>.
- [30] YANG, Z. et al. Assessing the magnetic order dependent γ -surface of Cr-Co-Ni alloys. **Journal of Materials Science & Technology**, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmst.2020.10.078>>.
- [31] LI, Z. et al. Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength-ductility trade-off. **Nature**, v. 534, n. 7606, p. 227–230, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nature17981>>.
- [32] LI, Z. et al. A TRIP-assisted dual-phase high-entropy alloy: Grain size and phase fraction effects on deformation behavior. **Acta Materialia**, v. 131, p. 323–335, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2017.03.069>>.
- [33] WEI, D. et al. Development of strong and ductile metastable face-centered cubic single-phase high-entropy alloys. **Acta Materialia**, v. 181, p. 318–330, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2019.09.050>>.
- [34] WEI, D. et al. Novel Co-rich high entropy alloys with superior tensile

- properties. **Materials Research Letters**, v. 7, n. 2, p. 82–88, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/21663831.2018.1553803>>.
- [35] RÉMY, L.; PINEAU, A. Twinning and strain-induced f.c.c. \rightarrow h.c.p. transformation on the mechanical properties of CoNiCrMo alloys. **Materials Science and Engineering**, v. 28, p. 99–107, 1977. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0025-5416\(76\)90234-2](http://dx.doi.org/10.1016/0025-5416(76)90234-2)>.
- [36] DE COOMAN, B.C.; ESTRIN, Y.; KIM, S.K. Twinning-induced plasticity (TWIP) steels. **Acta Materialia**, v. 142, p. 283–362, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2017.06.046>>.
- [37] PISARIK, S.T.; VAN AKEN, D.C. Thermodynamic Driving Force of the $\gamma \rightarrow \epsilon$ Transformation and Resulting MS Temperature in High-Mn Steels. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 47, n. 3, p. 1009–1018, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11661-015-3265-x>>.
- [38] OLSON, G.B.; COHEN, M. A general mechanism of martensitic nucleation: Part I. General concepts and the FCC \rightarrow HCP transformation. **Metallurgical Transactions A**, v. 7A, p. 1897–1904, 1976. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF02659822>>.
- [39] CAHN, R.W.; HAASEN, P. **Physical Metallurgy**. 4^a ed. The Netherlands, Amsterdam: Elsevier Science B. V., 1996.
- [40] HULL, D.; BACON, D.J. **Introduction to Dislocations**. 4^a ed. Butterworth-Heinemann, 2001.
- [41] PORTER, D.A.; EASTERLING, K.E.; SHERIF, M. **Phase transformations in metals and alloys**. 3^a ed. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2009.
- [42] ZHANG, R. et al. Short-range order and its impact on the CrCoNi medium-entropy alloy. **Nature**, v. 581, p. 283–287, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41586-020-2275-z>>.
- [43] ADLER, P.H.; OLSON, G.B.; OWEN, W.S. Strain Hardening of Hadfield Manganese Steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 17, p. 1725–1737, 1986. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF02817271>>.
- [44] LEE, Y.; CHOI, C. Driving Force for $\gamma \rightarrow \epsilon$ Martensitic Transformation and SFE of austenite in Fe-Mn binary system. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 31A, p. 355–360, 2000. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11661-000-0271-3>>.
- [45] ALLAIN, S. et al. Correlations between the calculated stacking fault energy and the plasticity mechanisms in Fe-Mn-C alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 387–389, p. 158–162, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2004.01.059>>.

- [46] JUN, J.H.; CHOI, C.S. Variation of stacking fault energy with austenite grain size and its effect on the MS temperature of $\gamma \rightarrow \epsilon$ martensitic transformation in Fe-Mn alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 257, p. 353–356, 1998. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(98\)00994-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(98)00994-0)>.
- [47] TAKAKI, S.; NAKATSU, H.; TOKUNAGA, Y. Effects of austenite grain size on ϵ martensitic transformation in Fe-15mass%Mn alloy. **Materials Transactions, JIM**, v. 34, n. 6, p. 489–495, 1993. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2320/matertrans1989.34.489>>.
- [48] CARTER, C.B.; HOLMES, S.M. The stacking-fault energy of nickel. **Philosophical Magazine**, v. 35, n. 5, p. 1161–1171, 1977. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/14786437708232942>>.
- [49] KORNER, A.; KARNTHALER, H.P. Weak-beam study of glide dislocations in h.c.p. cobalt. **Philosophical Magazine A**, v. 48, n. 3, p. 469–477, 1983. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/01418618308234904>>.
- [50] LIU, S.F. et al. Transformation-reinforced high-entropy alloys with superior mechanical properties via tailoring stacking fault energy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 792, p. 444–455, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.035>>.
- [51] ZHANG, Y.H. et al. The origin of negative stacking fault energies and nano-twin formation in face-centered cubic high entropy alloys. **Scripta Materialia**, v. 130, p. 96–99, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.11.014>>.
- [52] DING, J. et al. Tunable stacking fault energies by tailoring local chemical order in CrCoNi medium-entropy alloys. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 115, n. 36, p. 8919–8924, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1073/pnas.1808660115>>.
- [53] IKEDA, Y. et al. Impact of chemical fluctuations on stacking fault energies of CrCoNi and CrMnFeCoNi high entropy alloys from first principles. **Entropy**, v. 20, n. 655, p. 1–20, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/e20090655>>.
- [54] ZHAO, S.; STOCKS, G.M.; ZHANG, Y. Stacking fault energies of face-centered cubic concentrated solid solution alloys. **Acta Materialia**, v. 134, p. 334–345, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2017.05.001>>.
- [55] YIN, B. et al. Yield strength and misfit volumes of NiCoCr and implications for short-range-order. **Nature Communications**, v. 11, n. 2507, p. 1–7, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41467-020-16083-1>>.
- [56] HUANG, S. et al. Twinning in metastable high-entropy alloys. **Nature**

- Communications**, v. 9, n. 1, p. 1–7, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41467-018-04780-x>>.
- [57] MEYERS, M.A.; MISHRA, A.; BENSON, D.J. Mechanical properties of nanocrystalline materials. **Progress in Materials Science**, v. 51, p. 427–556, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2005.08.003>>.
- [58] CORDERO, Z.C.; KNIGHT, B.E.; SCHUH, C.A. Six decades of the Hall–Petch effect – a survey of grain-size strengthening studies on pure metals. **International Materials Reviews**, v. 61, n. 8, p. 495–512, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/09506608.2016.1191808>>.
- [59] HALL, E.O. The deformation and ageing of mild steel: III discussion of results. **Proceedings of the Physical Society. Section B**, v. 64, p. 747–753, 1951. Disponível em: <<http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1088/0370-1301/64/9/303>>.
- [60] PETCH, J.N. The Cleavage Strength of Polycrystals. **Journal of the Iron and Steel Institute**, v. 174, p. 25–28, 1953.
- [61] HUANG, Y.C. et al. A study on the hall-petch relationship and grain growth kinetics in FCC-structured high/medium entropy alloys. **Entropy**, v. 21, n. 3, p. 297, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/e21030297>>.
- [62] WU, Z. et al. Recovery, recrystallization, grain growth and phase stability of a family of FCC-structured multi-component equiatomic solid solution alloys. **Intermetallics**, v. 46, p. 131–140, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2013.10.024>>.
- [63] OTTO, F. et al. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy. **Acta Materialia**, v. 61, p. 5743–5755, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2013.06.018>>.
- [64] SHAKHOVA, I. et al. Effect of large strain cold rolling and subsequent annealing on microstructure and mechanical properties of an austenitic stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 545, p. 176–186, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2012.02.101>>.
- [65] KATTNER, U.R. The Calphad Method and Its Role in Material and Process Development. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, v. 13, n. 1, p. 3–15, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4322/2176-1523.1059>>.
- [66] CACCIAMANI, G. An Introduction To the Calphad Method and the Compound Energy Formalism (CEF). **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, v. 13, n. 1, p. 16–24, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4322/2176-1523.1048>>.

- [67] GHENO, T. et al. Experimental study and thermodynamic modeling of the Al-Co-Cr-Ni system. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 16, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/1468-6996/16/5/055001>>.
- [68] HU, Q. et al. Effect of Al on microstructure and mechanical properties of cast CrCoNi medium-entropy alloy. **China Foundry**, v. 15, n. 4, p. 253–262, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s41230-018-8031-4>>.
- [69] LU, W. et al. Effects of Al addition on structural evolution and mechanical properties of the CrCoNi medium-entropy alloy. **Materials Chemistry and Physics**, v. 238, p. 121841, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121841>>.
- [70] ASTM E112-13. **Standard test methods for determining average grain size**. 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1520/E0112-13.1.4>>.
- [71] ASTM E8/E8M-16A. **Standard test methods for tension testing of metallic materials**. 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1520/E0008>>.
- [72] ASTM G133. **Standard Test Method for Linearly Reciprocating Ball-on-Flat Sliding Wear**. 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1520/G0133-05R16.2>>.
- [73] LI, J. et al. Probing deformation mechanisms of gradient nanostructured CrCoNi medium entropy alloy. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 57, p. 85–91, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmst.2020.03.064>>.
- [74] AMIN-AHMADI, B. et al. High resolution transmission electron microscopy characterization of fcc → 9R transformation in nanocrystalline palladium films due to hydriding. **Applied Physics Letters**, v. 102, n. 071911, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.4793512>>.
- [75] MORAVCIK, I. et al. Yield strength increase of a CoCrNi medium entropy alloy by interstitial nitrogen doping at maintained ductility. **Scripta Materialia**, v. 178, p. 391–397, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.12.007>>.
- [76] CHEN, M. et al. Wear behavior of Al_{0.6}CoCrFeNi high-entropy alloys: Effect of environments. **Journal of Materials Research**, v. 33, n. 19, p. 3310–3320, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2018.279>>.
- [77] WU, J.M. et al. Adhesive wear behavior of Al_xCoCrCuFeNi high-entropy alloys as a function of aluminum content. **Wear**, v. 261, n. 5–6, p. 513–519, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2005.12.008>>.

- [78] KUSY, R.P.; WHITLEY, J.Q.; PREWITT, M.J. Comparison of the frictional coefficients for selected archwire-bracket slot combinations in the dry and wet stat. **Angle Orthod**, v. 61, n. 4, p. 293–302, 1991. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1043/0003-3219\(1991\)061<0293:COTFCF>2.0.CO;2](http://dx.doi.org/10.1043/0003-3219(1991)061<0293:COTFCF>2.0.CO;2)>.
- [79] GUILMARD, Y.; DENAPE, J.; PETIT, J.A. Friction and wear thresholds of alumina-chromium steel pairs sliding at high speeds under dry and wet conditions. **Tribology International**, v. 26, n. 1, p. 29–39, 1993. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0301-679X\(93\)90036-Z](http://dx.doi.org/10.1016/0301-679X(93)90036-Z)>.
- [80] AYYAGARI, A. et al. Reciprocating sliding wear behavior of high entropy alloys in dry and marine environments. **Materials Chemistry and Physics**, v. 210, p. 162–169, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.07.031>>.
- [81] KIMINAMI, C.S.; DE CASTRO, W.B.; DE OLIVEIRA, M.F. **Introdução aos processos de fabricação de produtos metálicos**. Editora Blucher, 2013.
- [82] LAPLANCHE, G. et al. Oxidation Behavior of the CrMnFeCoNi High-Entropy Alloy. **Oxidation of Metals**, v. 85, n. 5, p. 629–645, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11085-016-9616-1>>.
- [83] LAPLANCHE, G. et al. Phase stability and kinetics of σ -phase precipitation in CrMnFeCoNi high-entropy alloys. **Acta Materialia**, v. 161, p. 338–351, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2018.09.040>>.
- [84] ABE, E. et al. High-resolution electron microscopy of twin interfaces in massively transformed γ -TiAl. **Philosophical Magazine A: Physics of Condensed Matter, Structure, Defects and Mechanical Properties**, v. 75, n. 4, p. 975–991, 1997. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/01418619708214005>>.
- [85] LIU, Y. et al. Structure characterization of special boundaries in Fe₄₇Mn₃₀Co₁₀Cr₁₀B₃ dual-phase high-entropy alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157642>>.
- [86] WU, W. et al. Mechanisms for nucleation and propagation of incoherent twins in a CoCrFeNiMo_{0.15} high-entropy alloy subject to cold rolling and annealing. **Intermetallics**, v. 96, p. 104–110, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2018.03.005>>.
- [87] SHA, X. et al. Modification of Eutectic Si in Al-Si-(Ba) Alloy by inducing a novel 9R structure in Twins. **Materials**, v. 11, n. 1151, p. 1–8, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/ma11071151>>.
- [88] LU, W. et al. Interfacial nanophases stabilize nanotwins in high-entropy alloys. **Acta Materialia**, v. 185, p. 218–232, 2020. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2019.12.010>>.

- [89] LI, Q. et al. High-Strength Nanotwinned Al Alloys with 9R Phase. **Advanced Materials**, v. 30, n. 1704629, p. 1–9, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/adma.201704629>>.
- [90] WANG, W. et al. An experimental and theoretical study of duplex fcc+hcp cobalt based entropic alloys. **Acta Materialia**, v. 176, p. 11–18, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2019.06.041>>.
- [91] ZHANG, F. et al. Polymorphism in a high-entropy alloy. **Nature Communications**, v. 8, p. 1–7, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/ncomms15687>>.
- [92] GUIMARÃES, J.R.C.; RIOS, P.R. Martensite start temperature and the austenite grain-size. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 4, p. 1074–1077, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10853-009-4044-0>>.
- [93] RITCHIE, R.O. The conflicts between strength and toughness. **Nature Materials**, v. 10, p. 817–822, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nmat3115>>.
- [94] ZADDACH, A.J.; SCATTERGOOD, R.O.; KOCH, C.C. Tensile properties of low-stacking fault energy high-entropy alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 636, p. 373–378, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2015.03.109>>.
- [95] HUTCHINGS, I.; SHIPWAY, P. **Tribology: Friction and wear of engineering materials: Second Edition**. 2^a ed. Elsevier Ltd, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100910-9.00001-5>>.
- [96] CHEN, Y. et al. Effects of sigma phase and carbide on the wear behavior of CoCrMo alloys in Hanks' solution. **Wear**, v. 310, n. 1–2, p. 51–62, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2013.12.010>>.

APÊNDICE A

O Apêndice A apresenta a metodologia do cálculo da EFE para a liga utilizada neste trabalho, a liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ com adição de 0,5%at de Al, segundo o modelo de Adler, Olson e Owen (1986) [43], detalhado no Subcapítulo 2.3.

A energia de interface entre as fases CFC e HCP ($\sigma^{\text{CFC/HCP}}$) contribui significativamente na EFE, contudo é um parâmetro de difícil obtenção e, até então, não foi possível encontrá-lo na literatura para a liga deste trabalho. Portanto, a melhor aproximação foi utilizar este mesmo modelo para isolar a energia de interface de uma liga semelhante: a liga equiatômica CrCoNi, cuja EFE e os demais parâmetros são conhecidos.

Segundo Laplanche et al. (2017) [16], a liga equiatômica CrCoNi tem parâmetro de rede (a) igual a 3,567 Å, e EFE (γ) igual a 22 mJ/m² para um tamanho de grão (d) de 16 µm. Além disso, utilizando cálculos termodinâmicos (método CALPHAD, base de dados TCHEA3) estima-se que a diferença de energia livre entre as fases CFC e HCP ($\Delta G^{\text{CFC} \rightarrow \text{HCP}}$) na temperatura ambiente é de 132,89 J/mol. Dessa maneira, utilizando as Equações 2.2 a 2.4, é possível obter um valor de energia de interface CFC/HCP ($\sigma^{\text{CFC/HCP}}$) igual a 4,83 mJ/m² para a liga equiatômica CrCoNi. Este valor é comparável ao obtido por Huang et al. (2018) [56] de 4 a 9 mJ/m². Além disso, a energia de interface CFC/HCP pode ser considerada independente da temperatura [38].

Assim, é possível estimar a EFE para a liga deste trabalho. Os valores utilizados para o cálculo da EFE estão organizados na Tabela A.1.

Tabela A.1 – Parâmetros utilizados no cálculo da EFE da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ (+ 0,5%at de Al) segundo o modelo de Adler, Olson e Owen (1986) [43].

Parâmetro	Valor	Referência
Diferença de energia livre entre as fases CFC e HCP ($\Delta G^{\text{CFC} \rightarrow \text{HCP}}$)	134,55 J/mol	Método CALPHAD, base de dados TCHEA3
Parâmetro de rede (a)	3,5752 Å	Experimental (DRX)
Energia de interface CFC/HCP ($\sigma^{\text{CFC/HCP}}$)	4,83 mJ/m ²	Calculado para a liga CrCoNi [16]

Desconsiderando a componente do tamanho de grão, segundo as Equações 2.2 e 2.3, a EFE resulta em 17,7 mJ/m². Também foi observado que a contribuição do Al (0,5%at) tem impacto insignificante na EFE, de apenas 0,1 mJ/m².

A Tabela A.2 apresenta a componente do tamanho de grão, segundo a Equação 2.4, e a EFE da liga Cr₄₀Co₄₀Ni₂₀ (+ 0,5%at de Al) para diferentes tamanhos de grão.

Tabela A.2 – Componente de excesso (devido ao tamanho de grão) e EFE da liga Cr₄₀Co₄₀Ni₂₀ (+ 0,5%at de Al) para diferentes tamanhos de grão.

TG, d [μm]	Componente de excesso relativa ao tamanho de grão, ΔG _{ex} [mJ/m ²]	EFE, γ [mJ/m ²]
60	0,4	18,1
50	0,7	18,4
40	1,2	18,9
30	2,0	19,7
20	3,5	21,2
16	4,3	22,0
10	6,0	23,7
5	7,8	25,5
1	9,7	27,4

Conforme observado na Tabela A.2, a EFE calculada para a liga Cr₄₀Co₄₀Ni₂₀ (+ 0,5%at de Al) está próxima da EFE da liga equiatômica ternária CrCoNi (22 ± 4 mJ/m²) obtida experimentalmente por Laplanche et al. (2017) [16]. Vale ressaltar que os valores de EFE apresentam erros bastante elevados. Além disso, de acordo com os valores descritos por De Cooman, Estrin e Kim (2018) [36], a liga deste trabalho se encontra no intervalo onde a maclagem mecânica (TWIP) é predominante, mas também está próxima do limite em que a transformação de fase induzida por deformação (TRIP) se torna ativa (<15 mJ/m²).

APÊNDICE B

Um lingote preliminar de ~3 kg (2 x 4 x 44 cm) da liga Cr₄₀Co₄₀Ni₂₀ foi produzido com matérias-primas de pureza comercial, por fundição convencional ao ar em um forno de indução. O metal líquido foi vertido a uma temperatura de aproximadamente 1600 °C em um molde de grafite recoberto com zirconita.

Uma porção do lingote preliminar foi homogeneizada por 6 horas a 1200 °C, resfriada em água, e laminada a frio na temperatura ambiente até a espessura final de 2,1 mm (~45% de redução a frio). O material foi recristalizado em três diferentes condições (900, 1000 e 1100°C por 2h) e resfriado em água, a fim de obter amostras com diferentes tamanhos de grãos.

Conforme mostrado na Figura B.1, a análise de DRX das amostras homogeneizada e recristalizadas revela predominância da fase CFC e uma fração de fase HCP. Nas amostras recristalizadas os picos HCP são pouco intensos e alargados, mas são facilmente vistos em uma análise mais detalhada.

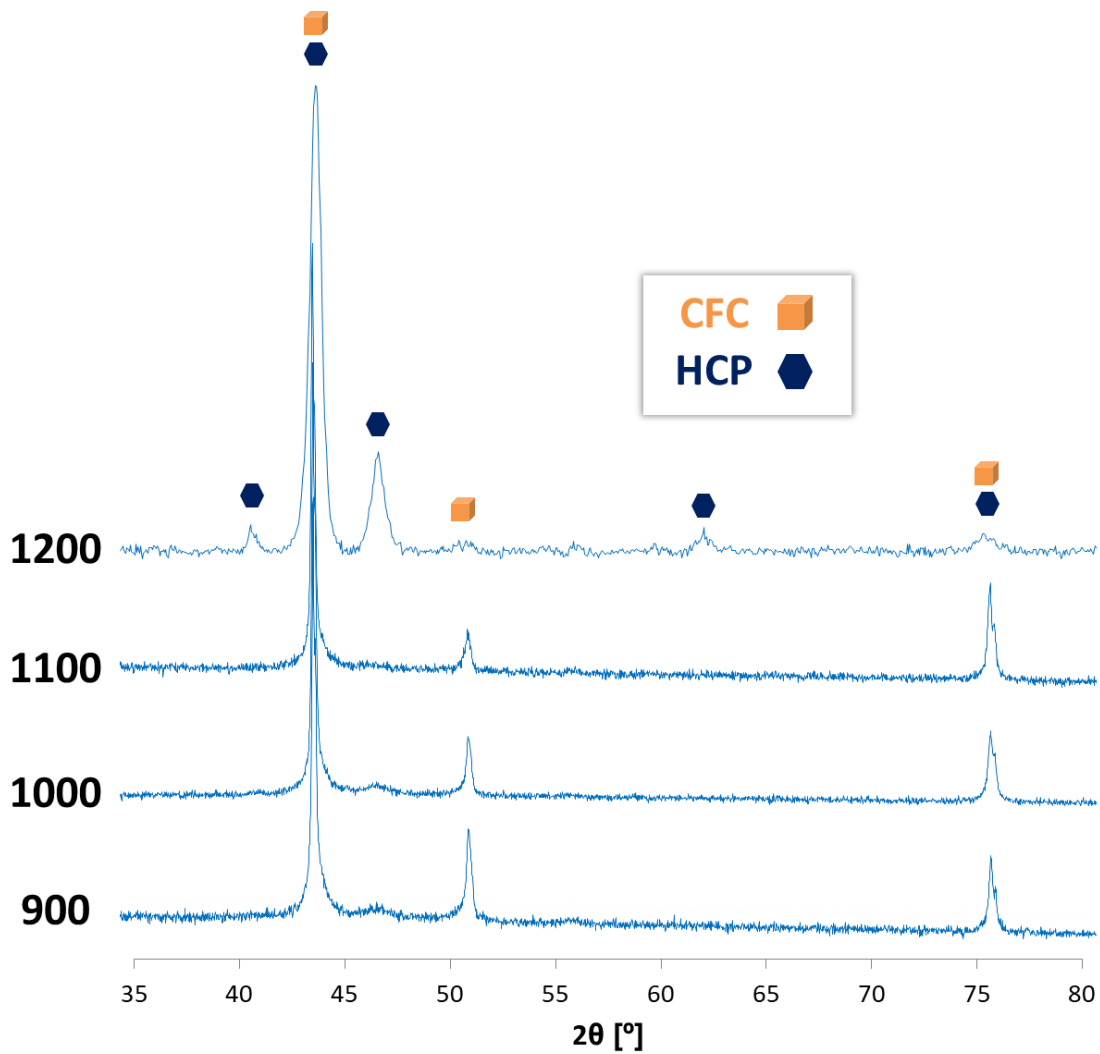


Figura B.1 – Resultados da análise de DRX das amostras de $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$: homogeneizada a 1200 °C/6 h e recristalizadas em três diferentes condições (900, 1000 e 1100 °C/2 h).

A análise por MO (Figura B.2(a)) revelou uma quantidade considerável de inclusões relativamente grandes e angulares, tanto nas amostras na condição BF quanto na condição recristalizada. Posteriormente, uma análise qualitativa de EDS no MEV (Figura B.2(b)) confirmou que tais partículas são óxidos de cromo.

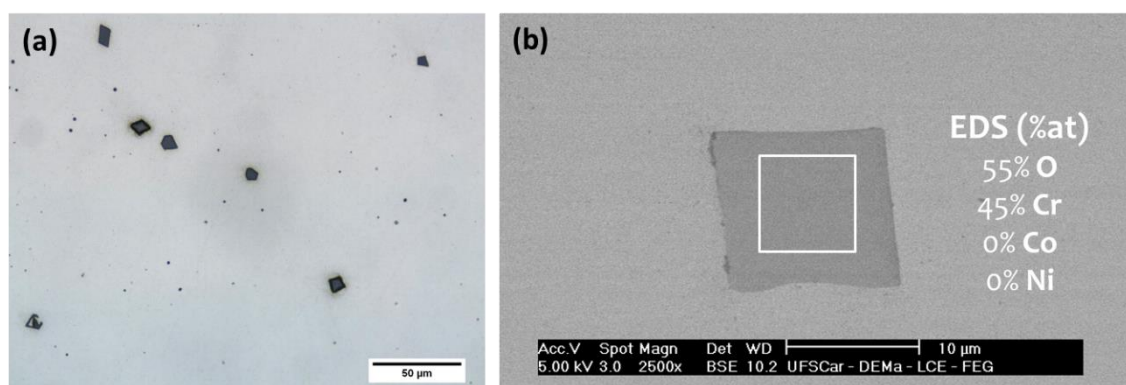


Figura B.2 – Imagens de MO (a) e MEV-BSE (b) sem ataque químico, exemplificando as inclusões angulares, confirmadas como óxidos de cromo por análise qualitativa de EDS.

Conforme mostrado na Tabela B.1, mediu-se o tamanho de grão e a microdureza Vickers das amostras recristalizadas. O gráfico de Hall-Petch para dureza (Figura 4.9) e a sua discussão estão apresentados ao longo da dissertação.

Tabela B.1 – Tamanho de grão (d) e microdureza Vickers (H) para as amostras recristalizadas em três diferentes temperaturas (900, 1000 e 1100°C) por 2 horas.

Temperatura de recristalização, T_{recr} [°C]	Tamanho de grão, d [μm]	$d^{-0,5}$ [μm ^{-0,5}]	Microdureza Vickers, H [HV]
900	14,7 ± 1,4	0,261	276,5 ± 8,8
1000	36,3 ± 1,9	0,166	246,5 ± 7,8
1100	64,2 ± 3,5	0,125	227,2 ± 9,1

Para prosseguir com o estudo, optou-se por aperfeiçoar o processo de fabricação, a fim de obter um lingote mais viável, o qual foi descrito ao longo da dissertação. Basicamente, o novo lingote teve suas matérias-primas decapadas com ácido nítrico puro, utilizou-se um forno de indução a vácuo (VIM), e uma pequena quantidade de Al (0,5 %at) foi adicionada como desoxidante, com o intuito de evitar a formação de grandes inclusões de óxido no interior do material.

Conforme mostrado na Figura B.3, o novo lingote na condição BF (a partir de um resfriamento não forçado ao ar) também é constituído por fase CFC e HCP. As análises de DRX e MEV-EDS não encontraram evidências de fase sigma.

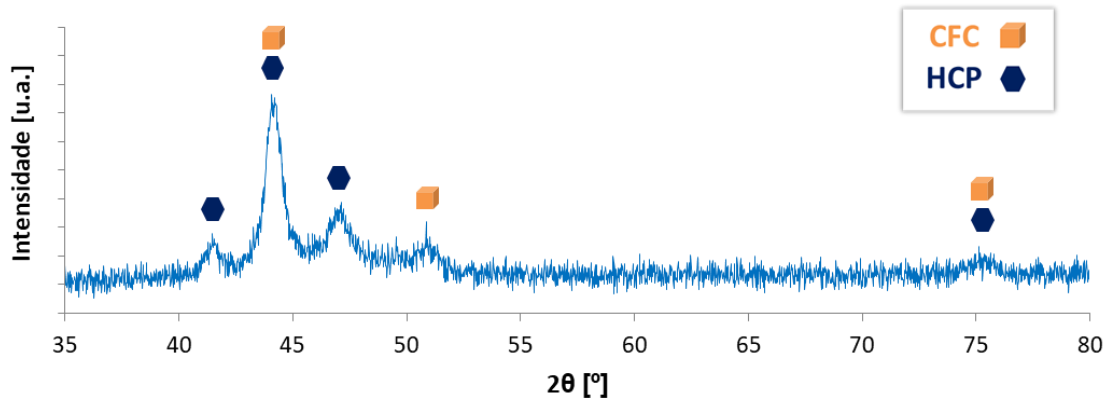


Figura B.3 – Resultados da análise de DRX do lingote de $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ na condição BF a partir de um resfriamento não forçado ao ar. Presença das fases CFC e HCP, não há evidências de formação de fase sigma.